

# Físico-química II

Equilíbrio entre fases,  
soluções líquidas  
e eletroquímica

Luiz Pilla

Segunda Edição  
Revisada e Atualizada  
por José Schifino

# Físico-química II



UNIVERSIDADE  
FEDERAL DO RIO  
GRANDE DO SUL

---

Reitor

**Rui Vicente Oppermann**

Vice-Reitora e Pró-Reitora  
de Coordenação Acadêmica

**Jane Fraga Tutikian**

---

EDITORA DA UFRGS

Diretor

**Alex Niche Teixeira**

Conselho Editorial

**Álvaro R. C. Merlo**

**Augusto Jaeger Junior**

**Enio Passiani**

**José Rivair Macedo**

**Lia Levy**

**Márcia Ivana de Lima e Silva**

**Naira Maria Balzaretto**

**Paulo César Ribeiro Gomes**

**Rafael Brunhara**

**Tania D. M. Salgado**

**Alex Niche Teixeira**, presidente

# Físico-química II

Equilíbrio entre fases, soluções  
líquidas e eletroquímica

Luiz Pilla

Segunda Edição  
Revista e Atualizada  
por José Schifino

© de Luiz Pilla  
1ª edição: Livros Técnicos e Científicos, 1980  
2ª edição: Editora da UFRGS, 2010

Direitos reservados desta edição:  
Universidade Federal do Rio Grande do Sul

*Capa:* Carla Luzzatto  
*Edição eletrônica:* Carlos Batanoli Hallberg  
Tales Gubes Vaz

*Revisão:* Gabriela Carvalho Pinto  
*Revisão final:* José Schifino  
*Problemas propostos:* Tania Denise Miskinis Salgado

**Luiz Pilla** foi professor titular do Departamento de Físico-Química e professor emérito da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS).

**José Schifino** é professor titular do Departamento de Físico-Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Ph.D. em Físico-Química pela Universidade de Cambridge — UK.



---

P641f Pilla, Luiz

Físico-química II: equilíbrio entre fases, soluções líquidas e eletroquímica / Luiz Pilla . — 2. ed. revista e atualizada por José Schifino. — Porto Alegre: Editora da UFRGS, 2010.

468 p.: il. ; 16x23cm

(Série Graduação)

Reimpressão em 2019.

Prefácio à primeira edição de Luiz Pilla.

Prefácio à segunda edição de José Schifino.

Inclui referências.

Inclui apêndice e índice.

1. Físico-química. 2. Equilíbrio entre fases. 3. Transformações polimórficas. 4. Soluções não-eletrolíticas — Termodinâmica. 5. Soluções não-eletrolíticas — Propriedades coligativas. 6. Eletrólise — Migração iônica. 7. Condutividade eletrolítica. 8. Equilíbrio iônico. 9. Células galvânicas. 10. Descarga de íons. I. Schifino, José. II. Título.

CDU 541.1

---

CIP-Brasil. Dados Internacionais de Catalogação na Publicação.  
(Jaqueline Trombin — Bibliotecária responsável CRB10/979)

ISBN 978-85-386-0084-8

# Prefácio à segunda edição

Mais de vinte e cinco anos se passaram desde o surgimento da primeira edição desta obra. Durante esse tempo, toda uma geração se beneficiou dos conhecimentos de Físico-Química nela apresentados de forma clara e sistemática. Apesar de se encontrarem esgotados há bastante tempo, os dois volumes que compõem a obra de Físico-Química escrita pelo professor Luiz Pilla continuam sendo utilizados como livro-texto em diversos cursos de Físico-Química.

A procura da obra pode ser constatada facilmente na Biblioteca do Instituto de Química da UFRGS, onde os exemplares ainda disponíveis são disputados por um grande número de estudantes. Tal fato nos levou a pensar numa segunda edição desta importante obra. A Físico-Química é uma ciência básica utilizada por profissionais que atuam na área da Química como ferramenta para o entendimento dos fenômenos da natureza. Sendo a Físico-Química uma ciência básica, seus conceitos fundamentais permanecem inalterados com o transcorrer do tempo. Apesar disso, modificações se fazem necessárias, pois uma obra envelhece ao longo de vinte e cinco anos e necessita de uma roupagem nova, incluindo uma atualização da nomenclatura e da linguagem, para que possa continuar servindo como um texto básico.

Dentro dessa linha de pensamento, a obra original sofreu modificações em alguns aspectos, mas o espírito original que tanto sucesso trouxe à primeira edição foi mantido. Nesta segunda edição, o Sistema Internacional de Unidades (SI), hoje oficial no Brasil, foi utilizado em substituição ao antigo sistema CGS empregado na edição anterior. Problemas, propostos pela professora Tania Salgado, foram adicionados ao final dos capítulos como um complemento indispensável à teoria apresentada. Alguns trechos foram inteiramente reescritos utilizando uma nomenclatura mais contemporânea e deixando de lado o antigo conceito de equivalente, hoje em desuso.

Por questões editoriais, a obra foi reestruturada de modo a ser constituída por volumes independentes dedicados à Físico-Química em nível de graduação. O segundo volume corresponde ao segundo semestre de um curso básico de Físico-Química no qual são abordados o equilíbrio entre fases, as soluções líquidas e a eletroquímica. Os conceitos fundamentais de termodinâmica, tratados no primeiro volume dessa série, são utilizados extensivamente. As figuras que acompanham o texto foram inteiramente redesenhadas com o auxílio dos recursos computacionais hoje existentes.

Espera-se que o trabalho realizado possa ser de utilidade para professores e estudantes de Química e ciências afins.

Porto Alegre, janeiro de 2005

José Schifino



# Prefácio à primeira edição

Não é preciso muito esforço para justificar a publicação deste livro. Num país como o nosso, em laborioso processo de desenvolvimento, será sempre válida qualquer tentativa honesta de enriquecer nossa bibliografia científica com obras que representam o fruto de experiências didáticas originais.

No caso concreto, dispõem os nossos estudantes de dois textos importantes de Físico-Química, em língua nacional: são as traduções bem elaboradas das obras de Castellan e de Moore, ambos autores norte-americanos. Todavia, este fato não desmerece nossa tentativa de oferecer uma opção que nos parece mais adequada ao nosso meio e às nossas peculiares exigências.

Professores e alunos estão bem conscientes das dificuldades inerentes ao estudo da Físico-Química. Tais obstáculos decorrem da natureza interdisciplinar desta ciência e da vastidão do seu campo. Entretanto, não há como menosprezar sua importância na formação básica dos que pretendem galgar estudos superiores de Química, Engenharia Química, Metalurgia e outras tantas carreiras da área biológica.

O trabalho que hoje vem a lume foi estruturado, em linhas gerais, segundo o curso ministrado no Departamento de Físico-Química do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Os dois volumes, agora publicados, correspondem a dois semestres de estudo e cobrem o tratamento dos sistemas materiais do ponto de vista macroscópico ou termodinâmico. Se for animador o resultado desta iniciativa, mais um ou dois volumes serão dedicados à descrição microscópica ou atomística dos sistemas materiais. Como se vê, não aderimos ao método seguido por alguns autores de integrar, num mesmo texto, os dois aspectos da realidade físico-química porque entendemos que esta prática agrava as dificuldades de aprendizagem.

Embora reconhecendo que a resolução de problemas é parte integrante e indispensável de um curso de Físico-Química, entendemos que esta lacuna pode ser preenchida pelo professor, servindo-se da ampla escolha oferecida pelas obras indicadas na Bibliografia. Nossa maior preocupação foi com os conceitos e com os princípios, procurando estruturar o pensamento físico-químico com a máxima clareza e precisão.

Ao menos por enquanto, não nos pareceu prudente aderir inteiramente ao sistema internacional de unidades (SI). Em particular, cremos que muito tempo passará até que os químicos se habituem a dispensar a caloria como unidade de energia, especialmente quando se trata de medir efeitos térmicos.

Infelizmente não houve tempo de submeter esta obra ao parecer de colegas e estudiosos. Somos, por isso, o único responsável pelos seus erros e defeitos, que esperamos ver expurgados numa nova edição se a crítica nos favorecer com sua prestimosa e indispensável colaboração.

Porto Alegre, outubro de 1979

Luiz Pilla



# Sumário

## Equilíbrio entre fases em sistemas de um componente

### Capítulo 1

#### **Equilíbrio líquido-vapor**

1.1 – Equilíbrio líquido-vapor / 15 • 1.2 – Pressão de vapor e temperatura / 16 • 1.3 – Pressão de vapor e pressão total / 19 • 1.4 – Entalpia de vaporização / 21 • 1.5 – Entropia e energia de Gibbs de vaporização / 22 • 1.6 – Regra de Trouton / 23 • 1.7 – Determinação experimental da pressão de vapor / 24 • 1.8 – Equação de Clapeyron / 28 • 1.9 – Equação de Clapeyron-Clausius / 29 • 1.10 – Integração da equação de Clapeyron-Clausius. Fórmula da pressão de vapor / 29 • 1.11 – Comparação de líquidos normais / 31 • 1.12 – Temperatura de ebulição e temperatura crítica / 33 • 1.13 – Temperatura de ebulição e pressão externa / 33 • 1.14 – Problemas propostos / 34

### Capítulo 2

#### **Ponto triplo. Equilíbrio sólido-vapor e sólido-líquido**

2.1 – Ponto triplo. Diagrama das fases da água / 39 • 2.2 – Equilíbrio sólido-vapor / 41 • 2.3 – Entalpia de sublimação / 42 • 2.4 – Pressão de sublimação e temperatura / 42 • 2.5 – Equilíbrio sólido-líquido / 43 • 2.6 – Entalpia de fusão / 45 • 2.7 – Entropia e energia livre de fusão / 46 • 2.8 – Pressão externa e temperatura de fusão / 46 • 2.9 – Superfusão / 47 • 2.10 – Problemas propostos / 47

### Capítulo 3

#### **Transformações polimórficas**

3.1 – Polimorfia / 51 • 3.2 – Enantiotropia / 51 • 3.3 – Temperatura de transição e entalpia de transição / 54 • 3.4 – Pressão e temperatura de transição / 55 • 3.5 – Determinação do ponto de transição / 55 • 3.6 – Monotropia / 57 • 3.7 – Problemas propostos / 58

## Soluções líquidas

### Capítulo 4

#### **Termodinâmica das soluções não-eletrolíticas**

4.1 – Solução / 63 • 4.2 – Composição de uma solução / 63 • 4.3 – Soluções ideais. Lei de Raoult / 65 • 4.4 – Solução líquida ideal em equilíbrio com o vapor / 66 • 4.5 – Potencial químico de um componente de uma solução ideal / 67 • 4.6 – Grandezas de mistura / 67 • 4.7 – Grandezas de mistura numa solução ideal / 69 • 4.8 – Equação de Duhem-Margules / 71 • 4.9 – Validade da Lei de Raoult para ambos os componentes de uma solução ideal / 71 • 4.10 – Equilíbrio líquido-vapor numa solução binária ideal, de composição variável, a temperatura constante / 72 • 4.11 – Influência da temperatura sobre o equilíbrio líquido-vapor / 76 • 4.12 – Influência da temperatura sobre o equilíbrio líquido-sólido / 77 • 4.13 – Soluções reais / 78 • 4.14 – Potencial químico de um componente de uma solução real / 80 • 4.15 – Grandezas de excesso / 81 • 4.16 – Equilíbrio líquido-vapor numa solução binária real, de composição variável, a temperatura constante / 83 • 4.17 – Soluções diluídas. Lei de Henry / 87 • 4.18 – Equação de Margules / 89 • 4.19 – Potencial químico de um componente de uma solução diluída / 90 • 4.20 – Problemas propostos / 92

### Capítulo 5

#### **Propriedades coligativas das soluções não-eletrolíticas**

5.1 – Generalidades / 97 • 5.2 – Abaixamento da pressão de vapor / 97 • 5.3 – Determinação da massa molar de solutos por tonometria / 99 • 5.4 – Deslocamento dos pontos fixos do solvente / 99 • 5.5 – Elevação do ponto de ebulição / 102 • 5.6 – Determinação da massa molar de solutos pela ebuliometria / 104 • 5.7 – Abaixamento do ponto de congelação / 105 • 5.8 – Determinação da massa molar de solutos por criometria / 107 • 5.9 – A

pressão osmótica / 108 • 5.10 – Medida da pressão osmótica / 109 • 5.11 – A causa da semipermeabilidade / 111 • 5.12 – Analogia entre as soluções diluídas e os gases ideais. Equação de van't Hoff / 113 • 5.13 – As teorias da pressão osmótica / 114 • 5.14 – Interpretação termodinâmica da pressão osmótica. Relações entre as propriedades coligativas / 116 • 5.15 – Determinação de massas molares / 120 • 5.16 – Coeficiente osmótico / 120 • 5.17 – Problemas propostos / 121

## Capítulo 6

### **Soluções eletrolíticas**

6.1 – Soluções eletrolíticas / 127 • 6.2 – A condução eletrolítica / 127 • 6.3 – As propriedades coligativas das soluções eletrolíticas / 128 • 6.4 – A teoria da dissociação eletrolítica / 130 • 6.5 – Eletrólitos fortes e eletrólitos fracos / 133 • 6.6 – Insuficiência da teoria de Arrhenius / 134 • 6.7 – A interação solvente-soluto na gênese das soluções eletrolíticas / 136 • 6.8 – Os eletrólitos fortes / 139 • 6.9 – A teoria da atração interiônica / 141 • 6.10 – Atividade iônica média de um eletrólito / 143 • 6.11 – Determinação experimental dos coeficientes de atividade iônica média de eletrólitos / 145 • 6.12 – A teoria de Debye-Hückel e o coeficiente de atividade iônica / 149 • 6.13 – Equação de Debye-Hückel para soluções mais concentradas / 157 • 6.14 – Problemas propostos / 159

## Equilíbrios entre fases em sistemas de vários componentes

## Capítulo 7

### **Equilíbrio das soluções líquido-gás com o gás**

7.1 – Introdução / 165 • 7.2 – Influência da pressão. Lei de Raoult e Lei de Henry / 166 • 7.3 – Influência da temperatura / 169 • 7.4 – Desvios da Lei de Henry / 171 • 7.5 – Solubilidade de misturas gasosas / 171 • 7.6 – Solubilidade de gases em soluções eletrolíticas / 172 • 7.7 – Problemas propostos / 173

## Capítulo 8

### **Equilíbrios líquido-vapor em sistemas binários**

8.1 – Generalidades / 177 • 8.2 – Propriedades gerais dos diagramas de fase / 177 • 8.3 – Classificação dos equilíbrios líquido-vapor / 183 • 8.4 – Volatilidade relativa / 184 • 8.5 – Destilação isobárica: 1º caso / 185 • 8.6 – Destilação isobárica: 2º caso / 190 • 8.7 – Destilação isobárica: 3º caso / 192 • 8.8 – Líquidos parcialmente miscíveis / 193 • 8.9 – Soluções líquidas conjugadas / 195 • 8.10 – Equilíbrio líquido-vapor, a temperatura constante e a pressão constante, de líquidos parcialmente miscíveis / 199 • 8.11 – Equilíbrios líquido-vapor, a temperatura constante e a pressão constante de líquidos imiscíveis / 201 • 8.12 – Lei da Distribuição / 204 • 8.13 – Associação e dissociação do soluto / 206 • 8.14 – Extração do soluto por meio de um segundo solvente / 207 • 8.15 – Problemas propostos / 208

## Capítulo 9

### **Equilíbrios líquido-sólido em sistemas binários**

9.1 – Os sistemas condensados e a regra das fases / 221 • 9.2 – Soluções sólidas / 223 • 9.3 – Curvas de solidificação / 224 • 9.4 – Curvas de solubilidade / 225 • 9.5 – Análise térmica / 226 • 9.6 – Transformações monovariantes e invariantes / 228 • 9.7 – Classificação dos equilíbrios líquido-sólido em sistemas binários / 228 • 9.8 – Os dois componentes são imiscíveis no estado sólido. Formação de eutético / 229 • 9.9 – O sistema antimônio-chumbo / 233 • 9.10 – Eutético nos sistemas água-sal / 235 • 9.11 – Eutéticos e compostos com pontos de fusão congruentes / 236 • 9.12 – Hidratos de sal com pontos de fusão congruentes / 238 • 9.13 – Composto com ponto de fusão incongruente. Peritético / 239 • 9.14 – Hidratos com pontos de fusão incongruentes / 241 • 9.15 – Os dois componentes são completamente miscíveis no estado sólido / 243 • 9.16 – Os dois componentes são parcialmente miscíveis no estado sólido / 248 • 9.17 – Ligas. Sistema ferro-carbono / 252 • 9.18 – Problemas propostos / 254

## Capítulo 10

### **Equilíbrios sólido-gás**

10.1 – Formação de composto entre sólido e gás / 267 • 10.2 – Dissociação de hidratos de sal / 267 • 10.3 – Dissociação de hidratos de sal e temperatura / 269 • 10.4 – Deliquescência e efluorescência / 270 • 10.5 – Problemas propostos / 270

## Capítulo 11

### **Equilíbrios em sistemas ternários**

11.1 – Os sistemas ternários e a regra das fases / 273 • 11.2 – Três líquidos / 276 • 11.3 – Dois sais e água / 279 • 11.4 – Água, sal e líquido orgânico / 281 • 11.5 – Um eutético ternário: o sistema bismuto, estanho e chumbo / 282 • 11.6 – Problemas propostos / 283

## Eletroquímica

## Capítulo 12

### **Eletrólise e migração iônica**

12.1 – Um breve histórico da Eletroquímica / 299 • 12.2 – A corrente elétrica / 300 • 12.3 – Célula eletrolítica e célula galvânica / 305 • 12.4 – As leis da eletrólise / 306 • 12.5 – O faraday / 308 • 12.6 – Mecanismo da eletrólise / 308 • 12.7 – Coulômetro / 310 • 12.8 – Mobilidade iônica e número de transporte / 312 • 12.9 – A Lei de Faraday e o número de transporte / 314 • 12.10 – Determinação do número de transporte / 316 • 12.11 – Resultados das medidas dos números de transporte / 319 • 12.12 – Problemas propostos / 320

## Capítulo 13

### **A condutividade eletrolítica**

13.1 – Resistência e condutância / 323 • 13.2 – Medida da condutividade / 324 • 13.3 – Células de condutividade / 326 • 13.4 – Água de condutividade / 327 • 13.5 – Condutividade molar / 327 • 13.6 – Lei da condutividade independente dos íons / 329 • 13.7 – Condutividade iônica e mobilidade iônica / 330 • 13.8 – Condutividade iônica e temperatura / 332 • 13.9 – Condutividades iônicas anormais / 333 • 13.10 – Aplicações das condutividades iônicas / 334 • 13.11 – Teoria da condutividade eletrolítica / 339 • 13.12 – Condutividade de eletrólitos fracos / 339 • 13.13 – Condutividade de eletrólitos fortes / 341 • 13.14 – Verificação da equação de Onsager / 343 • 13.15 – Problemas propostos / 346

## Capítulo 14

### **Equilíbrios iônicos**

14.1 – Produto de solubilidade / 349 • 14.2 – Influência de íons estranhos na solubilidade de um sal / 351 • 14.3 – Influência de íons comuns na solubilidade de um sal / 353 • 14.4 – Íons complexos / 355 • 14.5 – Teoria protônica dos ácidos e bases / 355 • 14.6 – Efeito nivelador do solvente / 358 • 14.7 – Produto iônico da água / 360 • 14.8 – A concentração dos íons hidrogênio / 362 • 14.9 – Constante de ionização de ácidos fracos / 363 • 14.10 – Constante de ionização de bases fracas / 366 • 14.11 – Ácidos polipróticos / 367 • 14.12 – Cálculo do pH em soluções de ácidos e bases fracas / 369 • 14.13 – Relação entre as forças de ácidos e bases conjugadas / 371 • 14.14 – Neutralização e hidrólise / 371 • 14.15 – Soluções-tampão / 376 • 14.16 – Ionização de anfólitos / 379 • 14.17 – Indicadores ácido-base / 380 • 14.18 – Problemas propostos / 383

## Capítulo 15

### **Células galvânicas**

15.1 – Células galvânicas / 387 • 15.2 – Medida da força eletromotriz / 392 • 15.3 – Potencial de junção líquida / 393 • 15.4 – Potencial de eletrodo / 394 • 15.5 – Classificação dos eletrodos / 398 • 15.6 – Células de combustível / 399 • 15.7 – Outras células / 401 • 15.8 – Reação da célula e sinal da f.e.m. / 402 • 15.9 – Potencial dos eletrodos na escala de hidrogênio / 403 • 15.10 – Potencial de eletrodos-padrão / 405 • 15.11 – Grandezas de reação e f.e.m. / 407 • 15.12 – Força eletromotriz e concentração dos componentes da célula. Equação de Nernst para as células e eletrodos / 409 • 15.13 – Cálculo da afinidade de reações iônicas / 412 • 15.14 – Cálculo da constante de equilíbrio / 413 • 15.15 – Determinação do produto de solubilidade / 415 • 15.16 – Determinação do coeficiente de atividade iônica média de um eletrólito / 416 • 15.17 – Determinação do produto iônico da água / 417 • 15.18 – Determinação da constante de ionização de ácidos fracos / 418 • 15.19 – Determinação do pH / 419 • 15.20 – Titulação potenciométrica / 421 • 15.21 – Células de concentração / 425 • 15.22 – Células de concentração de eletrodo / 425 • 15.23 – Células de concentração de eletrólito sem junção líquida / 426 • 15.24 – Células de concentração com junção líquida / 427 • 15.25 – Potencial de junção líquida / 428 • 15.26 – Problemas propostos / 430

Capítulo 16

### **A descarga dos íons**

16.1 – Eletrólise e polarização / 433 • 16.2 – Descarga sucessiva no cátodo / 436 • 16.3 – Descarga sucessiva no ânodo / 438 • 16.4 – Transporte de corrente e descarga dos íons / 439 • 16.5 – Sobrevoltagem na eletrólise da água / 440 • 16.6 – Origem da sobrevoltagem / 440 • 16.7 – Sobrevoltagem de concentração / 441 • 16.8 – Sobrevoltagem de ativação / 442 • 16.9 – Sobrevoltagem do hidrogênio / 443 • 16.10 – Sobrevoltagem do oxigênio / 445 • 16.11 – Polarografia / 446 • 16.12 – Problemas propostos / 450

Bibliografia / 451

Apêndice – Unidades e constantes físicas / 455

Índice / 459

Equilíbrio entre fases em sistemas de um componente



## 1.1 – EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR

Considere-se um líquido na presença exclusiva de seu próprio vapor, encerrado num cilindro limitado por um pistão móvel, sem peso e sem atrito. O sistema está em equilíbrio térmico ( $\dot{T} = T$ ) e mecânico ( $\dot{P} = P$ ) com o meio externo. Nessas condições, a pressão,  $P$ , que o vapor exerce sobre o líquido se chama pressão de vapor do líquido ou pressão de vapor saturado na temperatura considerada. Equilíbrios líquido-vapor só são possíveis a temperaturas inferiores à crítica, pois acima dessa o sistema só existe sob a forma de gás.

A transferência de substância do líquido ao vapor (vaporização) ou do vapor ao líquido (liquefação) será conduzida reversivelmente (em equilíbrio), numa dada temperatura, sempre que se faça  $\dot{P} = P - dP$  ou  $\dot{P} = P + dP$ . Nessas condições, o calor de vaporização ou de liquefação é trocado isotérmica e reversivelmente com o reservatório de calor, cuja capacidade térmica é suficientemente grande para que sua temperatura se mantenha inalterada durante as trocas de calor (Figura 1.1).

O equilíbrio líquido-vapor pode ser interpretado segundo critérios termodinâmicos ou cinéticos. Do ponto de vista *termodinâmico*, a condição de equilíbrio de um sistema heterogêneo, a temperatura e pressão constantes, é a *igualdade de potencial químico de cada componente em todas as fases*. No caso, tem-se um só componente e duas fases:

líquido  $\rightleftharpoons$  vapor

$$\mu^{(l)} = \mu^{(g)} \quad (1.1)$$

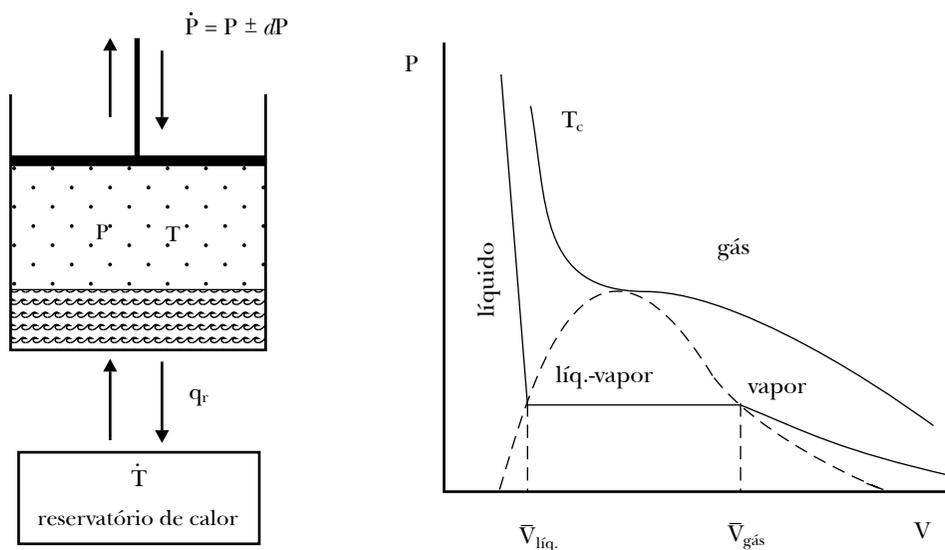


Figura 1.1 – Equilíbrio líquido-vapor

A igualdade dos potenciais químicos implica igualdade das fugacidades:

$$f^{(l)} = f^{(g)} \quad (1.2)$$

Além disso, a regra das fases, que é uma consequência da condição termodinâmica de equilíbrio, dá, para um sistema de  $c$  componentes quimicamente inertes e  $\phi$  fases,

$$L = c + 2 - \phi$$

No caso, o sistema é monovariante, pois

$$L = 1 + 2 - 2 = 1$$

Isso significa que, se for fixada a temperatura do equilíbrio líquido-vapor, a pressão fica determinada; ou, se for fixada a pressão, a temperatura fica determinada:

$$P(T) \quad \text{ou} \quad T(P)$$

Do ponto de vista *cinético*, o equilíbrio líquido-vapor resulta da igualdade de velocidade de dois processos opostos: vaporização e liqüefação.

A distribuição da energia cinética de translação entre as moléculas de um líquido obedece a uma lei complexa do tipo Boltzmann. Dada uma temperatura, haverá uma certa fração de moléculas, que possui energia suficiente para vencer as forças de coesão e projetar-se para fora do líquido, constituindo o vapor. Em um recipiente fechado, as moléculas de vapor se acumulam e passam, por sua vez, a bombardear a superfície do líquido onde são recapturadas com freqüência tanto maior quanto maior for a densidade ou a pressão de vapor. O equilíbrio se estabelece quando o número de moléculas recapturadas pelo líquido é igual ao número de moléculas que abandonam a sua superfície.

Ainda de acordo com a Lei da Distribuição de Maxwell-Boltzmann, a energia cinética média das moléculas se desloca para valores cada vez mais elevados, à medida que aumenta a temperatura e, assim, os equilíbrios líquido-vapor se estabelecem a pressões de vapor cada vez mais elevadas.

A energia potencial entre duas moléculas aumenta quando elas se afastam e, por isso, numa dada temperatura, a energia potencial média das moléculas do vapor é sempre superior à das moléculas do líquido.

Durante a vaporização, as moléculas que abandonam a superfície do líquido são as mais velozes e, neste processo, *parte de sua energia cinética se converte em potencial*. Privado das moléculas mais rápidas, o líquido esfria e calor lhe deve ser comunicado para que sua temperatura se mantenha constante. O calor assim recebido isotermicamente pelo líquido se chama *calor de vaporização*. Esse é um calor latente igual à energia potencial excedente, que as moléculas adquirem ao se transferirem do líquido ao vapor, acrescida do trabalho de expansão que acompanha a vaporização.

## 1.2 – PRESSÃO DE VAPOR E TEMPERATURA

Em cada estado de equilíbrio líquido-vapor, a pressão de vapor fica determinada exclusivamente pela temperatura. Esses equilíbrios podem ser então representados pelos pontos de coordenadas  $P-T$ , desde a temperatura  $T^*$  do ponto triplo até a temperatura  $T_c$  do ponto crítico (Figura 1.2). Medidas experimentais mostram que a pressão de vapor varia de maneira aproximadamente exponencial com a temperatura. Isso significa que os pontos representativos dos estados de equilíbrio se dispõem sobre uma curva exponencial,  $OA$ , que separa as áreas representativas dos estados do líquido e do vapor. A ultrapassagem de um ponto,  $X$ , representativo do equilíbrio líquido-vapor,

seja isotermicamente ( $ab$ ) por uma variação  $\pm dP$  da pressão externa, seja isobaricamente ( $cd$ ) por uma variação  $\pm dT$  da temperatura externa, terá como consequência final o desaparecimento de uma das fases, por vaporização ou por liqüefação total.

Se os resultados das medidas de pressão de vapor de um líquido forem lançados num diagrama de coordenadas  $\ln P - 1/T$ , os estados de equilíbrio se dispõem sobre uma linha aproximadamente reta,  $OA$ , cujo coeficiente angular é negativo (Figura 1.3).

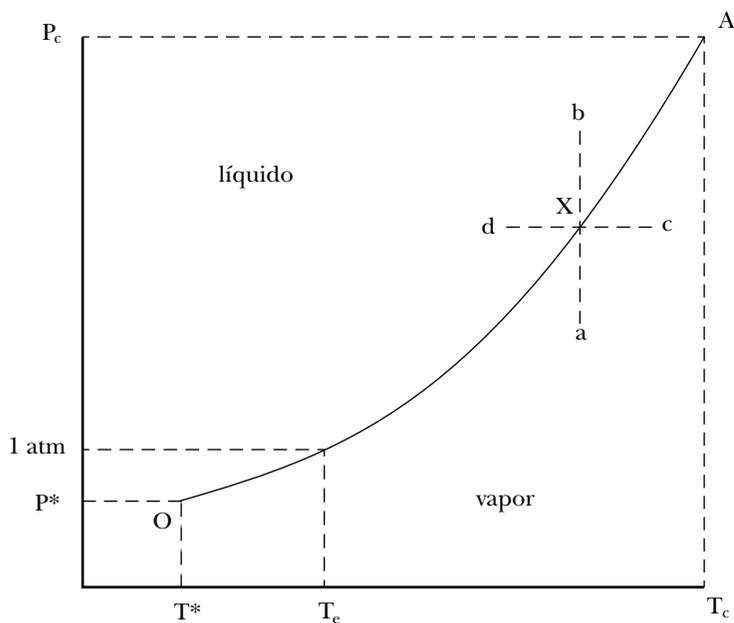


Figura 1.2 – Pressão de vapor e temperatura

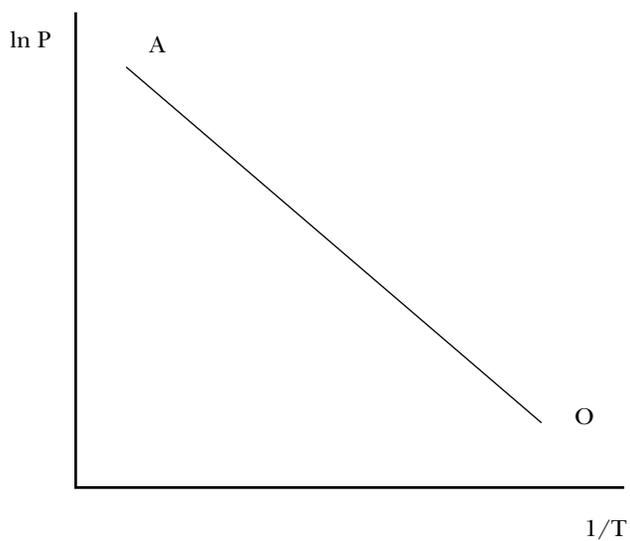


Figura 1.3 – Logaritmo da pressão de vapor e o inverso da temperatura absoluta

Entre as temperaturas  $T^*$  e  $T_c$  existe uma temperatura de grande importância prática, chamada temperatura de ebulição. Para defini-la, considere-se um líquido em recipiente *aberto*. Nessas condições, o vapor difunde na atmosfera e o equilíbrio líquido-vapor se rompe continuamente. A fase gasosa é constituída de uma mistura do vapor com os gases da atmosfera e a pressão total que se exerce sobre o líquido será:

$$\dot{P} = P + P_{ar} = \text{pressão atmosférica}$$

À medida que aumenta a temperatura, aumenta a pressão,  $P$ , do vapor; o ar vai sendo deslocado e a pressão  $P_{ar}$  correspondente vai diminuindo, pois a soma,  $\dot{P}$ , é constante. Quando a pressão de vapor,  $P$ , se torna igual a  $\dot{P}$ , bolhas de vapor se formam no interior do líquido e se rompem na superfície. Diz-se que o líquido entrou em ebulição e como a pressão de vapor não pode, em recipiente aberto, ultrapassar o valor da pressão atmosférica, a temperatura permanece constante daí por diante. O líquido vaporiza isotermicamente nesta temperatura e todo o calor a ele comunicado se converte em calor latente de vaporização.

Temperatura de ebulição de um líquido é, portanto, a temperatura em que sua pressão de vapor se torna igual à pressão externa. Entretanto, como esta pode variar, define-se temperatura normal de ebulição<sup>1</sup> como aquela em que a pressão de vapor do líquido atinge exatamente o valor de uma atmosfera, ou seja,

$$1 \text{ atm} = 1,01325 \times 10^5 \text{ Pa} = 1,01325 \text{ bar}$$

Quando o líquido se encontra em equilíbrio com o seu vapor, em recipiente fechado, de volume constante (caldeira ou autoclave), a pressão de vapor,  $P$ , e sua reação,  $\dot{P}$ , são idênticas. Pode-se então dizer que a curva  $OA$  (Figura 1.2) é, também, a curva de variação da temperatura de ebulição com a pressão externa, uma das quais,  $T_e$ , corresponde à pressão de 1 atm.

Pode-se dar uma interpretação *cinética* da forma exponencial da função  $P(T)$ . Só as moléculas do líquido que possuem energia superior a um determinado valor crítico, necessário para vencer as forças de atração das moléculas vizinhas, podem escapar da superfície em direção ao vapor. A fração das moléculas do líquido que possui esta energia excedente é proporcional a um fator exponencial do tipo Boltzmann. Por isso, se deve esperar que a pressão do vapor seja proporcional a esta quantidade, isto é,

$$P = Ae^{-\Delta E/RT} \quad (1.3)$$

onde  $A$  é uma constante de proporcionalidade e  $\Delta E$  é a energia excedente já referida.

Logaritmando esta expressão,

$$\ln P = -\frac{\Delta E}{R} \frac{1}{T} + c \quad (1.4)$$

onde a constante  $c = \ln A$  é o parâmetro linear da reta, enquanto  $-\Delta E/R$  é o parâmetro angular.

Examinando as equações (1.3) e (1.4), vê-se que a Lei da Variação da Pressão de Vapor com a Temperatura está relacionada ao calor de vaporização do líquido. A temperatura em que diferentes líquidos atingem a mesma pressão de vapor (1 atm, por exemplo) será tanto mais elevada quanto maior for o respectivo calor de vaporização (Tabela 1.1).

<sup>1</sup> Distingue-se temperatura normal de ebulição de temperatura padrão de ebulição. Esta última é definida como sendo a temperatura em que a pressão de vapor de um líquido se torna igual a 1 bar.

### 1.3 – PRESSÃO DE VAPOR E PRESSÃO TOTAL

Todos sabem que a pressão de vapor de um líquido aumenta com a temperatura. Muito menos evidente é a influência da pressão, a que está sujeito o líquido, sobre sua própria pressão de vapor, numa dada temperatura.

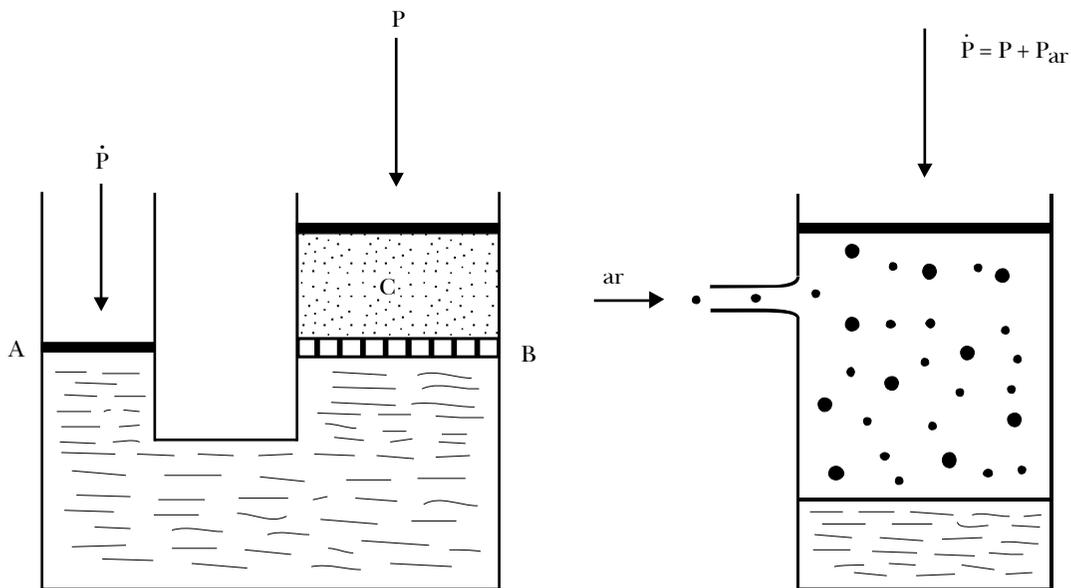


Figura 1.4 – Pressão de vapor e pressão total

O equilíbrio líquido-vapor é compatível com uma pressão sobre o líquido *maior* do que a sua própria pressão de vapor, numa dada temperatura. Esta situação pode realizar-se de duas maneiras (Figura 1.4):

- o líquido é comprimido entre uma parede móvel (A) e uma parede fixa (B) permeável ao vapor, cuja pressão pode ser medida no espaço (C);
- o líquido é comprimido mediante a introdução de um gás inerte (como o ar), cuja pressão se soma à pressão de vapor, de sorte que a pressão total sobre o líquido será

$$\dot{P} = P + P_{ar}$$

A condição de equilíbrio líquido-vapor, numa certa temperatura e pressão, é dada pela igualdade dos potenciais químicos da substância nas duas fases:

$$\mu^{(l)} = \mu^{(g)} \quad (1.1)$$

Suponha-se que a pressão total,  $\dot{P}$ , sobre o líquido sofre um acréscimo  $d\dot{P}$ , a temperatura constante. Nesse caso, o potencial químico do líquido sofre um acréscimo

$$d\mu^{(l)} = \bar{V}^{(l)} d\dot{P}$$

Mas, no momento em que o sistema recupera o equilíbrio, sob esta nova pressão, o vapor deve ter sofrido também um acréscimo de potencial químico

$$d\mu^{(g)} = \bar{V}^{(g)} dP$$

de tal forma que

$$\bar{V}^{(l)} d\dot{P} = \bar{V}^{(g)} dP \quad (1.5)$$

A taxa de variação da pressão de vapor com a pressão externa, a temperatura constante, será

$$\left( \frac{\partial P}{\partial \dot{P}} \right)_T = \frac{\bar{V}^{(l)}}{\bar{V}^{(g)}} \quad (1.6)$$

Esta influência, como se percebe, é muito pequena, pois

$$\bar{V}^{(g)} \gg \bar{V}^{(l)}$$

Admitindo-se que o vapor se comporta como um gás ideal,

$$\left( \frac{\partial P}{\partial \dot{P}} \right)_T = \frac{\bar{V}^{(l)}}{RT} P$$

ou

$$\frac{dP}{P} = \frac{\bar{V}^{(l)}}{RT} d\dot{P}$$

Esta equação é facilmente integrada porque sendo os líquidos muito pouco compressíveis,  $\bar{V}^{(l)}$  pode ser considerado constante:

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = \frac{\bar{V}^{(l)}}{RT} (\dot{P}_2 - \dot{P}_1) \quad (1.7)$$

### Exemplo 1.1

A 25°C, a pressão de vapor da água é  $P = 3,166 \times 10^{-2}$  bar. Que valor terá essa pressão de vapor quando a pressão total,  $\dot{P}$ , sobre o líquido for de 10 bar?

$$\ln P_2 = \ln P_1 + \frac{\bar{V}^{(l)} (\dot{P}_2 - \dot{P}_1)}{RT}$$

$$\ln P_2 = \ln(3,166 \times 10^{-2}) + \frac{18,07 \times 10^{-6} [10 - (3,166 \times 10^{-2})] \times 10^5}{8,314 \times 298,15}$$

$$\ln P_2 = -3,455 \quad P_2 = 3,189 \times 10^{-2} \text{ bar}$$

Dessa forma, o acréscimo relativo da pressão de vapor será de apenas 0,73 %.

## 1.4 – ENTALPIA DE VAPORIZAÇÃO

Entalpia de vaporização, numa dada temperatura, é a diferença entre a entalpia do vapor e a entalpia do líquido em equilíbrio nesta temperatura:

$$\Delta H_v = H^{(g)} - H^{(l)} \quad (1.8)$$

A vaporização isotérmica se realiza sob pressão constante, que é a pressão de vapor do líquido na temperatura considerada. O processo é

- reversível;
- isotérmico e isobárico;
- termelástico ( $w' = 0$ ).

Nessas condições, de acordo com a Primeira Lei, a entalpia de vaporização é igual ao calor de vaporização:

$$\Delta H_v = q_r \quad (1.9)$$

Por outro lado,  $H = U + PV$ , a pressão constante,

$$\Delta H_v = \Delta U_v + P\Delta V \quad (1.10)$$

Vê-se que o calor de vaporização pode ser considerado como a soma de duas parcelas: a primeira,  $\Delta U_v$ , é o calor intrínseco de vaporização que corresponde à energia potencial excedente das moléculas do vapor; a segunda parcela, muito menor, é igual ao trabalho de expansão decorrente do acréscimo de volume que sofre a substância ao transferir-se do líquido ao vapor. A equação (1.10) referida a um mol dá:

$$\Delta \bar{H}_v = \Delta \bar{U}_v + P [\bar{V}^{(g)} - \bar{V}^{(l)}] \quad (1.11)$$

A temperaturas bastante inferiores à crítica, pode-se desprezar o volume molar do líquido diante do volume molar do vapor. Assim, por exemplo, para a água, a 25°C, cuja pressão de vapor é de  $3,166 \times 10^{-2}$  bar (23,756 mmHg), tem-se

$$\bar{V}^{(l)} = 18 \text{ mL} \quad \bar{V}^{(g)} = 78000 \text{ mL}$$

Tem-se, portanto, em vez de (1.10)

$$\Delta \bar{H}_v = \Delta \bar{U}_v + P \bar{V}^{(g)}$$

Além disso, admitindo-se comportamento ideal do vapor,

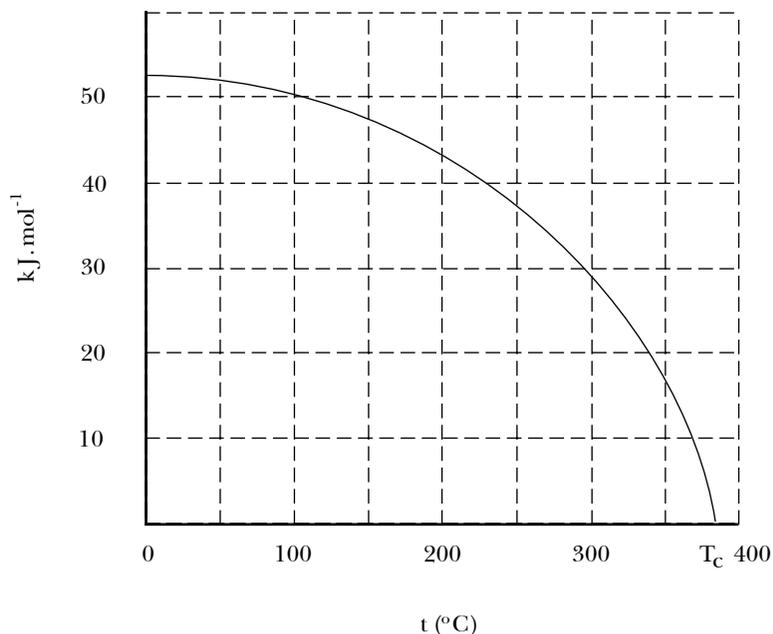
$$\Delta \bar{H}_v = \Delta \bar{U}_v + RT \quad (1.12)$$

Ao contrário, quando a temperatura se aproxima do valor crítico, os volumes ortobáricos  $\bar{V}^{(l)}$  e  $\bar{V}^{(g)}$  tornam-se cada vez mais próximos e a segunda parcela da equação (1.11) se torna cada vez menor. Por isso, à medida que aumenta a temperatura,  $\Delta \bar{H}_v = \Delta \bar{U}_v$  convergem e tendem ambos para um valor nulo, porque na temperatura crítica não há mais diferença de densidade entre líquido e vapor.

O calor de vaporização diminui com a temperatura e esta variação pode ser expressa (com restrições) pela Lei de Kirchhoff:

$$\left[ \frac{\partial(\Delta H_v)}{\partial T} \right]_P = \Delta C_p = C_p^{(g)} - C_p^{(l)} \quad (1.13)$$

Mas a capacidade térmica do vapor é *sempre* inferior à do líquido em equilíbrio e, por isso, a entalpia de vaporização *sempre* diminui com a temperatura. É o que mostra o diagrama da Figura 1.5, que dá a variação do calor molar de vaporização da água desde o ponto triplo até o ponto crítico.



**Figura 1.5** – Variação do calor de vaporização da água com a temperatura

A equação de Kirchhoff é válida para processos isobáricos e, por isso, não se aplica rigorosamente às mudanças de fase, porque, ao variar a temperatura, varia também a pressão de equilíbrio entre as fases.

Ignorando esta circunstância, a integração da equação (1.13) dá

$$(\Delta H_v)_2 = (\Delta H_v)_1 + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT$$

ou

$$\Delta H_v = \Delta H_0 + \int_0^T \Delta C_p dT \quad (1.14)$$

onde  $\Delta H_0$  é uma constante de integração.

## 1.5 – ENTROPIA E ENERGIA DE GIBBS DE VAPORIZAÇÃO

A vaporização isotérmica de um líquido, em equilíbrio com o seu vapor, é um processo reversível e, por isso, o calor de vaporização é recebido reversivelmente. A entropia de vaporização é determinada, então, pela entalpia de vaporização, pois

$$\Delta S_v = \frac{q_r}{T} = \frac{\Delta H_v}{T} \quad (1.15)$$

Como  $\Delta H_v$  é sempre uma quantidade positiva, a entropia do vapor será sempre maior que a entropia do líquido

$$S^{(g)} > S^{(l)}$$

e este acréscimo corresponde ao aumento de desordem molecular que sofre uma substância ao transferir-se do líquido ao vapor.

Os líquidos, principalmente os líquidos polares, possuem um certo grau de ordenação molecular, de pequeno alcance, simultaneamente com uma desordem de longo alcance, responsável por sua fluidez característica. A ordenação de pequeno alcance provém dos pequenos resíduos da estrutura do sólido, verdadeiras células imersas no fluido, que se desfazem e se reconstituem continuamente. Além disso, os líquidos (como os sólidos) possuem um volume livre muito pequeno em relação ao volume total, cerca de 2 a 3% na temperatura de ebulição.

Ao vaporizar-se um líquido, desfazem-se os resíduos de ordenação molecular ao mesmo tempo em que se verifica um enorme aumento do volume livre, ambos fatores responsáveis pelo aumento de entropia.

Quanto à variação de energia de Gibbs, sabe-se que é nula em todo o processo reversível conduzido a temperatura e pressão constantes, em que nenhum trabalho útil é produzido.

$$\Delta G_{T,P} = 0$$

Este resultado está implícito na condição de equilíbrio (1.1) da qual se obtém

$$\Delta G_v = \mu^{(g)} - \mu^{(l)} = 0 \quad (1.16)$$

Chega-se ao mesmo resultado considerando que  $G = H - TS$  e

$$\Delta G_v = \Delta H_v - T\Delta S_v = 0 \quad (1.17)$$

porque, segundo a equação (1.15),  $\Delta H_v = T\Delta S_v$ .

## 1.6 – REGRA DE TROUTON

Trouton (1884), entre outros, encontrou a seguinte relação empírica, de considerável importância: o quociente entre o calor molar de vaporização, na temperatura normal de ebulição, e esta mesma temperatura expressa em graus absolutos é aproximadamente igual a  $85 \text{ J.K}^{-1}\text{mol}^{-1}$  para um grande número de líquidos.

$$\frac{\Delta \bar{H}_v}{T_e} \approx 85 \text{ J.K}^{-1}\text{mol}^{-1} \quad (1.18)$$

De acordo com esta relação, conhecida como regra de Trouton, a entropia de vaporização por mol, na temperatura normal de ebulição, é aproximadamente a mesma para um grande número de substâncias, isto é,

$$\Delta \bar{S}_v \approx 85 \text{ J.K}^{-1}\text{mol}^{-1} \quad (1.19)$$

Como um mol contém  $\bar{N}$  moléculas (número de Avogadro), a regra indica que, para muitas substâncias, o acréscimo de entropia durante a vaporização, na temperatura normal de ebulição, só depende do número de moléculas que se transferem do líquido para o vapor e não da natureza dessas moléculas.

A Tabela 1.1 dá a constante de Trouton para diversos líquidos. Os que obedecem à regra são, em geral, apolares ou de reduzida polaridade, possuem massa molecular em torno de 100 e tem-

peratura de ebulição moderada. Tais líquidos são denominados *normais*, em contraposição com os que não obedecem à regra. Estes últimos são, em geral, líquidos polares (água, álcool) ou então substâncias de elevado ponto de ebulição (mercúrio), que dão valores altos para a constante de Trouton, ou ainda, os que possuem ponto de ebulição e massa molecular muito reduzidos (hidrogênio e hélio) que dão valores muito baixos para a referida constante.

Líquidos polares possuem maior grau de organização que os apolares. Nos primeiros, formam-se, em geral, ligações hidrogênicas que, entretanto, se desfazem na vaporização resultando num acréscimo de entropia (ou desordem) acima do comum. No entanto, verifica-se com os ácidos carboxílicos um desvio oposto, apesar das fortes ligações hidrogênicas existentes. É que estas moléculas formam *dímeros* que se mantêm no vapor em grande parte. Ao vaporizar-se um mol de líquido, o número de unidades (partículas) que se transferem é realmente muito inferior ao número de Avogadro.

TABELA 1.1 – VERIFICAÇÃO DA REGRA DE TROUTON

| Líquido   | $\overline{\Delta H}_v$<br>(J.mol <sup>-1</sup> ) | $T_e$<br>(°C) | $\overline{\Delta H}_v/T_e$<br>(J.K <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup> ) | Líquido                          | $\overline{\Delta H}_v$<br>(J.mol <sup>-1</sup> ) | $T_e$<br>(°C) | $\overline{\Delta H}_v/T_e$<br>(J.K <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup> ) |
|---|---|---------------|---|----------------------------------|---|---------------|---|
| He  | 100   | -268,9        | 23,6  | CCl <sub>4</sub>                 | 29999   | 76,7          | 85,7  |
| H <sub>2</sub>                                  | 904   | -252,7        | 44,2  | SnCl <sub>4</sub>                | 33054   | 112           | 85,8  |
| CH <sub>3</sub> COOH                            | 24393   | 118,2         | 62,3  | C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>    | 30765   | 80,1          | 87,1  |
| HCOOH   | 24100   | 100,8         | 64,4  | CHCl <sub>3</sub>                | 29497   | 61,5          | 88,1  |
| N <sub>2</sub>                                  | 5565  | -195,5        | 71,7  | H <sub>2</sub> S                 | 18828   | -59,6         | 88,2  |
| n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>                | 22259   | -1,5          | 81,9  | Hg                               | 59271   | 356,6         | 94,1  |
| C <sub>10</sub> H <sub>8</sub>                  | 40459   | 218,0         | 82,4  | NH <sub>3</sub>                  | 23263   | -33,4         | 97,0  |
| CH <sub>4</sub>                                 | 9272  | -161,4        | 83,0  | CH <sub>3</sub> OH               | 35271   | 64,7          | 104,4   |
| (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> O | 25983   | 34,6          | 84,4  | H <sub>2</sub> O                 | 40656   | 100,0         | 109,0   |
| C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>                  | 30083   | 80,7          | 85,0  | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH | 38576   | 78,5          | 109,7   |

## 1.7 – DETERMINAÇÃO EXPERIMENTAL DA PRESSÃO DE VAPOR

Para construir a curva de pressão de vapor de um líquido, é preciso determiná-la a diversas temperaturas. Entre os processos mais usados, contam-se os estáticos, os dinâmicos e o método da saturação.

O processo do isotenisópio (Smith e Menzies, 1910) é um processo *estático* em que o líquido é levado a uma determinada temperatura (variável independente), enquanto a pressão do vapor em equilíbrio (variável dependente) é medida por meio do dispositivo representado na Figura 1.6.

Enche-se o bulbo, *A*, do isotenisópio até o meio com o líquido problema que é também introduzido no tubo, *B*, em forma de *U*, até uma altura de 2 ou 3 cm. O isotenisópio é então imerso num banho de temperatura constante, medida pelo termômetro *T*, e ligado ao resto do aparelho, cuja pressão interna é medida pelo manômetro, *M*. Entre o manômetro e o isotenisópio encontram-se um condensador, *C*, e um frasco regulador, *G*, destinado a amortecer as variações bruscas de pressão. Este regulador pode ser ligado alternativamente com uma bomba de sucção ou com a atmosfera.

Fixada a temperatura do banho no valor desejado, o ar existente no isotenisópio é extraído por ebulição do líquido, a pressão reduzida, e o nível deste é levado à mesma altura nos dois ramos do tubo em *U*, mediante admissão ou extração de ar. Nestas condições, a pressão do regulador *G*, medida pelo manômetro *M*, é igual à pressão do vapor em equilíbrio com o líquido.

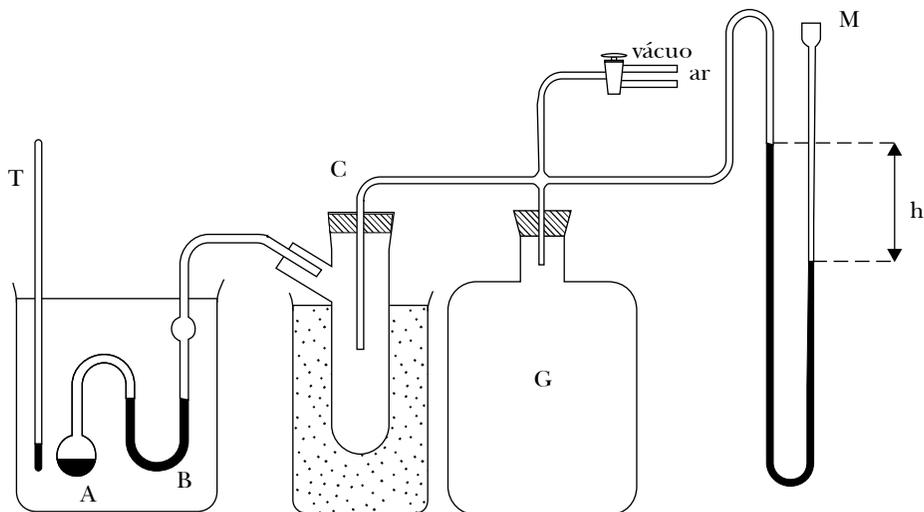


Figura 1.6 – Medida da pressão de vapor pelo método estático

Um processo (Figura 1.7) descrito por Ramsay e Young (1844) é considerado *dinâmico*, porque o equilíbrio líquido-vapor se estabelece dinamicamente por vaporização e condensação simultâneas. Nesse processo a pressão externa é fixada como variável independente, enquanto se mede a temperatura de ebulição correspondente como variável dependente.

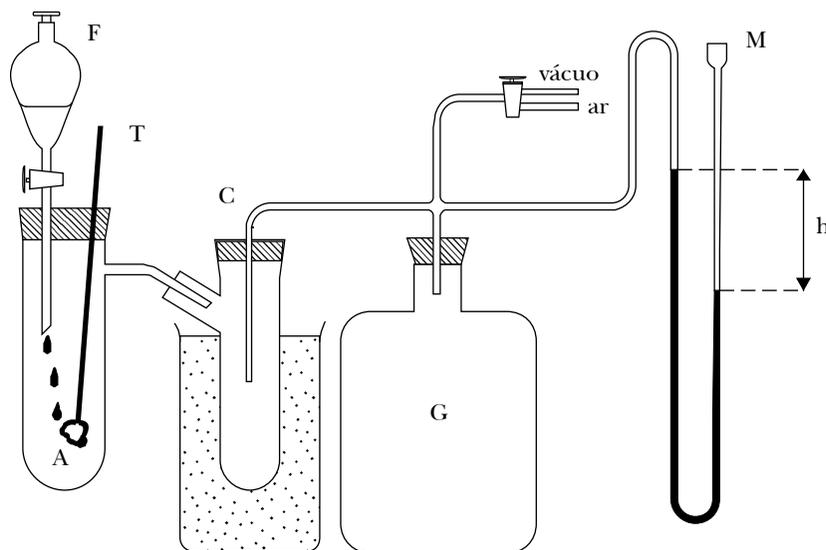


Figura 1.7 – Medida da pressão de vapor pelo método dinâmico

O líquido problema, previamente livre de ar, é aquecido no balão, A, sob uma pressão externa medida no manômetro, M, que se pode ajustar por admissão ou extração de ar. Para assegurar a medida mais exata da temperatura de equilíbrio, o bulbo do termômetro é envolvido por algodão

adsorvente, que é umedecido com o líquido problema que escoo lentamente de um funil. Quando, sob uma dada pressão externa, a temperatura se estabiliza, tem-se a relação procurada. Neste método, o que se determina, realmente, são temperaturas de ebulição sob pressões externas variáveis.

O método da *saturação* baseia-se na suposição que uma mistura de vapor e gás inerte obedece à Lei de Dalton das pressões parciais. O ar seco (ou qualquer gás inerte) é borbulhado lentamente através do líquido problema num saturador adequado numa dada temperatura. O gás fica saturado com o vapor do líquido e a pressão parcial deste vapor no gás saturado é a pressão de vapor do líquido na temperatura da experiência. A massa,  $M_1$ , do líquido vaporizado pela passagem de um volume,  $V$ , do gás seco é igual à perda de peso do saturador. A pressão parcial,  $P_1$ , do vapor será

$$P_1 = x_1 P = \frac{n_1}{n_1 + n_2} P \quad (1.20)$$

onde  $P$  é a pressão total da mistura gasosa (pressão atmosférica) que é conhecida. São também dados pela experiência os valores de  $n_1$  e  $n_2$ , pois

$$n_1 = \frac{M_1}{M_1} \quad n_2 = \frac{PV}{RT}$$

Note-se que  $V$  é o volume do gás seco introduzido no saturador, supostamente medido sob a mesma pressão,  $P$ , da atmosfera. Se, na temperatura considerada, for pequena a pressão de vapor do líquido problema,  $n_1 \ll n_2$ , pode-se escrever em vez da equação (1.20),

$$P_1 = \frac{n_1}{n_2} P = \frac{n_1}{PV/RT} P = \frac{n_1}{V} RT \quad (1.21)$$

A Tabela 1.2 dá os resultados das medidas da pressão de vapor de alguns líquidos entre 0° e 100 °C. As Figuras 1.8 e 1.9 resultam do lançamento desses resultados em diagramas de coordenadas  $P-t$  e  $\log P-1/T$  respectivamente.

TABELA 1.2 – PRESSÃO DE VAPOR (mmHg) E TEMPERATURA

| $t$ °C | H <sub>2</sub> O | CCl <sub>4</sub> | (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO | (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> O | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH | n-C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> |
|--------|------------------|------------------|------------------------------------|---|----------------------------------|----------------------------------|
| 0      | 4,58             | 33               | —                                  | 185   | 12                               | 3                                |
| 10     | 9,21             | 56               | 116                                | 292   | 24                               | 6                                |
| 20     | 17,54            | 91               | 185                                | 442   | 44                               | 10                               |
| 30     | 31,82            | 143              | 283                                | 647   | 79                               | 18                               |
| 40     | 55,32            | 216              | 421                                | 921   | 135                              | 31                               |
| 50     | 92,51            | 317              | 613                                | 1277  | 222                              | 49                               |
| 60     | 149,38           | 451              | 866                                | —   | 353                              | 78                               |
| 70     | 233,70           | 622              | 1200                               | —   | 542                              | 118                              |
| 80     | 355,10           | 843              | —                                  | —   | 813                              | 175                              |
| 90     | 525,80           | 1122             | —                                  | —   | 1187                             | 253                              |
| 100    | 760,00           | 1463             | —                                  | —   | —                                | 354                              |

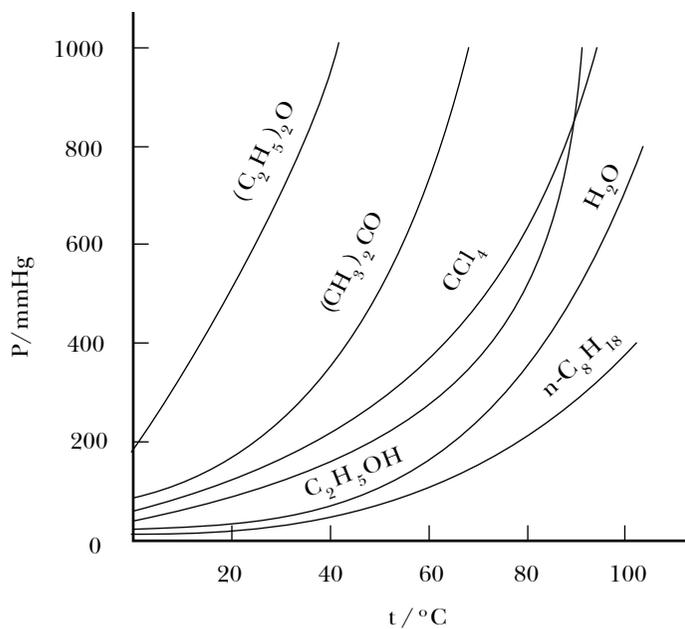


Figura 1.8 – Variação da pressão de vapor com a temperatura segundo os dados da Tabela 1.2

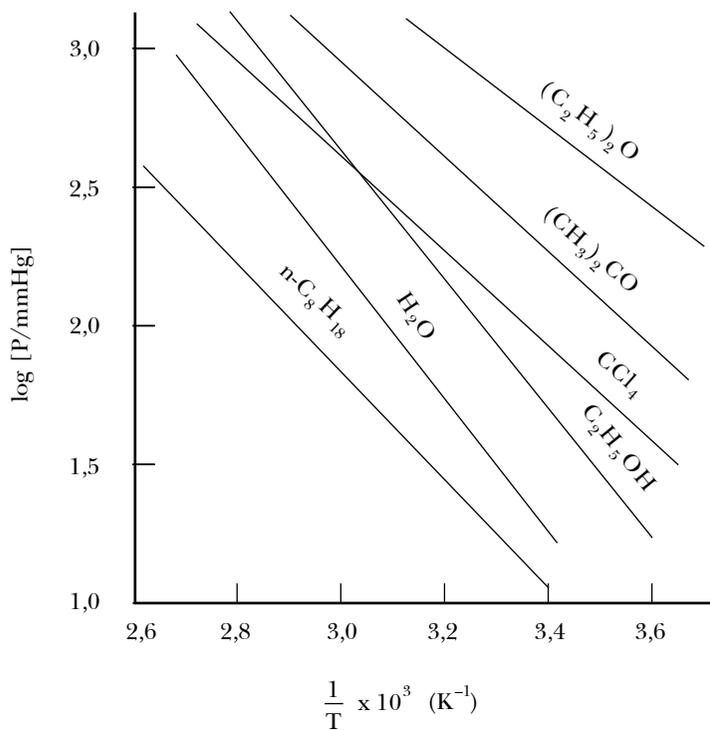


Figura 1.9 – Os mesmos dados da Tabela 1.2 convertidos em  $\log P - 1/T$

## 1.8 – EQUAÇÃO DE CLAPEYRON

A equação de Clapeyron dá a taxa de variação da pressão de equilíbrio entre duas fases de uma substância pura, com a temperatura, em torno de uma certa temperatura  $T$ :

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{T\Delta V}$$

Note-se que as quantidades extensivas,  $\Delta H$  e  $\Delta V$ , referem-se à mesma massa de substância e à mesma temperatura  $T$ .

Aplicada ao equilíbrio líquido-vapor esta equação dá

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_v}{T[V^{(g)} - V^{(l)}]} \quad (1.22)$$

Uma aplicação desta equação é a determinação do calor de vaporização de um líquido numa dada temperatura:

$$\Delta H_v = T \left[ V^{(g)} - V^{(l)} \right] \frac{dP}{dT} \quad (1.23)$$

Se o coeficiente  $dP/dT$  for expresso em  $\text{Pa}\cdot\text{K}^{-1}$  e os volumes em  $\text{m}^3$ ,  $\Delta H_v$  será dado em joules.

Calcule-se, como exemplo, o calor de vaporização de um grama de água a  $100^\circ\text{C}$ , sabendo que a pressão de vapor da água é  $757,29 \text{ mmHg}$  a  $99,9^\circ\text{C}$  e  $762,72 \text{ mmHg}$  a  $100,1^\circ\text{C}$ .

$$\frac{dP}{dT} = \frac{762,72 - 757,29}{100,1 - 99,9} = 27,15 \text{ mmHg}\cdot\text{K}^{-1} = 3618,8 \text{ Pa}\cdot\text{K}^{-1}$$

$$V^{(g)} = 1,674 \times 10^{-3} \text{ m}^3\text{g}^{-1} \quad V^{(l)} = 1 \times 10^{-6} \text{ m}^3\text{g}^{-1}$$

$$V^{(g)} - V^{(l)} = 1,673 \times 10^{-3} \text{ m}^3\text{g}^{-1}$$

Tem-se, então, segundo a equação (1.23),

$$\Delta H_v = 373,15 \times 1,673 \times 10^{-3} \times 3618,8 = 2259,1 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$$

enquanto o valor experimental é  $2258,1 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ .

Outra aplicação da equação de Clapeyron é o cálculo da taxa de variação da temperatura de ebulição com a pressão externa, em torno da própria temperatura de ebulição. Invertendo a equação (1.22),

$$\frac{dT}{dP} = \frac{T[V^{(g)} - V^{(l)}]}{\Delta H_v} \quad (1.24)$$

Se nesta equação  $T$  representa a temperatura de ebulição  $T_e$ , então  $P = \dot{P}$ . Calculando a influência da pressão externa sobre a temperatura normal de ebulição da água, com os dados do problema anterior, tem-se:

$$\frac{dT}{dP} = \frac{373,15 \times 1,673 \times 10^{-3}}{2259,1} = 2,76 \times 10^{-4} \text{ K}\cdot\text{Pa}^{-1}$$

## 1.9 – EQUAÇÃO DE CLAPEYRON-CLAUSIUS

Uma expressão mais simples e de fácil integração foi obtida por Clausius (1850) para o equilíbrio líquido-vapor, a temperaturas bastante inferiores à crítica. Nessas condições, para um mol de substância,

$$\bar{V}^{(g)} - \bar{V}^{(l)} \approx \bar{V}^{(g)}$$

e a equação de Clapeyron (1.22) dá

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta \bar{H}_v}{T \bar{V}^{(g)}} \quad (1.25)$$

Admitindo-se, além disso, que nestas condições, por ser pequena a pressão de vapor, este se comporta como um gás ideal,

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta \bar{H}_v P}{RT^2} \quad (1.26)$$

ou

$$\frac{1}{dT} \frac{dP}{P} = \frac{\Delta \bar{H}_v}{RT^2}$$

ou

$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta \bar{H}_v}{RT^2} \quad (1.27)$$

Esta expressão é conhecida como a equação de Clapeyron-Clausius. Ela tem a mesma forma da equação de van't Hoff para o equilíbrio químico e pode ser escrita sob a forma

$$\frac{d \ln P}{d(1/T)} = - \frac{\Delta \bar{H}_v}{R} \quad (1.28)$$

segundo a qual a taxa de variação do logaritmo da pressão de vapor com o inverso da temperatura absoluta é linear, admitindo-se a constância do calor de vaporização no intervalo de temperatura considerado. Vê-se, também, que a inclinação da reta é determinada pelo calor de vaporização.

## 1.10 – INTEGRAÇÃO DA EQUAÇÃO DE CLAPEYRON-CLAUSIUS. FÓRMULA DA PRESSÃO DE VAPOR

A fórmula da pressão de vapor é uma equação deduzida, ou empírica, com a qual se procuram reproduzir os dados experimentais sobre a variação da pressão de vapor com a temperatura. Por considerações de ordem cinética, chega-se às equações (1.3) e (1.4), a primeira exponencial, a segunda linear, nas quais aparece a quantidade  $\Delta E$  que representa o calor de vaporização. Por outro lado, por integração da equação de Clapeyron-Clausius, que é de origem termodinâmica, obtêm-se equações de forma idêntica às equações (1.3) e (1.4).

Em primeira instância, admite-se *constância* do calor de vaporização. Isso permite a integração simples da equação de Clapeyron-Clausius. Partindo de (1.27), obtêm-se

$$d \ln P = \frac{\Delta \bar{H}_v}{R} \frac{dT}{T^2}$$

$$\int d \ln P = \frac{\Delta \bar{H}_v}{R} \int \frac{dT}{T^2} \quad (1.29)$$

$$\ln P = -\frac{\Delta \bar{H}_v}{R} \frac{1}{T} + c \quad (1.30)$$

Ou, sob forma exponencial

$$P = A e^{-\Delta \bar{H}_v / RT} \quad (1.31)$$

onde  $A$  e  $\Delta \bar{H}_v$  são constantes que dependem da natureza do líquido.

Não se pode esperar que as equações (1.30) e (1.31) reproduzam com rigor os dados experimentais e isso por duas razões: a primeira decorre das simplificações feitas na dedução da equação de Clapeyron-Clausius; a segunda, da aproximação segundo a qual  $\Delta \bar{H}_v$  não varia com a temperatura.

A equação linear (1.30) pode ser representada por

$$\ln P = -\frac{a}{T} + c \quad (1.32)$$

As constantes  $-a$  e  $c$  são, respectivamente, o parâmetro angular e o parâmetro linear da reta. É importante observar que a primeira constante fica determinada pela entalpia de vaporização, a segunda pela entropia de vaporização.

De fato, comparando as equações (1.30) e (1.32), vê-se que

$$a = \frac{\Delta \bar{H}_v}{R} \quad (1.33)$$

Por outro lado, se na equação (1.30) se fizer  $P = 1$  atm, a temperatura  $T$  será a temperatura normal de ebulição  $T_e$ . Resulta então o coeficiente linear

$$c = \frac{\Delta \bar{H}_v}{R} \frac{1}{T_e} = \frac{\Delta \bar{S}}{R} \quad (1.34)$$

onde  $\Delta \bar{S}$  é a entropia de vaporização na temperatura de ebulição do líquido.

Muito simples é, igualmente, a integração da equação de Clapeyron-Clausius, entre duas temperaturas, mantida a hipótese da constância de  $\Delta \bar{H}_v$  no intervalo de temperatura considerado:

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = -\frac{\Delta \bar{H}_v}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (1.35)$$

ou

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = \frac{\Delta \bar{H}_v}{R} \left( \frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right) \quad (1.36)$$

Esta equação permite calcular o calor de vaporização entre duas temperaturas, caso forem dadas as pressões de vapor do líquido nestas temperaturas. É útil, igualmente, para calcular a pressão de vapor, numa dada temperatura, se forem conhecidos a pressão de vapor e o calor de vaporização noutra temperatura.

A integração *completa* da equação (1.27) dá uma expressão mais exata da fórmula da pressão de vapor e mais de acordo com os dados experimentais. Nesse caso, se leva em conta a variação do calor de vaporização com a temperatura, que é dada (aproximadamente) pela equação de Kirchhoff (1.14). Introduzindo esta última em (1.27), obtêm-se

$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta \bar{H}_0 + \int_0^T \Delta \bar{C}_p dT}{RT^2} \quad (1.37)$$

Viu-se que  $\Delta H_0$  é uma constante de integração e admitindo-se, para simplificar, que  $\Delta \bar{C}_p$  seja independente da temperatura, tem-se

$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta \bar{H}_0 + \Delta \bar{C}_p T}{RT^2}$$

ou

$$d \ln P = \frac{\Delta \bar{H}_0}{R} \frac{dT}{T^2} + \frac{\Delta \bar{C}_p}{R} \frac{dT}{T}$$

Integrando

$$\ln P = -\frac{\Delta \bar{H}_0}{R} \frac{1}{T} + \frac{\Delta \bar{C}_p}{R} \ln T + c \quad (1.38)$$

Tem-se, então, como representação desta expressão

$$\ln P = -\frac{a}{T} + b \ln T + c \quad (1.39)$$

onde  $a$ ,  $b$ ,  $c$  são constantes características do líquido.

Comparando com a equação (1.32), vê-se que, na equação (1.39), o logaritmo da pressão de vapor não é mais uma função rigorosamente linear do inverso da temperatura absoluta, o que está de acordo com os dados experimentais.

Mencione-se, por fim, que diversas equações *empíricas* têm sido propostas para exprimir a variação da pressão de vapor com a temperatura. Entre estas, convém destacar a sugerida por van der Waals (1881):

$$\ln \frac{P}{P_c} = k \left( 1 - \frac{T_c}{T} \right) \quad (1.40)$$

onde  $k$  é uma constante,  $P_c$  e  $T_c$  são a pressão e a temperatura críticas.

Esta equação pode ser facilmente reduzida à mesma forma de (1.32) e possui, portanto, as mesmas limitações. Contudo, o seu principal interesse está em que, como consequência da Lei dos Estados Correspondentes,  $k$  deveria ser uma constante universal. De fato, encontrou-se que, para muitos líquidos,

$$k \approx 7 \quad (1.41)$$

## 1.11 – COMPARAÇÃO DE LÍQUIDOS NORMAIS

São considerados “normais” os líquidos cuja constante de Trouton se situa em torno de 85 J.mol<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup> (1.18).

Portanto, nestes casos, este é o valor de  $\Delta\bar{S}$  na equação (1.34), e o parâmetro linear é o mesmo para todos os líquidos “normais”, isto é,

$$c = \frac{\Delta\bar{S}}{R} = \frac{85}{8,314} = 10,22 \quad (1.42)$$

Assim, a fórmula da pressão de vapor para os líquidos “normais” será

$$\ln P = -\frac{\Delta\bar{H}_v}{R} \frac{1}{T} + 10,22 \quad (1.43)$$

onde a pressão de vapor é dada em atmosferas.

De acordo com esta equação, pode-se calcular a pressão de vapor de um líquido normal, a qualquer temperatura, se for conhecido o calor de vaporização. Por outro lado, o calor de vaporização não é constante, podendo-se tomar como adequado o valor de  $\Delta\bar{H}_v$  na temperatura de ebulição, encontrado em tabelas termodinâmicas.

Outra conseqüência da regularidade apontada é que as retas  $\ln P - 1/T$  convergem, quando extrapoladas a temperaturas superiores à crítica, a um ponto  $O$  situado na ordenada (Figura 1.10), por terem o mesmo coeficiente linear. Mas, devido às propriedades das retas convergentes cortadas por paralelas, tem-se para dois líquidos normais,  $A$  e  $B$ , sob as pressões  $P, P', P'', \dots$ , a seguinte relação estabelecida empiricamente por Ramsay e Young (1885):

$$\frac{T_A}{T_B} = \frac{T'_A}{T'_B} = \frac{T''_A}{T''_B} = \dots = \text{constante} \quad (1.44)$$

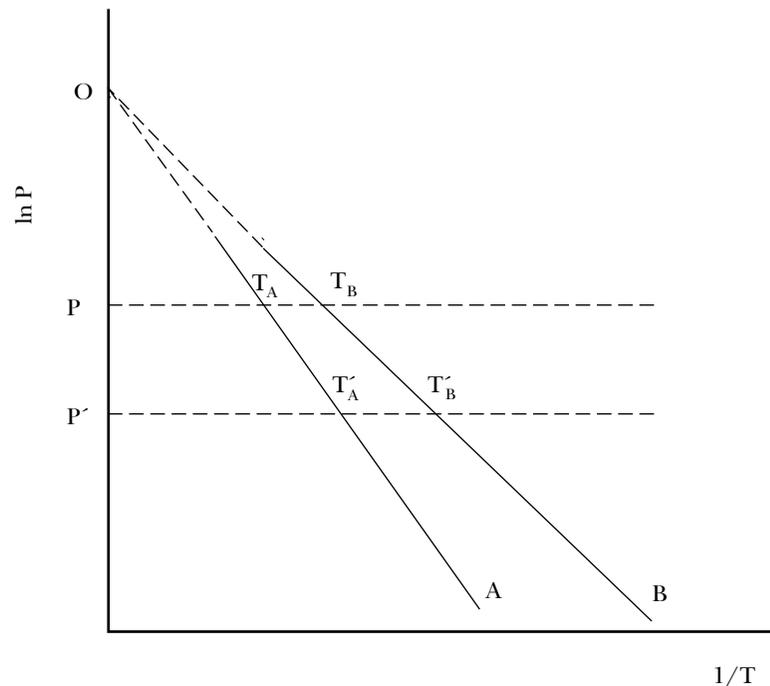


Figura 1.10 — Comparação de líquidos normais

Isso significa que as temperaturas absolutas em que dois líquidos normais possuem a mesma pressão de vapor guardam entre si uma razão constante. Esta constante pode ser determinada pela simples razão entre as temperaturas de ebulição ( $P = 1 \text{ atm}$ ) dos líquidos  $A$  e  $B$  considerados. A curva de pressão de vapor de um líquido  $B$  pode ser determinada em função da curva já conhecida de um líquido  $A$ , sendo ambos normais, pois a cada pressão de vapor,  $P$ , corresponde uma temperatura do líquido  $B$  dada por:

$$T_B = \text{constante} \times T_A$$

### 1.12 – TEMPERATURA DE EBULIÇÃO E TEMPERATURA CRÍTICA

Comparando a temperatura normal de ebulição de diversos líquidos com a respectiva temperatura crítica, ambas na escala absoluta, Guldberg e Guye (1890) mostraram que a primeira é, aproximadamente, igual a seis décimos da segunda:

$$\frac{T_e}{T_c} \approx 0,6 \quad (1.45)$$

A razão (1.45) é a temperatura reduzida de ebulição, podendo-se dizer, então, que, *na temperatura de ebulição, todos os líquidos se encontram* (aproximadamente) *na mesma temperatura reduzida*. A regra de Guldberg é verificada com uma variedade de líquidos, tanto normais como polares. Entretanto, uma notável exceção é o hélio (0,79). Pode-se chegar à regra de Guldberg por via dedutiva, partindo da fórmula da pressão de vapor de van der Waals.

Se nesta equação se fizer  $P = 1 \text{ atm}$ ,  $T = T_e$

$$\ln \frac{1}{P_c} = k \left( 1 - \frac{T_c}{T_e} \right)$$

onde

$$\frac{T_e}{T_c} = \frac{k}{k + \ln P_c} \quad (1.46)$$

Mas a pressão crítica da maior parte das substâncias varia entre 50 a 100 atm, de modo que  $\ln P_c$  varia de 3,9 a 4,6. Além disso,  $k \approx 7$  para muitas substâncias. Chega-se, assim, à relação (1.45):

$$\frac{T_e}{T_c} \approx \frac{7}{7 + 4,6} \approx 0,6$$

### 1.13 – TEMPERATURA DE EBULIÇÃO E PRESSÃO EXTERNA

Quando se determina a temperatura de ebulição de um líquido, em regra a pressão atmosférica do momento não é exatamente igual a uma atmosfera e se torna necessário fazer uma correção para se ter a temperatura normal de ebulição  $T_e$ . Segundo Crafts (1887), a correção a ser somada à temperatura de ebulição, observada,  $(T_e)_{\text{obs}}$ , sob uma pressão de  $\dot{P}$  mmHg para convertê-la em temperatura normal de ebulição,  $T_e$ , sob 760 mmHg, é a seguinte:

$$\Delta T_e = c(T_e)_{\text{obs}} (760 - \dot{P}) \quad (1.47)$$

Vê-se que esta correção é positiva quando  $\dot{P} < 760$  mmHg e negativa quando  $\dot{P} > 760$  mmHg. A constante  $c$  é igual a 0,00013 para líquidos normais; mas no caso de líquidos polares, como água, álcoois e ácidos carboxílicos,  $c = 0,00010$ , enquanto  $c = 0,00014$  para substâncias de ponto de ebulição muito baixo como oxigênio, nitrogênio e amônia. Pode-se chegar à regra de Crafts (1.47) por via dedutiva, partindo da equação de Clapeyron-Clausius sob a forma dada em (1.26):

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta \bar{H}_v P}{RT^2}$$

Invertendo esta equação e considerando que, no caso de  $P = \dot{P}$ ,  $T = T_e$

$$\frac{dT_e}{d\dot{P}} = \frac{RT_e^2}{\Delta \bar{H}_v \dot{P}}$$

ou

$$\Delta T_e = \frac{RT_e^2}{\Delta \bar{H}_v \dot{P}} \Delta \dot{P} \quad (1.48)$$

Limitando-se a líquidos normais, tem-se  $\Delta \bar{H}_v / T_e \approx 85$ . Além disso, como em geral  $\dot{P}$  pouco varia em torno de 760 mmHg, pode-se considerar como praticamente constante a razão

$$\frac{RT_e}{\Delta \bar{H}_v \dot{P}} \approx \frac{8,314}{85 \times 760} \approx 0,00013 \quad (1.49)$$

A equação (1.48) dá, agora,

$$\Delta T_e = 0,00013 \times (T_e)_{obs} \Delta \dot{P}$$

ou

$$\Delta T_e = 0,00013 \times (T_e)_{obs} (760 - \dot{P})$$

Tratando-se de líquidos associados, a constante de Trouton é superior a 85, motivo pelo qual o resultado da equação (1.49) se torna menor nestes casos.

## 1.14 – PROBLEMAS PROPOSTOS

**1.1)** Aplique a regra das fases para um sistema formado por uma substância pura e demonstre que é possível representar o equilíbrio líquido-vapor por uma curva  $P = f(T)$ .

**1.2)** Etanol líquido tem pressão de vapor de  $5,33 \times 10^4$  N.m<sup>-2</sup> a 63,5°C. Sua densidade é 789 kg.m<sup>-3</sup> nessas condições. Calcule a variação de energia livre e o aumento da sua pressão de vapor quando o líquido for colocado sob pressão externa (mecânica) de  $7 \times 10^7$  N.m<sup>-2</sup> nesta temperatura.

**1.3)** Qual é a propriedade termodinâmica que tem o seu acréscimo medido pela constante de Trouton? Por quê?

**1.4)** A temperatura normal de ebulição do ácido propiônico ( $\bar{M} = 74$  g.mol<sup>-1</sup>) é 139,3 °C e seu calor de vaporização é de 413,6 J.g<sup>-1</sup> nesta temperatura. Determine a constante de Trouton do ácido propiônico e interprete o resultado.

**1.5)** Explique o comportamento anômalo em relação à regra de Trouton observado para os seguintes líquidos na Tabela 1.3.

TABELA 1.3 – CONSTANTE DE TROUTON

| Líquido            | Constante de Trouton (J.K <sup>-1</sup> .mol <sup>-1</sup> ) |
|--------------------|--|
| H <sub>2</sub> O   | 108,8  |
| CH <sub>3</sub> OH | 104,2  |
| HCOOH              | 64,5   |

1.6) Dez litros de ar seco, medidos a 22 °C e pressão atmosférica de 1 x 10<sup>6</sup> N.m<sup>-2</sup>, são passados por um saturador contendo etanol a 28 °C, resultando na vaporização de 1,974 g do líquido. Calcule a pressão de vapor do etanol a 28 °C e o volume final do gás saturado.

1.7) Resolva:

a) Partindo da equação de Clapeyron

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta \bar{S}}{\Delta \bar{V}}$$

deduza a equação de Clapeyron-Clausius em sua forma diferencial:

$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta \bar{H}_v}{RT^2}$$

explicitando todas as aproximações feitas nessa dedução.

b) Para chegar à forma integrada da equação de Clapeyron-Clausius, que relaciona linearmente o  $\ln P$  com o inverso da temperatura absoluta, qual outra aproximação é necessária? Em que condições é válida essa aproximação?

c) Se a função que relaciona o calor de vaporização de uma certa substância com a temperatura for

$$\Delta \bar{H}_v = A - BT$$

encontre a expressão que relaciona explicitamente a pressão de vapor dessa substância com a temperatura.

1.8) Considere os seguintes dados da Tabela 1.4 sobre a pressão de vapor do tetracloreto de carbono.

TABELA 1.4 – PRESSÃO DE VAPOR DO TETRACLORETO DE CARBONO

| Temperatura (°C)      | 0                      | 10                     | 30                     | 50                     | 70                     |
|-----------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|
| Pressão de vapor (Pa) | 4,40 x 10 <sup>3</sup> | 7,47 x 10 <sup>3</sup> | 1,91 x 10 <sup>4</sup> | 4,23 x 10 <sup>4</sup> | 8,29 x 10 <sup>4</sup> |

a) Em um sistema de eixos  $\ln P$  versus  $1/T$ , trace a função que relaciona linearmente a pressão de vapor do tetracloreto de carbono com a temperatura.

b) A partir do gráfico, obtenha o calor molar médio de vaporização do tetracloreto de carbono no intervalo de temperaturas considerado.

c) Determine a temperatura de ebulição do tetracloreto de carbono sob pressão de 6 x 10<sup>4</sup> Pa.

1.9) Para o ouro líquido é válida a seguinte expressão da pressão de vapor, na faixa de temperaturas entre 2315 e 2500 °C:

$$\ln P = -\frac{46310}{T} + 27,58, \text{ onde } P \text{ é dado em Pa.}$$

Determine o calor de vaporização molar do ouro.

**1.10)** A temperatura normal de ebulição do n-butanol é 118,1 °C e sua entalpia de vaporização nesta temperatura vale 48,5 kJ.mol<sup>-1</sup>. A que temperatura o n-butanol entra em ebulição sob pressão de 2,66 x 10<sup>3</sup> N.m<sup>-2</sup>?

**1.11)** A temperatura normal de ebulição do benzeno é 80,1°C. A pressão de vapor do benzeno a 60,6 °C é 5,86 x 10<sup>4</sup> N.m<sup>-2</sup>. Determine o calor de vaporização médio do benzeno nesse intervalo de temperaturas.

**1.12)** Uma indústria produz um *spray* do tipo aerossol que contém o gás Freon-12 (CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) como propelente, apesar das restrições dos ambientalistas. Para esta substância, conhecem-se os seguintes dados:

- calor de vaporização: 167,0 J.g<sup>-1</sup>
- temperatura normal de ebulição: - 29,2 °C

Calcule a pressão para a qual o recipiente deste aerossol deve ser projetado, de modo a suportar exposições às temperaturas do sol no verão (cerca de 50 °C).

**1.13)** Um aluno sintetizou, em uma disciplina experimental, um derivado de um composto orgânico. Para purificá-lo, pretende fazer uma destilação a pressão reduzida. Consultando uma tabela, verificou que o ponto de ebulição do composto formado é de 158 °C na pressão de 6,70 x 10<sup>2</sup> Pa. No entanto, a única bomba de vácuo disponível no laboratório reduz a pressão até 1,33 x 10<sup>3</sup> Pa. Sabendo que o calor molar de vaporização do composto formado é de 50,9 kJ.mol<sup>-1</sup>, determine a temperatura em que ocorrerá a destilação se o aluno utilizar a bomba de vácuo disponível no laboratório.

**1.14)** A prata líquida apresenta uma pressão de vapor de 1,86 x 10<sup>4</sup> Pa na temperatura de 1700 °C e de 3,87 x 10<sup>4</sup> Pa na temperatura de 1800 °C. A partir desses dados, calcule o calor molar de vaporização médio da prata líquida neste intervalo de temperaturas.

**1.15)** A pressão de vapor do cloreto de etila é encontrada em tabelas na seguinte forma:

$$\log P \text{ (mmHg)} = - \frac{0,05223a}{T} + b$$

onde  $a = 26319$  e  $b = 7,691$

- Calcule o valor do calor molar de vaporização do cloreto de etila.
- Determine a temperatura normal de ebulição do cloreto de etila.

**1.16)** Uma panela de pressão, com capacidade para 0,01 m<sup>3</sup>, possui uma válvula em forma de campânula, que pesa 0,03 kg, a qual se assenta sobre um pino cuja área é de 1 x 10<sup>-6</sup> m<sup>2</sup>. Sabendo que o calor de vaporização da água é 44,5 kJ.mol<sup>-1</sup>, determine sua temperatura de ebulição no interior da panela de pressão.

**1.17)** A temperatura normal de ebulição do benzeno é 80,1 °C. Com esse único dado, calcule a sua pressão de vapor a 40 °C, admitindo que o benzeno é um líquido normal.

**1.18)** A temperatura normal de ebulição do C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Br é 156,15 °C. Calcule aproximadamente a pressão de vapor do líquido a 100 °C, admitindo que ele se comporte como um líquido normal, e compare com o valor tabelado, que é de 1,934 x 10<sup>4</sup> N.m<sup>-2</sup>.

**1.19)** Um hidrocarboneto de fórmula mínima CH<sub>3</sub> ferve a -88,0 °C e tem calor de vaporização de 531,6 J.g<sup>-1</sup> em sua temperatura normal de ebulição. Encontre a fórmula molecular deste composto, admitindo que ele obedeça à regra de Trouton.

**1.20)** O calor de vaporização do éter etílico é  $370 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$  na sua temperatura normal de ebulição, que é de  $34,5 \text{ }^\circ\text{C}$ . Calcule:

- $dP/dT$  em torno da temperatura normal de ebulição;
- a temperatura de ebulição sob pressão de  $9 \times 10^4 \text{ Pa}$ ;
- a pressão de vapor a  $30 \text{ }^\circ\text{C}$ .

**1.21)** A pressão de vapor da acetonitrila varia à razão de  $3039 \text{ Pa}\cdot\text{K}^{-1}$ , em torno de sua temperatura normal de ebulição, que é  $80 \text{ }^\circ\text{C}$ . Calcule o seu calor molar de vaporização.

**1.22)** O calor de vaporização da água é  $40,6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  e o de um líquido A é  $29,3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; a pressão de vapor da água e do líquido A são iguais a  $150 \text{ }^\circ\text{C}$ . A temperatura normal de ebulição da água é  $100 \text{ }^\circ\text{C}$ .

- Encontre as equações lineares que dão a variação das pressões de vapor da água e do líquido A em função da temperatura.
- Determine a temperatura normal de ebulição do líquido A.

**1.23)** A pressão de vapor do 2,2-dimetilbutanol é dada pela equação:

$$\log P = -\frac{4849,3}{T} - 14,70 \log T + 53,112$$

onde  $P$  é dado em mmHg.

- Deduza a equação que dá a variação do calor de vaporização com a temperatura.
- Calcule o calor de vaporização a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ .
- Determine a temperatura crítica do 2,2-dimetilbutanol.

**1.24)** O calor de vaporização de um certo líquido, cuja temperatura normal de ebulição é  $120^\circ\text{C}$ , varia com a temperatura de acordo com a seguinte equação:

$$\Delta\bar{H}_v = 104650 - 125,58 T$$

- Obtenha a equação que dá a variação da pressão de vapor desse líquido em função da temperatura.
- Determine a pressão de vapor deste líquido a  $30^\circ\text{C}$ .
- Determine a temperatura crítica deste líquido.

**1.25)** A pressão de vapor de um certo líquido polar, de massa molar igual a  $58,5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ , é dada pela equação empírica:

$$\ln P = 10,6524 - 1230,3 T^{-1} - 31258,4 T^{-2}, \text{ onde } P \text{ é dado em mmHg}$$

As densidades do líquido e do vapor em equilíbrio, na temperatura normal de ebulição ( $329,7 \text{ K}$ ) são, respectivamente,  $1170 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$  e  $2,38 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ .

- Calcule o calor de vaporização do líquido na sua temperatura normal de ebulição.
- Determine a taxa de variação da pressão de vapor desse líquido com a temperatura.

## RESPOSTAS

1.2)  $\Delta G = 10,22 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$ ;  $\Delta P = 2,28 \times 10^5 \text{ Pa}$

1.3) entropia

1.4)  $74,2 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$

1.6)  $9,37 \times 10^3 \text{ Pa}$ ;  $0,0113 \text{ m}^3$

1.8) b)  $32740 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$ ;

c)  $60,1 \text{ }^\circ\text{C}$

1.9)  $385,0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

1.10)  $41,33 \text{ }^\circ\text{C}$

1.11)  $27,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

1.12)  $1,20 \times 10^6 \text{ Pa}$

1.13)  $179,71 \text{ }^\circ\text{C}$

1.14)  $249 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

1.15) a)  $26,32 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ;

b)  $12,65 \text{ }^\circ\text{C}$

1.16)  $139 \text{ }^\circ\text{C}$

1.17)  $2,73 \times 10^4 \text{ Pa}$

1.18)  $2,175 \times 10^4 \text{ Pa}$

1.19)  $\text{C}_2\text{H}_6$

1.20) a)  $3524,67 \text{ Pa}\cdot\text{K}^{-1}$ ;

b)  $31,29 \text{ }^\circ\text{C}$ ;

c)  $8,49 \times 10^4 \text{ Pa}$

1.21)  $31080 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$

1.22) b)  $356,5 \text{ K}$

1.23) a)  $\Delta H_v = 92850 - 122T$ ;

b)  $59,4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ;

c)  $486,7 \text{ }^\circ\text{C}$

1.24) a)  $\ln P = 12587/T - 15,1 \ln T + 133,75$ ;

b)  $379,83 \text{ Pa}$ ;

c)  $560 \text{ }^\circ\text{C}$

1.25) a)  $11805 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$ ;

b)  $1460 \text{ Pa}\cdot\text{K}^{-1}$

# Ponto triplo. Equilíbrio sólido-vapor e sólido-líquido

## 2.1 – PONTO TRIPLO. DIAGRAMA DAS FASES DA ÁGUA

A regra das fases, para um sistema puro, dá

$$L = c + 2 - \varphi = 3 - \varphi$$

e, como o número de fases não pode ser inferior à unidade, o sistema será, no máximo, divariante. Portanto, um diagrama de coordenadas retangulares  $P - T$  permite descrever todos os estados de equilíbrio de uma substância pura. A Figura 2.1 refere-se à água e, nesse diagrama, a escala do eixo das pressões está deformada para permitir, num pequeno espaço, a representação de pequenos e grandes intervalos de pressão.

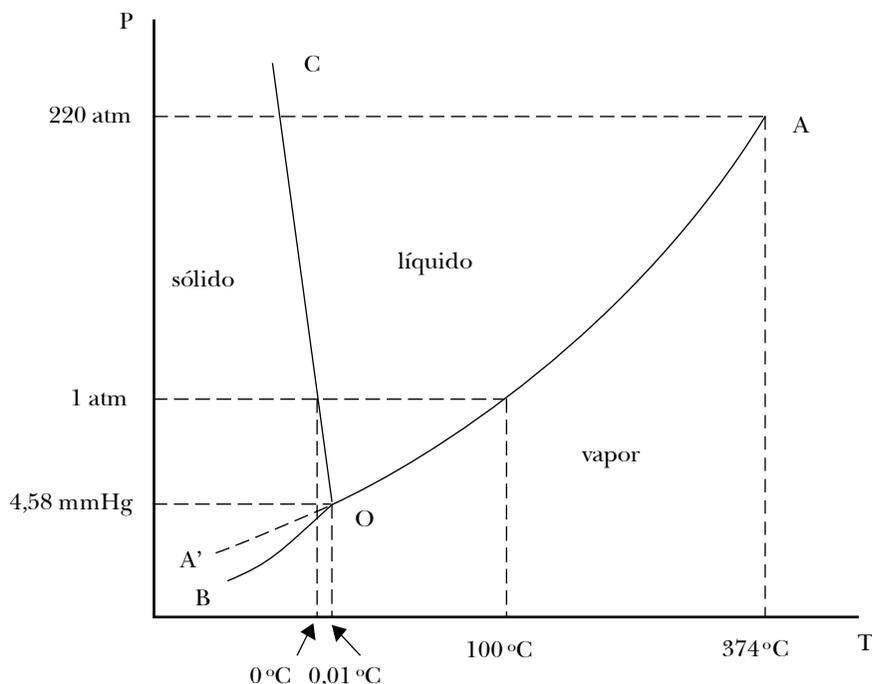
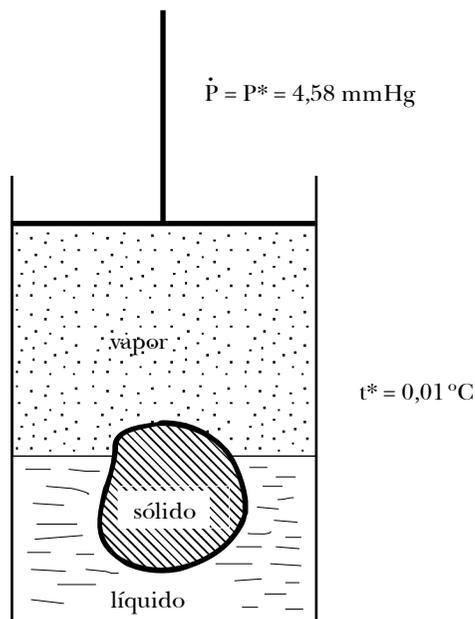


Figura 2.1 – Diagrama das fases da água

A curva  $OA$  deste diagrama é representativa do equilíbrio líquido-vapor estudado anteriormente (curva de vaporização). O ponto extremo superior,  $A$ , corresponde ao ponto crítico da água e o ponto extremo inferior é o ponto triplo  $O$ . O ponto triplo pode ser atingido por resfriamento do equilíbrio líquido-vapor até a temperatura em que aparece o primeiro cristal. O sistema torna-se então trifásico e invariante, pois há *uma única temperatura,  $T^*$ , e uma única pressão,  $P^*$* , características da substância considerada, em que é possível a coexistência em equilíbrio das três fases (Figura 2.2).

$$\text{sólido} = \text{líquido} = \text{vapor}$$

$$\mu^{(s)} = \mu^{(l)} = \mu^{(g)}$$



**Figura 2.2** — Equilíbrio entre fases no ponto triplo da água

O ponto triplo é um ponto singular do diagrama das fases, pois é determinado pela interseção das curvas *OA* (vaporização), *OB* (sublimação) e *OC* (fusão). A pressão do vapor de água nessas condições é igual a 4,58 mmHg e a temperatura, rigorosamente invariável, foi escolhida como ponto fixo da escala Kelvin, fazendo  $T^* = 273,16$  K, segundo convenção internacional. Essa temperatura corresponde a  $t^* = 0,01$  °C na escala Celsius.

O ponto triplo de uma substância não deve ser confundido com o ponto de fusão. Este último representa o equilíbrio monovariante entre líquido e sólido sob uma pressão externa superior à do ponto triplo, de modo que o vapor esteja excluído do equilíbrio. A temperatura de equilíbrio líquido-sólido dependerá, portanto, da pressão externa e, quando esta for de uma atmosfera, tem-se a temperatura normal de fusão,<sup>2</sup> invariável e característica de cada substância.

A temperatura normal da fusão da água foi escolhida como ponto fixo inferior da escala Celsius (ponto do gelo) fazendo-a igual a 0,000 °C ou 273,15 K. A diferença entre a temperatura do ponto triplo e a temperatura normal de fusão da água é, portanto, de 0,01 °C, correspondendo a primeira a um equilíbrio trifásico e invariante, e a segunda a um equilíbrio difásico e monovariante.

A uma pressão inferior ou superior à do ponto triplo só duas fases podem subsistir em equilíbrio. Se  $\dot{P} < P^*$ , o líquido desaparece, permanecendo apenas o sólido e o vapor em equilíbrio (curva de sublimação *OB*). Ao contrário, quando  $\dot{P} > P^*$ , subsistem em equilíbrio o líquido e o vapor (curva de vaporização *OA*) ou o sólido e o líquido (curva de fusão *OC*).

<sup>2</sup> Note-se que a temperatura normal de fusão é obtida quando a pressão externa for igual a 1 atm, ao passo que a temperatura padrão de fusão corresponde a uma pressão externa de 1 bar.

## 2.2 – EQUILÍBRIO SÓLIDO-VAPOR

A uma pressão inferior à pressão do ponto triplo ( $P < P^*$ ), o equilíbrio sólido-vapor pode ser atingido, quer resfriando o vapor, quer aquecendo o sólido (Figura 2.3). No primeiro caso (transformação  $V \rightarrow x$ ), tem-se condensação do vapor sob forma de sólido cristalino. É o que acontece quando neve ou geada se precipitam por efeito do resfriamento de camadas atmosféricas, em que a pressão parcial do vapor de água é inferior a 4,58 mmHg. Note-se que o resfriamento de regiões da atmosfera em que a pressão parcial do vapor de água é superior a 4,58 mmHg pode levar à saturação e precipitação líquida (chuva). Outro exemplo é a precipitação de flor-de-enxofre por condensação do vapor de enxofre, sobre superfícies frias, de modo que a pressão deste se mantém abaixo da pressão do ponto triplo.

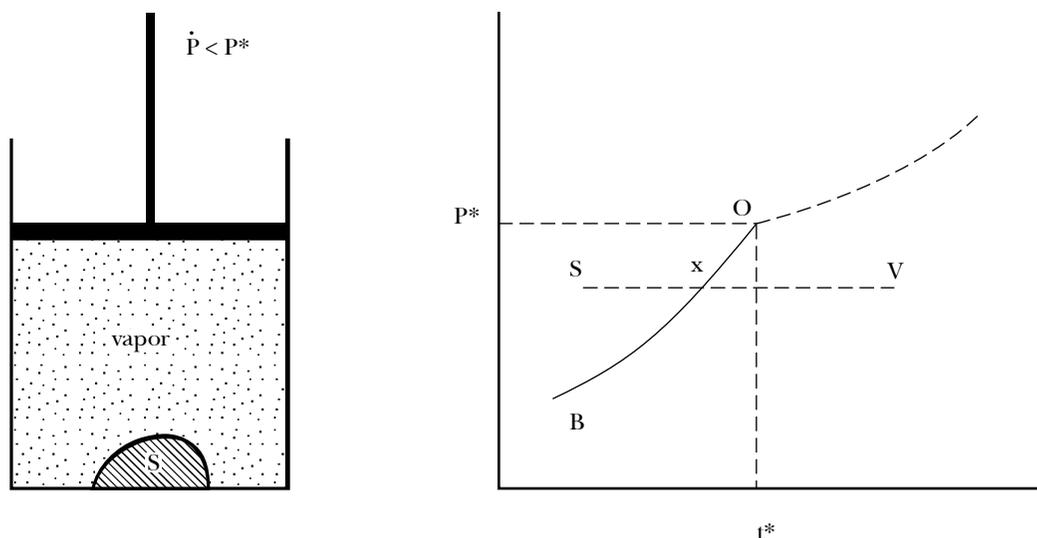


Figura 2.3 – Equilíbrio sólido-vapor

No segundo caso (transformação  $S \rightarrow x$ ), tem-se a sublimação do sólido, isto é, a passagem do sólido diretamente a vapor. É por isso que a curva  $OB$ , lugar dos pontos representativos do equilíbrio sólido-vapor, chama-se curva de sublimação. A sublimação de um sólido só é possível se a sua pressão de vapor for mantida abaixo da pressão de vapor do ponto triplo. Se esta última for elevada, como acontece com certas substâncias, a condição é fácil de manter-se; a velocidade de sublimação é considerável, o que permite a purificação do sólido por sublimação e condensação.

Considere-se o iodo, para o qual  $t^* = 114,5^\circ\text{C}$  e  $P^* = 90,0$  mmHg. Se o iodo sólido for aquecido a temperatura inferior a  $114^\circ\text{C}$ , ele vaporiza sem fundir; se o vapor for condensado sobre uma superfície fria, de modo que a pressão de vapor se mantenha abaixo de 90,0 mmHg, o sólido continuará a sublimar e a condensar-se sob forma cristalina. Ácido benzóico e naftaleno são substâncias que também sublimam facilmente e são assim purificadas.

Sólidos aquecidos em vaso aberto, sob a pressão atmosférica, vão sempre fundir se a pressão do ponto triplo for inferior a uma atmosfera ( $P^* < 1$  atm). O contrário sucede em alguns casos, quando a pressão do ponto triplo é superior a uma atmosfera ( $P^* > 1$  atm). Então,  $P^*$  não pode ser atingida e o sólido vai sempre sublimar, sem fundir. Tais substâncias só fundem se aquecidas em recipiente fechado, porque só então a pressão de vapor pode ultrapassar a pressão do ponto triplo.

As seguintes substâncias sempre sublimam quando aquecidas em vaso aberto:

$$\text{CO}_2 (s) \quad t^* = -56,4 \text{ }^\circ\text{C} \quad P^* = 5,11 \text{ atm}$$

$$\text{As} (s, \text{ cinzento}) \quad t^* = 818 \text{ }^\circ\text{C} \quad P^* = 35,8 \text{ atm}$$

$$\text{P} (s, \text{ violeta}) \quad t^* = 595 \text{ }^\circ\text{C} \quad P^* = 43,1 \text{ atm}$$

De grande utilidade na indústria e no laboratório é o  $\text{CO}_2$  sólido, chamado *gelo seco*, porque sublima sob a pressão atmosférica sem deixar resíduo líquido e retira do meio externo o calor de sublimação: daí seu emprego como refrigerante.

### 2.3 – ENTALPIA DE SUBLIMAÇÃO

Entalpia de sublimação ou calor de sublimação numa dada temperatura é a diferença entre a entalpia do vapor e a entalpia do sólido, nesta temperatura:

$$\Delta H_s = H^{(g)} - H^{(s)} \quad (2.1)$$

A sublimação isotérmica se realiza sob pressão constante, que é a pressão de vapor da substância, na temperatura considerada. O processo é, portanto, reversível, isotérmico e isobárico. Nessas condições,

$$\Delta H_s = q_r = T\Delta S \quad (2.2)$$

Por outro lado, a pressão constante,  $\Delta H = \Delta U + P\Delta V$  e

$$\Delta H_s = \Delta U_s + P[V^{(g)} - V^{(l)}] \quad (2.3)$$

O volume do sólido pode ser desprezado em presença do volume de igual massa de vapor. Além disso, admitindo que este último se comporte como gás ideal, ter-se-á para a sublimação de um mol de substância:

$$\Delta \bar{H}_s \approx \Delta \bar{U}_s + RT \quad (2.4)$$

onde  $\Delta \bar{U}_s$  é o calor intrínseco de sublimação e  $RT$  é o trabalho de expansão que sempre acompanha a sublimação. A entalpia de sublimação é igual à soma das entalpias de fusão e de vaporização, tomadas em temperaturas próximas do ponto triplo onde coexistem as três fases:

$$\Delta H_s = \Delta H_f + \Delta H_v \quad (2.5)$$

Segundo a Lei de Hess, numa dada temperatura,

|                  |  |
|------------------|--|
| sólido = líquido | $\Delta H_f$                           |
| líquido = vapor  | $\Delta H_v$                           |
| sólido = vapor   | $\Delta H_s = \Delta H_f + \Delta H_v$ |

### 2.4 – PRESSÃO DE SUBLIMAÇÃO E TEMPERATURA

A taxa de variação da pressão de vapor de um sólido com a temperatura em torno de uma certa temperatura,  $T$ , é dada pela equação de Clapeyron:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_s}{T[V^{(g)} - V^{(s)}]} \quad (2.6)$$

Tal como no equilíbrio líquido-vapor, esta equação se reduz à equação de Clapeyron-Clausius:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta \bar{H}_s P}{RT^2} \quad (2.7)$$

ou

$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta \bar{H}_s}{RT^2} \quad (2.8)$$

Vê-se que  $dP/dT$  será sempre positivo e que a inclinação da curva de sublimação será maior que a inclinação da curva de vaporização, nas proximidades do ponto triplo, porque  $\Delta \bar{H}_s > \Delta \bar{H}_v$ .

## 2.5 – EQUILÍBRIO SÓLIDO-LÍQUIDO

Sólido e líquido são denominados fases condensadas e seu equilíbrio, com exclusão do vapor, só pode ser atingido em pressão *superior* à do ponto triplo ( $\dot{P} > P^*$ ). Esta pressão não é, portanto, uma pressão de vapor, mas uma pressão hidrostática igual à pressão externa,  $\dot{P}$  (Figura 2.4).

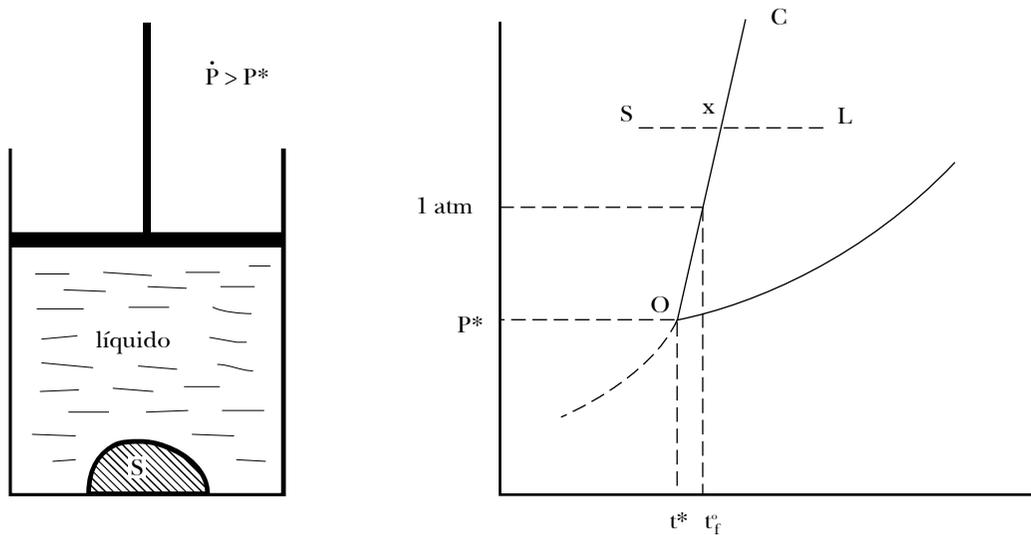


Figura 2.4 – Equilíbrio sólido-líquido

Sob uma dada pressão externa, o equilíbrio sólido-líquido pode ser atingido por aquecimento do sólido (fusão) ou por resfriamento do líquido (solidificação).

sólido  $\rightleftharpoons$  líquido

$$\mu^{(s)} = \mu^{(l)}$$

Nessas condições, o sistema em equilíbrio é monovariante. Isso significa que fixada a pressão, o equilíbrio só é possível numa única e determinada temperatura, chamada temperatura de fusão (ou de solidificação).

*Temperatura de fusão de uma substância é a temperatura de equilíbrio entre as fases sólida e líquida da substância, sob uma dada pressão externa, havendo tantas temperaturas de fusão quantos forem os valores possíveis da pressão externa. Por isso, define-se temperatura normal de fusão, que é a temperatura de equilíbrio sólido-*

líquido sob a pressão de uma atmosfera. Na prática, essa é determinada em um recipiente aberto, estando o líquido saturado de ar. Embora se tenha, nesse caso, mais uma fase presente (ar), o vapor que se desprende não está em equilíbrio, pois acima da pressão do ponto triplo, o sistema é monovariante.

Os pontos representativos dos equilíbrios sólido-líquido, sob diferentes pressões externas (pontos de fusão), constituem a curva *OC*, ao longo da qual *T* é função de *P* ou inversamente (Figura 2.4). A temperatura de fusão de uma substância pura é idêntica à temperatura de solidificação, sendo, além disso, independente das quantidades de sólido e líquido em equilíbrio.

A água apresenta uma única fase líquida, mas diversas fases sólidas, conhecidas como gelo I, II, III, V, VI e VII. É um caso de polimorfia e a cada forma sólida corresponde a uma diferente estrutura cristalina. O gelo I é o gelo comum, estável até uma pressão da ordem de 2000 atm. Acima dessa pressão aparecem as outras formas sólidas e o diagrama da Figura 2.5 mostra a existência, nesta região, de diversos pontos triplos (2, 3, 4, 5, 6, 7) representativos da coexistência de líquido e dois sólidos ou de três sólidos. O ponto triplo (1) é o que foi discutido anteriormente e corresponde ao equilíbrio entre sólido, líquido e vapor sob a pressão de 4,58 mmHg ou, aproximadamente 0,006 atm. Observe-se que a temperatura de fusão do gelo I diminui com a pressão, mas o contrário se verifica para as formas III, V e VI. No ponto triplo (7), gelo VI, gelo VII e água líquida se encontram em equilíbrio na temperatura de 81,6 °C e sob a pressão de 22400 atm. Note-se ainda, quanto ao diagrama, que a escala das pressões não é uniforme para permitir a representação de pequenos e grandes intervalos de pressão.

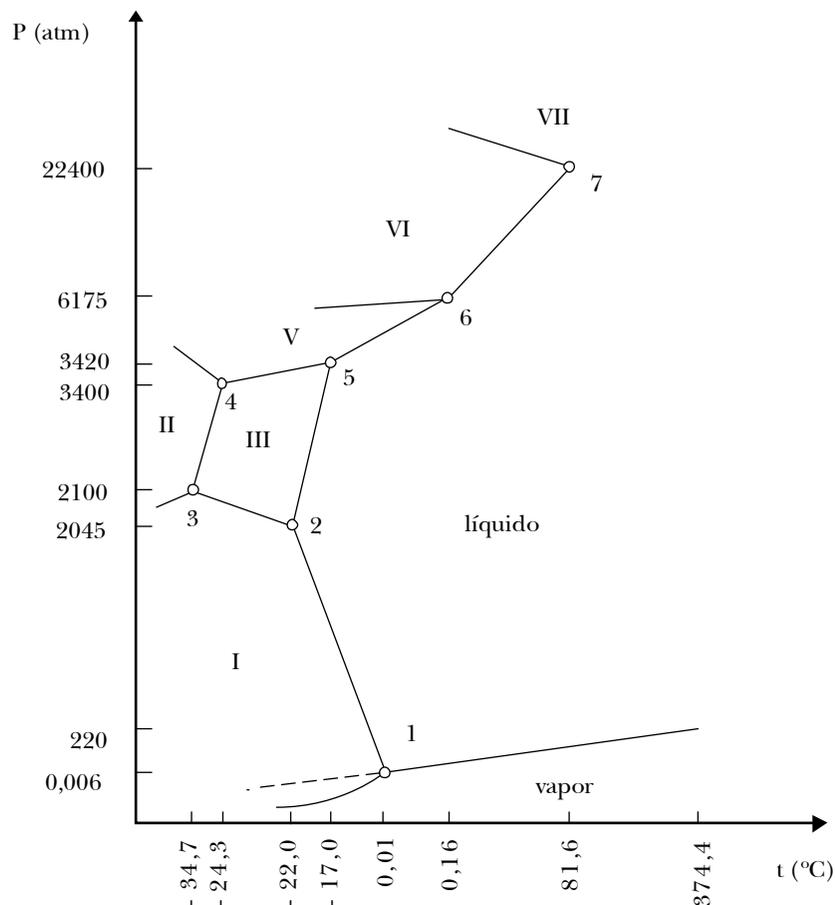


Figura 2.5 — Diagrama das fases da água sob pressões elevadas

## 2.6 – ENTALPIA DE FUSÃO

Entalpia de fusão ou calor de fusão, numa dada temperatura, é a diferença entre a entalpia do líquido e a entalpia do sólido, nessa temperatura:

$$\Delta H_f = H^{(l)} - H^{(s)} \quad (2.9)$$

A fusão isotérmica se realiza sob a pressão constante, que corresponde ao equilíbrio. O processo é reversível, isotérmico e isobárico. Nessas condições,

$$\Delta H_f = q_r = T\Delta S \quad (2.10)$$

Por outro lado, sob pressão constante,

$$\Delta H = \Delta U + P\Delta V$$

e

$$\Delta H_f = \Delta U_f + P[V^{(l)} - V^{(s)}] \quad (2.11)$$

Sendo muito pequena a diferença de densidade entre as fases condensadas, na mesma temperatura,  $V^{(l)} \approx V^{(s)}$ , e

$$\Delta H_f \approx \Delta U_f \quad (2.12)$$

Uma substância pode fundir a diferentes temperaturas, fazendo variar a pressão externa, com o que varia também o calor de fusão. Segundo a Lei de Kirchhoff, se teria:

$$\left[ \frac{\partial(\Delta H_f)}{\partial T} \right]_P = C_p^{(l)} - C_p^{(s)} \quad (2.13)$$

se a pressão  $P$  não variasse quando varia a temperatura de fusão.

Não é, entretanto, o que acontece e um tratamento termodinâmico mais rigoroso mostra que a equação (2.13) deve ser corrigida, dando

$$\frac{d(\Delta H_f)}{dT} = C_p^{(l)} - C_p^{(s)} + \frac{\Delta H_f}{T} \quad (2.14)$$

na qual não figura mais a condição de pressão constante.

Dados empíricos mostram que, para muitas substâncias, a razão entre a temperatura normal de fusão e a temperatura crítica, ambas medidas na escala absoluta, é aproximadamente constante:

$$\frac{T_f}{T_c} \approx 0,44 \quad (2.15)$$

Esta regra é semelhante à regra de Guldberg, já encontrada no estudo do equilíbrio líquido-vapor:

$$\frac{T_e}{T_c} \approx 0,6 \quad (2.16)$$

Combinando as duas relações,

$$\frac{T_f}{T_e} \approx \frac{0,44}{0,6} \approx 0,7 \quad (2.17)$$

o que significa que, para muitas substâncias, a temperatura de fusão é sete décimos da temperatura de ebulição, medidas ambas na escala absoluta. Vê-se, também, que substâncias que obedecem às regras (2.15) e (2.16) possuem idênticas temperaturas reduzidas de fusão e de ebulição.

## 2.7 – ENTROPIA E ENERGIA LIVRE DE FUSÃO

Viu-se na equação (2.10) que

$$\Delta S = \frac{q_r}{T} = \frac{\Delta H_f}{T} \quad (2.18)$$

De acordo com Walden (1908), uma regra análoga à de Trouton para a vaporização se aplica à fusão. Para muitos compostos, a entropia molar de fusão é aproximadamente independente da natureza da substância, obtendo-se

$$\frac{\Delta \bar{H}_f}{T_f} \approx 55 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1} \quad (2.19)$$

enquanto, para elementos, obtém-se cerca de 8 a 12 J.mol<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup>.

Quanto à energia livre de fusão, ela é nula para a fusão em equilíbrio, pois, segundo a equação (2.18),  $\Delta H = T\Delta S$  e

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = 0 \quad (2.20)$$

Todavia, se a temperatura for superior à temperatura de equilíbrio,  $T\Delta S > \Delta H$  e  $\Delta G < 0$ : a fusão se torna espontânea ou irreversível. Ao contrário, em temperatura inferior à de equilíbrio,  $T\Delta S < \Delta H$  e  $\Delta G > 0$ : é a solidificação que se torna espontânea.

## 2.8 – PRESSÃO EXTERNA E TEMPERATURA DE FUSÃO

A temperatura de fusão de uma substância aumenta ligeiramente com a pressão ( $dT/dP > 0$ ), constituindo a água, o bismuto e o antimônio exceções para as quais  $dT/dP < 0$ . Este resultado é deduzido da equação de Clapeyron, aplicada ao equilíbrio sólido-líquido:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_f}{T[V^{(l)} - V^{(s)}]} \quad (2.21)$$

O calor de fusão é sempre uma quantidade positiva ( $\Delta H_f > 0$ ). A variação de volume é também, geralmente, uma quantidade positiva, pois  $V^{(l)} > V^{(s)}$ . Por isso,  $dT/dP > 0$  e a curva de fusão, *OC*, está levemente inclinada para a direita (Figura 2.4). Acontece o contrário com a água, o bismuto e o antimônio, casos em que o sólido sobrenada no líquido por ser o sólido menos denso, ( $V^{(l)} < V^{(s)}$ ). Por isso, no diagrama da água (Figura 2.1), a curva de fusão, *OC*, está ligeiramente inclinada para a esquerda e  $dT/dP < 0$ .

### Exemplo 2.1

Calcular o coeficiente de variação da temperatura de fusão da água com a pressão externa, em torno da temperatura normal de ebulição. São dados:

$$V^{(l)} = 1,001 \text{ L}\cdot\text{kg}^{-1} \quad V^{(s)} = 1,0907 \text{ L}\cdot\text{kg}^{-1}$$

$$\Delta H_f = 334 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$$

Para se obter  $dT/dP$  em K.bar<sup>-1</sup>,  $\Delta V$  deve ser expresso em m<sup>3</sup>.kg<sup>-1</sup> e  $\Delta H_f$  em J.kg<sup>-1</sup>:

$$\frac{dT}{dP} = \frac{273,15 \times (1,001 - 1,0907) \times 10^{-3}}{334 \times 10^3} = -0,0073 \text{ K}\cdot\text{bar}^{-1}$$

valor que pouco difere do experimental ( $-0,0075 \text{ K}\cdot\text{bar}^{-1}$ ).

A Tabela 2.1 dá a variação da temperatura de fusão,  $\Delta T$ , de algumas substâncias, provocada por um acréscimo de pressão  $\Delta P = 1000$  bar.

TABELA 2.1 — INFLUÊNCIA DA PRESSÃO SOBRE A TEMPERATURA DE FUSÃO

| Substância    | $T_f$<br>(K) | $\Delta H_f$<br>(kJ.kg <sup>-1</sup> ) | $\Delta V$<br>(L.kg <sup>-1</sup> ) | $\Delta T$ para 1000 bar |           |
|---------------|--------------|--|-------------------------------------|--------------------------|-----------|
|               |              |  |                                     | Calculado                | Observado |
| água          | 273,15       | 334                                    | - 0,0906                            | - 7,5                    | - 7,4     |
| ácido acético | 289,8        | 187                                    | 0,01595                             | 25,0                     | 24,4      |
| estanho       | 505          | 59                                     | 0,00389                             | 3,40                     | 3,28      |
| bismuto       | 544          | 53                                     | - 0,00342                           | - 3,56                   | - 3,55    |

## 2.9 – SUPERFUSÃO

Às vezes, o resfriamento rápido do sistema líquido-vapor não conduz à formação do sólido no ponto triplo,  $O$ , e o líquido permanece em equilíbrio com o vapor ao longo da curva  $OA'$ , numa região em que a fase estável é o sólido (Figura 2.1).

O fenômeno, conhecido como superfusão, é um caso particular de *transformação suspensa*. Tem-se, na superfusão, um equilíbrio metaestável entre líquido e vapor, bastando agitar o líquido superfundido ou introduzir um germe cristalino para que se verifique a cristalização total e instantânea do líquido. Vê-se que a fase metaestável possui uma pressão de vapor maior que a fase estável, na mesma temperatura, o que significa maior fugacidade e maior potencial químico. Esta constatação é comum a todas as transformações suspensas e indica a tendência da fase metaestável de converter-se na estável, ainda que possa manter-se naquele estado por tempo indeterminado.

## 2.10 – PROBLEMAS PROPOSTOS

**2.1)** As densidades do estanho sólido e do estanho líquido são, respectivamente, 6540 kg.m<sup>-3</sup> e 6740 kg.m<sup>-3</sup> na temperatura normal de fusão (505 K). Sabendo que  $\Delta \bar{H}_f = 7,00$  kJ.mol<sup>-1</sup>, calcule a pressão que deve ser aplicada ao sólido para diminuir sua temperatura de fusão em 10 graus.

**2.2)** A base de um patim para patinar no gelo é constituída de uma lâmina de dimensões 0,025 x 75 mm. Calcule o ponto de fusão do gelo na base de um patim usado por uma pessoa de 65 kg.

$$\text{Dados: } g = 10 \text{ m.s}^{-2} \quad \rho_{\text{gelo}} = 917 \text{ kg.m}^{-3} \quad \rho_{\text{água}} = 1000 \text{ kg.m}^{-3}$$

$$\Delta \bar{H}_f = 6010 \text{ J.mol}^{-1}$$

**2.3)** A pressão de vapor do cádmio é dada em tabelas pela expressão:

$\log P = -\frac{a}{T} + b$ , para  $P$  em mmHg e  $T$  em K. Para o cádmio sólido, para a faixa de temperaturas entre 150 e 321 °C,  $a = 5683$  e  $b = 8,564$  e para o Cd líquido, entre 500 e 840 °C,  $a = 5218$  e  $b = 7,897$ . Calcule o ponto triplo do Cd a partir desses dados.

**2.4)** Na temperatura de -1 °C, a pressão de vapor do gelo é 562,1 Pa e seu calor de sublimação é 51,00 kJ.mol<sup>-1</sup>. Na temperatura de 10 °C, a pressão de vapor da água é 1,227 x 10<sup>3</sup> Pa e o calor de

vaporização,  $44,45 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . A partir desses dados, determine a pressão e a temperatura do ponto triplo da água. Explique o porquê das diferenças encontradas em relação aos valores experimentais:  $T^* = 273,16 \text{ K}$  e  $P^* = 607,80 \text{ Pa}$ .

**2.5)** Para uma substância Y, cuja massa molar é  $127 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ , conhecem-se os seguintes dados:

- calor de fusão =  $15,52 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
- temperatura normal de fusão =  $70 \text{ }^\circ\text{C}$
- $\rho_{\text{sólido}} = 1450 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$  e  $\rho_{\text{líquido}} = 1150 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$  a  $70 \text{ }^\circ\text{C}$
- pressão de vapor a  $70 \text{ }^\circ\text{C} = 666,45 \text{ Pa}$  e a  $100 \text{ }^\circ\text{C} = 2665,8 \text{ Pa}$

Calcular o calor de vaporização molar, o calor de sublimação molar e a temperatura normal de ebulição da substância Y. Se a pressão for aumentada para  $1 \times 10^7 \text{ Pa}$ , a temperatura de fusão aumentará ou diminuirá?

**2.6)** Quando o etanol congela a  $-3,65 \text{ }^\circ\text{C}$ , sua densidade varia de  $789 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$  para  $891 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ . Sua entalpia de fusão é  $8,68 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Calcule a pressão a qual o etanol deve ser submetido para congelar na mesma temperatura que a água, ou seja,  $0 \text{ }^\circ\text{C}$ .

**2.7)** A partir do diagrama de equilíbrio entre fases da água (Figura 2.2), explique em que condições ocorre a formação atmosférica de chuva, de neve e de granizo.

**2.8)** Em uma manhã fria e seca, no interior do Rio Grande do Sul, a temperatura ambiente chegou a  $-3 \text{ }^\circ\text{C}$  e a pressão de vapor da água era de  $533,16 \text{ Pa}$ . Verifique se com essa pressão de vapor d'água havia condições para a formação de geada nesse local.

Dados:

- calor de sublimação da água =  $48,0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ;
- ponto triplo da água =  $273,16 \text{ K}$  e  $607,80 \text{ Pa}$ .

**2.9)** O ponto normal de fusão do enxofre monoclinico é  $114 \text{ }^\circ\text{C}$ . A variação de volume durante a fusão é de  $4,1 \times 10^{-5} \text{ m}^3\cdot\text{kg}^{-1}$  e a variação de entalpia é  $1765,6 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Determine a temperatura de fusão do enxofre quando a pressão aumentar de  $1 \times 10^8 \text{ Pa}$ .

**2.10)** A pressão de vapor do benzeno líquido é de  $6,028 \times 10^3 \text{ Pa}$  na temperatura de  $10 \text{ }^\circ\text{C}$  e  $1,579 \times 10^4 \text{ Pa}$  na temperatura de  $30 \text{ }^\circ\text{C}$ . A pressão de vapor do benzeno sólido é de  $2,98 \times 10^2 \text{ Pa}$  a  $-30 \text{ }^\circ\text{C}$  e  $3,265 \times 10^3 \text{ Pa}$  a  $0 \text{ }^\circ\text{C}$ . Determine:

- a) a temperatura na qual o benzeno sólido funde em equilíbrio com seu próprio vapor (ponto triplo);
- b) o calor de fusão médio do benzeno;
- c) a expressão da pressão de vapor em função da temperatura para o equilíbrio de sublimação do benzeno.

**2.11)** O chumbo sólido não flutua no chumbo líquido. A partir dessa informação e usando uma equação adequada, explique se o ponto de fusão do chumbo aumentará ou diminuirá quando se aumenta a pressão do sistema.

**2.12)** Calcule a pressão necessária para que a temperatura de fusão da água diminua de  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  em relação à sua temperatura normal de fusão ( $0 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

$$\text{Dados: } \rho_{\text{H}_2\text{O}} = 1000 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3} \quad \rho_{\text{gelo}} = 917 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3} \quad (\Delta H_f)_{\text{H}_2\text{O}} = 6010 \text{ J/mol}$$

**2.13)** Calcule a temperatura de fusão da água na base de uma montanha de gelo situada na Antártica. Para efeitos de cálculo, admita que a montanha tem a forma de um paralelepípedo regular, cuja base mede 50 m x 100 m, e cuja altura é de 500 m.

$$\text{Dados: } \rho_{\text{H}_2\text{O}} = 1000 \text{ kg.m}^{-3} \quad \rho_{\text{gelo}} = 917 \text{ kg.m}^{-3} \quad \Delta H_f(\text{H}_2\text{O}) = 6010 \text{ J/mol}$$

**2.14)** Sabendo que a entalpia de fusão do mercúrio em sua temperatura normal de fusão (234,3 K) é  $2292 \text{ J.mol}^{-1}$  e que sua variação de volume na fusão é de  $0,517 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ , calcule qual deve ser a altura de uma coluna de mercúrio líquido ( $\rho = 13600 \text{ kg.m}^{-3}$ ) para que a base da mesma congele na temperatura de 234,5 K.

## RESPOSTAS

**2.1)**  $2,8 \times 10^8 \text{ Pa}$

**2.2)**  $-23,6 \text{ }^\circ\text{C}$

**2.3)** 697 K; 2,57 mmHg

**2.4)** 273,55 K; 629,85 Pa

**2.5)**  $\Delta H_v = 49152 \text{ J.mol}^{-1}$ ;  $\Delta H_s = 64673 \text{ J.mol}^{-1}$ ;  $T_e = 484,1 \text{ K}$

**2.6)** 131 MPa

**2.8)**  $T_e = -1,68 \text{ }^\circ\text{C}$ ; há condições para formação de geada.

**2.9)** 415,8 K

**2.10)** a) 278 K;

b)  $9687 \text{ J.mol}^{-1}$ ;

c)  $\ln P = -5293,7 / T + 27,48$

**2.11)** Aumentará.

**2.12)**  $2,806 \times 10^8 \text{ Pa}$

**2.13)** 272,8 K

**2.14)** 28,3 m



### 3.1 – POLIMORFIA

Dá-se o nome de *polimorfia* à propriedade que possuem certas substâncias, tanto elementos como combinações, de se apresentarem sob duas ou mais formas cristalinas distintas quanto à estrutura e quanto às propriedades termodinâmicas, constituindo assim diferentes fases sólidas, embora exista uma única fase líquida e uma única fase gasosa. Tem-se dado também o nome de *alotropia* a esta manifestação, mas, em geral, reserva-se este termo para designar a polimorfia dos elementos, assim como a existência dos gases  $O_2$  e  $O_3$ . A polimorfia manifesta-se sob as modalidades de enantiotropia e de monotropia, conforme a transição entre as formas cristalinas seja reversível ou se verifique numa única direção. A existência de quatro ou mais fases possibilita a existência de diversos pontos triplos mas, como a variância não pode ser negativa, não é possível a coexistência de mais de três fases em equilíbrio.

### 3.2 – ENANTIOTROPIA

Considere-se uma substância que, além dos estados líquido e gasoso, assume duas estruturas cristalinas, o sólido  $\alpha$  e o sólido  $\beta$ . A enantiotropia caracteriza-se pela existência de uma temperatura definida de transição do sólido  $\alpha$  para o sólido  $\beta$ , sob uma dada pressão, tal como a temperatura de fusão marca a conversão do sólido no líquido. Em ambos os casos, o fenômeno é reversível e as duas fases só podem coexistir em equilíbrio numa única e definida temperatura, na qual ambas possuem o mesmo potencial químico e, portanto, a mesma fugacidade (ou pressão de vapor).

$$\text{sólido } \alpha \rightleftharpoons \text{sólido } \beta$$

$$\mu^{(\alpha)} = \mu^{(\beta)}$$

Assim, a conversão do enxofre  $\alpha$  (rômbico) no enxofre  $\beta$  (monoclínico) verifica-se exatamente na temperatura de  $95,39^\circ\text{C}$  sob a pressão de uma atmosfera. Acima dessa temperatura, o enxofre  $\alpha$  possui um potencial químico mais elevado que o enxofre  $\beta$ , o que significa maior pressão de vapor. Nessas condições, o sólido  $\alpha$  encontra-se em equilíbrio metaestável e tende a converter-se no sólido  $\beta$ , que é a fase estável. O inverso verifica-se abaixo de  $95,39^\circ\text{C}$ , quando é o enxofre  $\beta$  que se encontra em estado metaestável e possui maior pressão de vapor.

O iodeto mercúrico é outro exemplo. Quando precipitado, ele se apresenta de cor amarela, que passa imediatamente à vermelha. Essa é a forma estável na temperatura ambiente e cristaliza no sistema tetragonal (octaedros). Mas aquecida a  $126^\circ\text{C}$ , ela se converte na forma amarela, que cristaliza no sistema ortorrômbico (placas). O resfriamento inverte a transformação.

Um sistema puro é, no máximo, divariante e, por isso, todos os estados de equilíbrio podem ser representados por pontos de um diagrama de coordenadas  $P-T$  (Figura 3.1). A existência de quatro fases permite prever seis seqüências de equilíbrios difásicos (monovariantes), representadas por seis curvas, assim como quatro equilíbrios trifásicos (nulivariantes), representados por quatro pontos triplos gerados cada qual pela interseção de três curvas. Das seis séries de equilíbrios difásicos, três são entre fases condensadas e três entre as fases condensadas e o vapor.

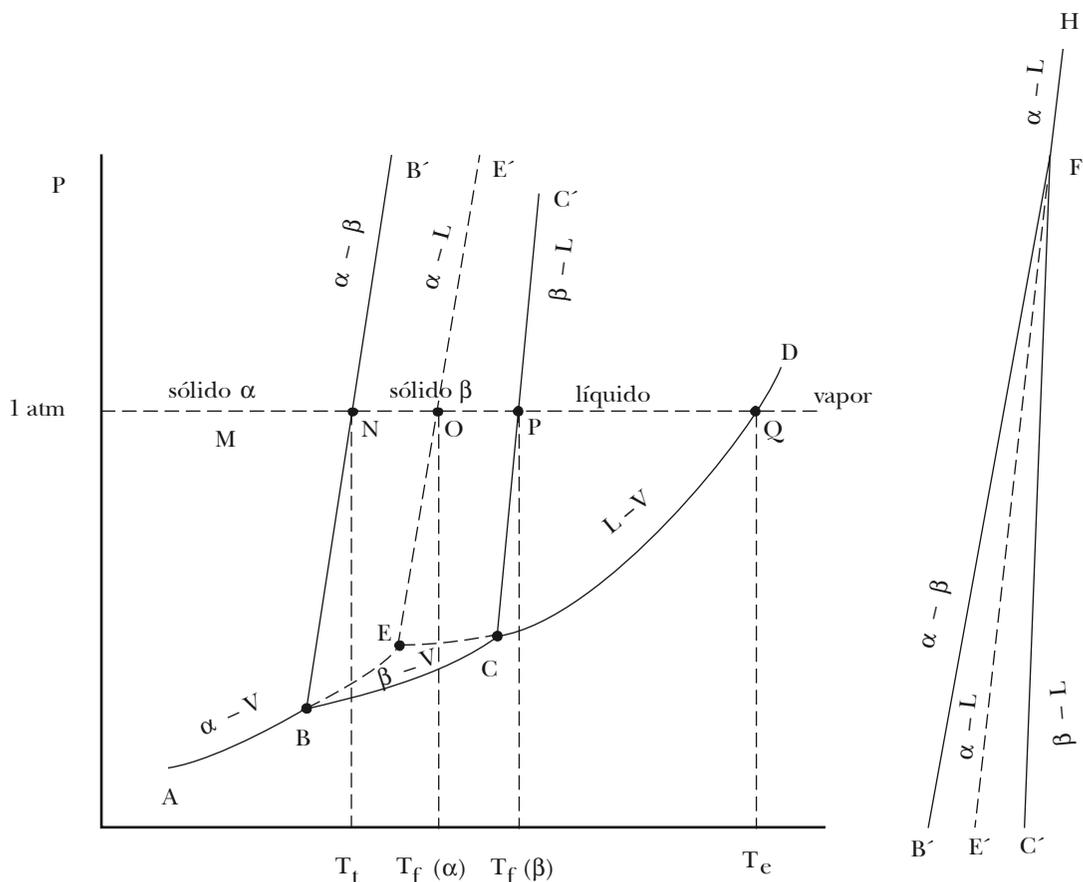


Figura 3.1 – Enantiotropia

$$S_{\alpha} = S_{\beta} (BB') \quad S_{\beta} = L (CC') \quad S_{\alpha} = L (EE')$$

$$S_{\alpha} = V(AB) \quad S_{\beta} = V(BC) \quad L = V(CD)$$

Dos quatro pontos triplos, três incluem o vapor e o quarto apenas fases condensadas.

$$S_{\alpha} = S_{\beta} = V(\text{Ponto } B)$$

$$S_{\beta} = L = V(\text{Ponto } C)$$

$$S_{\alpha} = L = V(\text{Ponto } E)$$

$$S_{\alpha} = S_{\beta} = L(\text{Ponto } F)$$

O ponto *B* pode ser considerado como de transição entre o sólido  $\alpha$  e o sólido  $\beta$ , sob uma pressão que é a do *próprio vapor* em equilíbrio no ponto triplo *B*. O ponto *C*, analogamente, é o ponto de fusão do sólido  $\beta$ , sob uma pressão que é a do *próprio vapor* em equilíbrio no ponto triplo *C*. O ponto *E* é triplo, *metaestável*, resultante da interseção de duas curvas metaestáveis, *CE* e *BE*. Equilíbrio metaestável é um equilíbrio real, porém não é o equilíbrio mais estável na temperatura considerada. Equilíbrios metaestáveis resultam de transformações suspensas, isto é, mudanças de fase que não se realizam, embora se tenha ultrapassado a sua região de estabilidade.

Esfriando-se o líquido rapidamente, pode resultar superfusão ao longo de  $CE$ , cujos pontos representam equilíbrios metaestáveis  $L-V$ . Por outro lado, aquecendo-se rapidamente o sólido  $\alpha$  é ultrapassado o ponto de transição  $B$  ao longo de  $BE$ , cujos pontos representam equilíbrios metaestáveis,  $S_\alpha-V$ . O ponto de encontro,  $E$ , é o ponto triplo metaestável  $S_\alpha-L-V$ . Como sempre, as fases metaestáveis possuem maior pressão de vapor que a fase estável na mesma temperatura; por isso, tanto o sólido  $\alpha$  como o líquido tendem a converter-se espontaneamente no sólido  $\beta$ , na região de temperatura compreendida entre os pontos  $B$  e  $C$ . O ponto triplo  $E$  pode ser considerado como ponto de fusão metaestável do sólido  $\alpha$ , sob uma pressão igual à do *próprio vapor* em equilíbrio neste ponto.

Habitualmente, os pontos de transição, de fusão e de ebulição são referidos à pressão de *uma atmosfera*; nessas condições a temperatura é chamada temperatura normal de transição, de fusão e de ebulição. Esses pontos, assinalados no diagrama por  $N, O, P, Q$  não são pontos triplos, mas representam equilíbrios difásicos e monovariantes.

Se a substância for aquecida *lentamente*, sob pressão constante de uma atmosfera, os estados de equilíbrio percorrem uma isóbara  $MNOPQ$  na qual  $N$  é o ponto de transição do sólido  $\alpha$  para o sólido  $\beta$ ;  $P$  é o ponto de fusão do sólido  $\beta$  e  $Q$  é o ponto de ebulição. A transformação aqui descrita pode ser invertida segundo  $QPONM$  quando a substância é esfriada lentamente.

Entretanto, o aquecimento *rápido* do sólido  $\alpha$  pode determinar a sua permanência além do ponto de transição  $N$ , de modo a fundir em  $O$ , onde estará em equilíbrio metaestável com o líquido. Por essa razão, substâncias enantiotrópicas possuem pontos de fusão distintos, conforme forem aquecidas lenta ou rapidamente, o primeiro sendo o ponto de fusão do sólido  $\beta$ ; o segundo, do sólido  $\alpha$ . Inversamente, o resfriamento rápido do líquido pode levá-lo além do ponto  $P$  sem que haja separação do sólido  $\beta$  (superfusão), de modo que é o sólido  $\alpha$  que vai cristalizar-se em  $O$ .

É evidente que os pontos  $NOPQ$  se deslocam quando aumenta a pressão e este deslocamento se faz respectivamente ao longo da curva de transição ( $BB'$ ), da curva de fusão ( $OE'$ ) do sólido  $\alpha$ , da curva de fusão ( $PC'$ ) do sólido  $\beta$  e da curva de ebulição ( $QD$ ).

Entretanto, a taxa de variação da pressão com a temperatura ( $dP/dt$ ) é muito alta nos equilíbrios entre fases condensadas. Por isso as temperaturas correspondentes aos pontos  $N, O, P$  não diferem muito dos correspondentes  $B, E, C$ , porque a diferença de pressão entre os superiores e os inferiores é apenas da ordem de uma atmosfera. Como exemplo, comparem-se as coordenadas destes pontos no caso do enxofre.

|                      |           |           |                          |
|----------------------|-----------|-----------|--------------------------|
| $S_\alpha = S_\beta$ | ponto $B$ | 95,31 °C  | $5,1 \times 10^{-6}$ atm |
|                      | ponto $N$ | 95,39 °C  | 1 atm                    |
| $S_\alpha = L$       | ponto $E$ | 110,4 °C  | $2,9 \times 10^{-5}$ atm |
|                      | ponto $O$ | 113,0 °C  | 1 atm                    |
| $S_\beta = L$        | ponto $C$ | 115,18 °C | $3,2 \times 10^{-5}$ atm |
|                      | ponto $P$ | 115,21 °C | 1 atm                    |
| $L = V$              | ponto $Q$ | 444,6 °C  | 1 atm                    |

Falta considerar ainda o quarto ponto triplo previsto ( $F$ ), onde coexistem em equilíbrio três fases condensadas, isto é, sólido  $\alpha$ , sólido  $\beta$  e líquido, que se atinge a pressões consideráveis, quando se encontram a curva de transição  $BB'$  e a curva de fusão  $CC'$ . No caso do enxofre, as coordenadas deste ponto são 153 °C e 1420 atm.

O diagrama mostra ainda que, a pressões superiores, permanecem em equilíbrio ao longo de  $FH$  apenas o sólido  $\alpha$  e o líquido. Portanto,  $FH$  é a verdadeira curva de fusão do sólido  $\alpha$  e esta se apresenta como prolongamento da curva metaestável  $EE'$  do mesmo sólido.

A enantiotropia é uma forma freqüente de polimorfia. Exibem enantiotropia o enxofre, o estanho, o zinco, o cloreto e o nitrato de amônio, o iodeto e o nitrato de prata, o iodeto mercúrico, o tetracloreto e o tetrabrometo de carbono, o hexacloroetano e outras substâncias.

### 3.3 – TEMPERATURA DE TRANSIÇÃO E ENTALPIA DE TRANSIÇÃO

Como foi visto, o equilíbrio

$$\text{sólido } \alpha \rightleftharpoons \text{sólido } \beta$$

é monovariante e isso significa que se fixando a pressão, fica determinada a temperatura de transição. Haverá, portanto, tantas temperaturas de transição quantos forem os valores da pressão aplicada, definindo-se como temperatura normal de transição a que corresponde à pressão de uma atmosfera e como temperatura padrão de transição ( $T_t^0$ ) a que corresponde à pressão de um bar.

Entalpia de transição, numa dada temperatura, é a diferença entre a entalpia do sólido  $\beta$  e a entalpia do sólido  $\alpha$ , nessa temperatura:

$$\text{sólido } \alpha \rightleftharpoons \text{sólido } \beta$$

$$\Delta H_t = H^{(\beta)} - H^{(\alpha)}$$

A transição isotérmica se realiza sob a pressão constante que corresponde ao equilíbrio. O processo é isotérmico, isobárico e reversível. Nessas condições,

$$\Delta H_t = q_r = T\Delta S$$

A entalpia de transição é igual à diferença entre as entalpias de sublimação dos sólidos  $\alpha$  e  $\beta$ , tomadas em temperaturas próximas ao ponto triplo  $B$ , onde coexistem as três fases:

$$\Delta H_t = \Delta H_s^{(\alpha)} - \Delta H_s^{(\beta)} \quad (3.1)$$

Segundo a Lei de Hess, numa dada temperatura,

$$\begin{array}{r} \text{sólido } \alpha \rightleftharpoons \text{vapor} \quad \Delta H_s^{(\alpha)} \\ \text{sólido } \beta \rightleftharpoons \text{vapor} \quad \Delta H_s^{(\beta)} \\ \hline \text{sólido } \alpha \rightleftharpoons \text{sólido } \beta \quad \Delta H_t = \Delta H_s^{(\alpha)} - \Delta H_s^{(\beta)} \end{array}$$

Como se viu, a cada pressão externa corresponde uma outra temperatura de transição ao longo da linha  $BB'$ . Mas, variando a temperatura de transição, deve variar também a entalpia ou calor de transição.

Segundo a Lei de Kirchhoff, se teria

$$\left[ \frac{\partial(\Delta H_t)}{\partial T} \right]_p = C_p^{(\beta)} - C_p^{(\alpha)} \quad (3.2)$$

Mas, variando a temperatura de transição, deve variar também a pressão de equilíbrio e, por isso, a equação (3.2) deve ser corrigida, resultando

$$\frac{d(\Delta H_t)}{dT} = C_p^{(\beta)} - C_p^{(\alpha)} + \frac{\Delta H_t}{T} \quad (3.3)$$

na qual foi suprimida a condição de pressão constante.

### 3.4 – PRESSÃO E TEMPERATURA DE TRANSIÇÃO

A taxa de variação da pressão com a temperatura de transição, em torno de uma temperatura  $T$ , é dada pela equação de Clapeyron, aplicada ao equilíbrio de transição enantiotrópica:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_t}{T[V^{(\beta)} - V^{(\alpha)}]} \quad (3.4)$$

Como  $\Delta H_t$  é sempre positivo, tem-se  $dP/dT > 0$  sempre que  $V^{(\beta)} > V^{(\alpha)}$ . Nesse caso, a curva de transição  $BB'$  está inclinada para a direita (Figura 3.1).

Calcule-se, para exemplificar, a taxa de variação da temperatura de transição do enxofre  $\alpha$  para o enxofre  $\beta$  com a pressão, em torno da temperatura de transição que é de 95,39 °C, sob a pressão de uma atmosfera, sendo dados

$$V^{(\beta)} - V^{(\alpha)} = 0,0126 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$$

$$\Delta H_t = 10,54 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$$

$$\frac{dT}{dP} = \frac{T[V^{(\beta)} - V^{(\alpha)}]}{\Delta H_t} = \frac{(95,39 + 273,15) \times 0,0126 \times 10^{-3}}{10,54 \times 10^3} = 4,47 \times 10^{-7} \text{ K} \cdot \text{Pa}^{-1}$$

$$\frac{dT}{dP} = 4,47 \times 10^{-7} \text{ K} \cdot \text{Pa}^{-1}$$

O valor experimental é  $5,07 \times 10^{-2} \text{ K} \cdot \text{bar}^{-1}$ . Vê-se que seria necessário um acréscimo de aproximadamente 100 bar para produzir uma elevação de 5 °C na temperatura de transição.

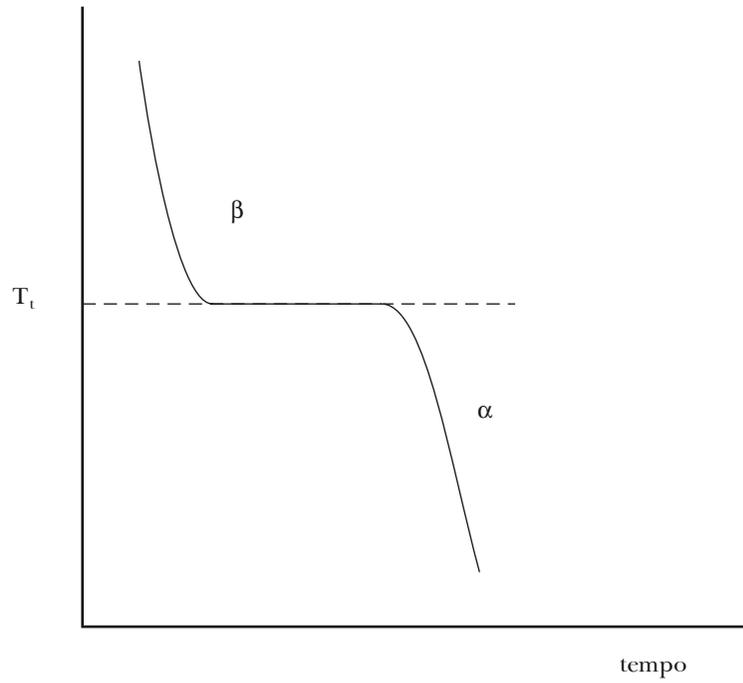
### 3.5 – DETERMINAÇÃO DO PONTO DE TRANSIÇÃO

Diversos métodos podem ser usados na determinação do ponto de transição, baseados em que é diferente o valor de certas propriedades nas fases sólidas em equilíbrio. Nessas condições, a temperatura de transição fica assinalada por uma variação brusca destas propriedades quando um sólido se converte no outro.

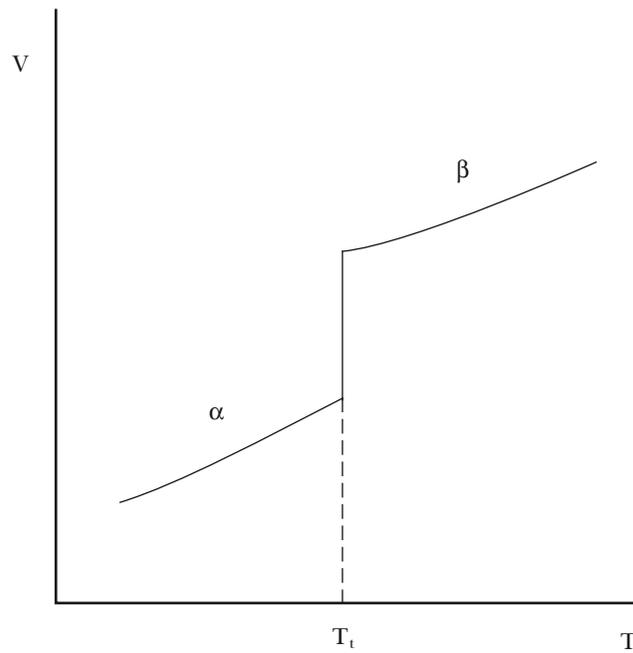
O método *termométrico*, ou a análise térmica, baseia-se na diferença de entalpia entre as fases sólidas. Assim, por ser  $H^{(\beta)} > H^{(\alpha)}$ , ao atingir-se o ponto de transição por esfriamento do sólido  $\beta$ , dá-se uma queda de entalpia, isto é, um desprendimento de calor que vai retardar a velocidade de esfriamento da substância. Os valores da temperatura anotados a intervalos de tempo dão uma curva cujo patamar assinala a temperatura de transição (Figura 3.2).

O método *dilatométrico* baseia-se na diferença de densidade, ou de volume específico entre as duas fases sólidas. Assim, por ser geralmente  $V^{(\beta)} > V^{(\alpha)}$ , ao atingir-se o ponto de transição por aquecimento lento do sólido  $\alpha$ , verifica-se um aumento brusco de volume.

O dilatômetro é uma ampola ligada a um capilar graduado. A substância é introduzida na ampola, que se enche com um líquido quimicamente inerte. O aparelho é, então, lentamente aquecido num termostato, sendo anotadas as temperaturas e os volumes lidos no capilar a intervalos de tempo conhecidos. Os resultados são registrados num diagrama volume-temperatura (Figura 3.3).



**Figura 3.2** – Análise térmica – variação da temperatura com o tempo



**Figura 3.3** – Método dilatométrico – variação do volume com a temperatura

### 3.6 – MONOTROPIA

Na monotropia, os sólidos  $\alpha$  e  $\beta$  podem coexistir num largo intervalo de temperatura, embora não estejam em equilíbrio entre si: o sólido  $\beta$  se encontra em estado metaestável e tende a se converter no sólido  $\alpha$ , pois,

$$\mu^{(\beta)} > \mu^{(\alpha)}$$

Esta conversão pode realizar-se imediatamente após formado o sólido  $\beta$  ou pode manter-se suspensa indefinidamente, dependendo dos fatores de ordem cinética. Seja como for, a transformação *direta* só é possível na direção



e jamais no sentido inverso, porque o aquecimento do sólido  $\alpha$  leva sempre à fusão.

Na enantiotropia, todas as fases possuem sua região de estabilidade no diagrama de fases, mas na monotropia o sólido  $\beta$  não possui região de estabilidade, uma vez que só existe em estado metaestável. Não obstante, todas as curvas de equilíbrio e todos os pontos triplos considerados no diagrama enantiotrópico podem ser previstos no diagrama monotrópico, embora a maior parte destes equilíbrios seja irrealizável (Figura 3.4).

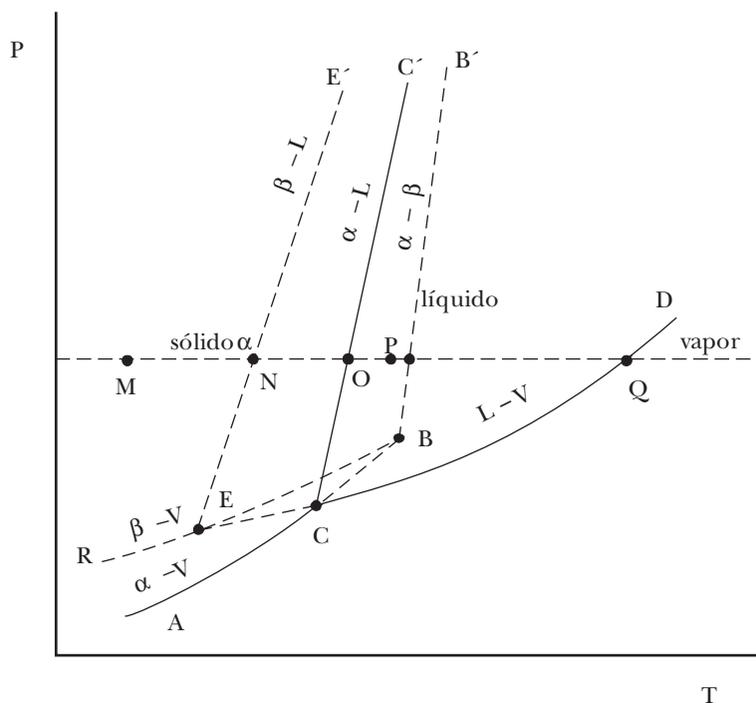


Figura 3.4 – Monotropia

$$S_{\alpha} = V(ACB) \quad L = V(ECD) \quad S_{\alpha} = L(CC')$$

$$S_{\beta} = V(REB) \quad S_{\alpha} = S_{\beta}(BB') \quad S_{\beta} = L(EE')$$

$$S_{\alpha} = L = V(\text{ponto } C)$$

$$S_{\beta} = L = V(\text{ponto } E)$$

$$S_{\alpha} = S_{\beta} = V(\text{ponto } B)$$

$$S_{\alpha} = S_{\beta} = L(\text{ponto } F)$$

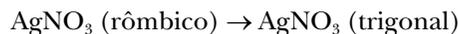
Considere-se o sólido  $\alpha$ , no estado representado pelo ponto  $M$ , na pressão de uma atmosfera. Aumentando a temperatura, tem-se em  $O$  a fusão do sólido  $\alpha$ . Inversamente, se o líquido resultante, nas condições representadas pelo ponto  $P$ , for esfriado, separa-se em  $O$  o sólido  $\alpha$ . No entanto, se o líquido for esfriado rapidamente, ele pode permanecer como tal, em estado de superfusão, a uma temperatura inferior à que corresponde ao ponto  $N$ , que representa o ponto de fusão (hipotético) do sólido  $\beta$ . Se houver solidificação, não haverá separação do sólido  $\alpha$ , que é a forma estável, mas sim do sólido  $\beta$ , metaestável, que então poderá converter-se no sólido  $\alpha$  com maior ou menor velocidade.

Entre as substâncias que apresentam monotropia, pode-se citar o fósforo com as formas vermelha (estável) e branca (metaestável); o sulfeto mercúrico, com as formas vermelho (estável) e preta (metaestável); a sílica com as formas quartzo (estável) e cristobalita (metaestável); o monocloreto de iodo; a benzofenona.

Algumas substâncias apresentam enantiotropia e monotropia. Assim, embora o fósforo vermelho e o fósforo branco sejam formas monotrópicas, existem duas formas deste último que são enantiotrópicas entre si, com um ponto de transição a  $-76,9^{\circ}\text{C}$ ; as duas formas brancas são evidentemente metaestáveis e tendem a converter-se em cristais vermelhos. Outro caso é o da sílica, cujas formas monotrópicas – quartzo e cristobalita – apresentam, cada qual, diversas formas enantiotrópicas, tais como quartzo  $\alpha$  e quartzo  $\beta$ , cristobalita  $\alpha$  e cristobalita  $\beta$ ; estas últimas tendem naturalmente a converter-se em quartzo.

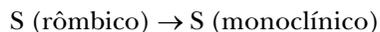
### 3.7 – PROBLEMAS PROPOSTOS

**3.1)** Nitrato de prata existe em duas formas sólidas, a rômbrica, estável a baixas temperaturas, e a trigonal, estável a temperaturas mais elevadas. O ponto de transição sob pressão de 101,325 kPa é  $159,4^{\circ}\text{C}$  e sob pressão de 101,325 MPa é  $151,5^{\circ}\text{C}$ . Calcule o calor molar de transição, sabendo que, para a transição



o valor de  $\Delta V$  é  $-2,50 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$ .

**3.2)** Para a transição:



a variação de entalpia é de  $292,88 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ . A  $115^{\circ}\text{C}$  e 101,325 kPa de pressão, o enxofre monoclínico está em equilíbrio com a forma rômbrica e, a 10,1325 MPa, as duas formas estão em equilíbrio a  $120^{\circ}\text{C}$ . Qual das duas fases é mais densa?

**3.3)** Uma certa substância X apresenta duas formas cristalinas Q e R. Os pontos triplos estão na Tabela 3.1, todos com equilíbrios estáveis. A partir desses dados:

- construa o diagrama de fases  $P \times T$ , identificando as fases estáveis em cada região;
- esboce o diagrama  $\mu \times P$  a  $60^{\circ}\text{C}$ , indicando as fases estáveis em cada região;
- esboce o diagrama  $\mu \times T$  a 405,3 kPa, indicando as fases estáveis em cada região.

TABELA 3.1 – PONTOS TRIPLOS

| T (°C) | P (kPa)  | Fases em equilíbrio |
|--------|----------|---------------------|
| 10     | 101,325  | Q, R, vapor         |
| 80     | 202,650  | R, líquido, vapor   |
| 50     | 1013,250 | Q, R, líquido       |

3.4) Para uma certa substância Z, sabe-se que:

- existem 3 fases sólidas estáveis ( $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$ );
- o sólido  $\alpha$  existe a altas pressões e a baixas temperaturas, não apresentando sublimação;
- não é conhecida a transição  $\alpha \rightarrow \gamma$ ;
- a transição  $\alpha \rightarrow \beta$ , sob pressão de 202,65 kPa, ocorre a 40 °C;
- a temperatura normal de ebulição de Z é 110 °C;
- a 20°C, a pressão de vapor do sólido  $\beta$  é 20,265 kPa.

São conhecidos os seguintes pontos triplos, de acordo com a Tabela 3.2.

TABELA 3.2 – PONTOS TRIPLOS

| (°C) | P (kPa) | Fases em equilíbrio     |
|------|---------|-------------------------|
| 50   | 50,66   | sólido, sólido, vapor   |
| 100  | 81,06   | sólido, líquido, vapor  |
| 80   | 202,65  | sólido, sólido, líquido |
| 80   | 253,31  | sólido, sólido, líquido |

Trace o diagrama mais simples, compatível com esses dados, e descreva o resfriamento sob  $P = 101,32$  kPa, desde 120 até 10 °C.

3.5) O iodo sólido apresenta as formas cristalinas  $\alpha$  e  $\beta$ . A forma  $\alpha$  coexiste em equilíbrio com o líquido e o vapor a 114 °C e 12,00 kPa. A 114 °C a forma  $\beta$  tem pressão de vapor igual a 14,66 kPa e, além disso, a forma  $\beta$  sempre possui pressão de vapor mais elevada do que a forma  $\alpha$ .

- faça um esboço do diagrama de equilíbrio entre fases do iodo, a partir dessas informações;
- que tipo de alotropia é esta: monotropia ou enantiotropia?
- qual das duas formas tem maior energia de Gibbs?

3.6) A densidade do gelo II é  $1210 \text{ kg.m}^{-3}$  e a do gelo III é  $1010 \text{ kg.m}^{-3}$ . Calcule a variação média de entalpia molar para a transformação de gelo II em gelo III, sabendo que estas fases se encontram em equilíbrio a 330,3 MPa na temperatura de  $-25$  °C e a 248,2 MPa, a  $-31$  °C.

3.7) A 25 °C, o potencial químico do diamante é  $2866 \text{ J.mol}^{-1}$  maior do que o potencial químico da grafita, sob pressão de 101325 Pa. Também a 25 °C e 101325 Pa, a entropia do diamante é  $2,44 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$  e a da grafita,  $5,69 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ . A variação de volume molar para a transição C(diamante)  $\rightarrow$  C(grafita) é  $1,89 \times 10^{-6} \text{ m}^3.\text{mol}^{-1}$  nas mesmas condições. A partir dessas informações, determine:

- a pressão necessária para transformar grafita em diamante a 25 °C;

- b) a taxa de variação da pressão de equilíbrio com a temperatura a 25 °C;
- c) se a curva que representa a transição C(diamante) → C(grafita) no plano  $P$  versus  $T$  é inclinada para a direita ou para a esquerda.

### RESPOSTAS

3.1)  $2333 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$

3.2) rômica.

3.5) b) monotropia;

c)  $\beta$  tem maior energia de Gibbs.

3.6)  $9721,5 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$

3.7) a) 1516 MPa;

b)  $1,72 \times 10^6 \text{ Pa}\cdot\text{K}^{-1}$ ;

c) direita.

# Soluções Líquidas



## 4.1 – SOLUÇÃO

Solução é uma mistura homogênea de duas ou mais substâncias, ou espécies químicas, cuja composição pode variar continuamente dentro de um certo intervalo. Uma solução é, portanto, uma fase e, conforme o seu estado de agregação, distinguem-se soluções gasosas, líquidas e sólidas. Qualquer que seja o estado de agregação da fase, os componentes que a constituem podem ter sido, antes da mistura, gases, líquidos ou sólidos. As soluções gasosas já foram consideradas no estudo das misturas gasosas e as soluções sólidas o serão no estudo do estado sólido. Mais importantes são as soluções líquidas, que constituem agora o objeto de estudo.

Se numa solução houver excesso de um dos componentes, em relação aos demais, diz-se que a solução está *diluída*; ao componente em excesso chama-se solvente e aos demais, *solutos*. Em particular, quando a miscibilidade dos componentes de uma solução é limitada, até mesmo soluções saturadas podem ser diluídas, como acontece com soluções aquosas de certos sais.

A distinção entre solvente e soluto torna-se arbitrária no caso de líquidos que se misturam em todas as proporções. Então qualquer dos componentes que estiver em excesso pode ser considerado como solvente. Por isso se prefere dar a estas soluções o nome de misturas líquidas.

Note-se, por fim, que a recíproca miscibilidade de duas substâncias é tanto maior quanto maior for a semelhança físico-química entre elas. A miscibilidade aumenta também, geralmente, com a temperatura.

## 4.2 – COMPOSIÇÃO DE UMA SOLUÇÃO

A composição de uma solução é expressa por variáveis intensivas, que resultam da razão entre duas extensivas de massa ou de volume. Aqui se comparam apenas três importantes variáveis de concentração: fração molar, molalidade e molaridade, a seguir definidas.

$$x_s = \frac{n_s}{\sum_i n_i} \quad (4.1)$$

$$m_s = \frac{n_s}{M_0} \quad (4.2)$$

$$c_s = \frac{n_s}{V} \quad (4.3)$$

Note-se que a molaridade de um soluto varia com a temperatura, o mesmo não acontecendo com a fração molar e a molalidade.<sup>3</sup>

<sup>3</sup> Nas expressões de concentração,  $M_0$  representa a massa de solvente expressa em kg e  $V$  representa o volume de solução expresso em litros. Define-se pois a molalidade como o número de mols de soluto por quilo de solvente e molaridade como o número de mols de soluto por litro de solução.

Da equação (4.2), tira-se

$$n_s = m_s M_0$$

que é introduzido em (4.1) para dar

$$x_s = m_s \frac{M_0}{\sum_i n_i} = m_s \frac{n_0 \bar{M}_0}{\sum_i n_i}$$

$$x_s = m_s x_0 \bar{M}_0 \quad (4.4)$$

O volume de uma solução de massa  $M$ , cuja densidade é  $\rho$  será  $M/\rho$ . Introduzindo na equação (4.3), obtém-se

$$c_s = \frac{n_s \rho}{M}$$

da qual se obtém

$$n_s = c_s \frac{M}{\rho}$$

Esta quantidade é introduzida agora na equação (4.1) para dar

$$x_s = c_s \frac{M}{\rho \sum_i n_i} \quad (4.5)$$

Mas a massa da solução é igual à massa do solvente mais a massa dos solutos, isto é,

$$M = n_0 \bar{M}_0 + \sum n_s \bar{M}_s$$

de sorte que

$$x_s = c_s \frac{n_0 \bar{M}_0 + \sum n_s \bar{M}_s}{\rho \sum_i n_i}$$

ou

$$x_s = c_s \frac{x_0 \bar{M}_0 + \sum x_s \bar{M}_s}{\rho} \quad (4.6)$$

Reunindo as equações (4.4) e (4.6),

$$x_s = m_s x_0 \bar{M}_0 = c_s \frac{x_0 \bar{M}_0 + \sum x_s \bar{M}_s}{\rho} \quad (4.7)$$

Em soluções muito diluídas,  $x_0 \approx 1$ ,  $\rho = \rho_0$  e a massa dos solutos é muito pequena em relação à do solvente. Nessas condições,

$$x_s \approx m_s \bar{M}_0 \approx c_s \frac{\bar{M}_0}{\rho_0} \quad (4.8)$$

Portanto, em soluções muito diluídas, fração molar, molalidade e molaridade guardam proporcionalidade entre si:

$$x_s \propto m_s \propto c_s \quad (4.9)$$

### 4.3 – SOLUÇÕES IDEAIS. LEI DE RAOULT

Viu-se como foi útil, no estudo cinético e termodinâmico dos gases e vapores, o modelo de gás ideal considerado como um estado de referência de extrema simplicidade, em relação ao qual melhor se pode interpretar o comportamento dos gases reais. Da mesma forma, mostrou-se de grande utilidade no estudo das soluções o conceito de solução ideal.

Solução ideal (gasosa, líquida ou sólida) é definida como aquela em que a *fugacidade de cada componente é proporcional à sua própria fração molar, independentemente das frações molares dos demais componentes, em todo o intervalo de composição, a temperatura e pressão constantes*:

$$f_i = (\text{constante}) x_i \quad (T, P) \quad (4.10)$$

Mas quando  $x_i = 1$ ,  $f_i = f_i^\ominus$ , representando  $f_i^\ominus$  a fugacidade do componente *puro* no mesmo estado de agregação em que se encontra a solução, nas condições de temperatura e pressão consideradas. A constante de proporcionalidade na equação (4.10) é, portanto,  $f_i^\ominus$  e tem-se:

$$f_i = x_i f_i^\ominus \quad (T, P) \quad (4.11)$$

Esta equação é conhecida como Lei de Raoult (1886) e pode-se dizer que *solução ideal é aquela em que todos os componentes obedecem à Lei de Raoult em todo o intervalo de composição, a temperatura e pressão constantes*.

A Lei de Raoult serve de critério para todas as soluções ideais (gasosas, líquidas e sólidas). No caso de soluções gasosas, ela se reduz à Lei de Dalton, que já tínhamos adotado como critério de idealidade nas misturas gasosas. De fato, fugacidade e pressão são idênticas nos gases ideais e a Lei de Raoult dá para um componente de uma solução gasosa ideal:

$$P_i = x_i P_i^\ominus \quad (T, P)$$

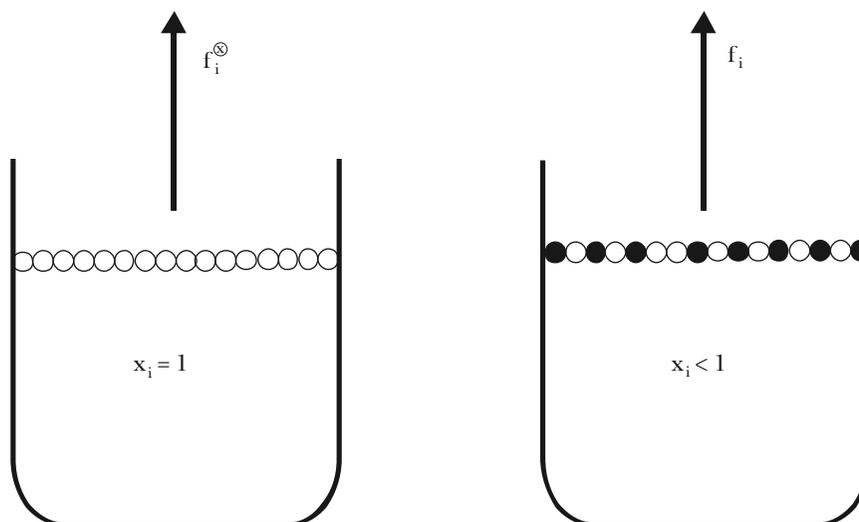
Mas  $P_i^\ominus$  refere-se ao componente gasoso *puro*, nas condições  $(T, P)$  em que se encontra a solução gasosa; então  $P_i^\ominus = P$  e

$$P_i = x_i P \quad (T, P)$$

que é a expressão da Lei de Dalton.

Do ponto de vista *cinético*, pode-se definir uma solução ideal como aquela em que as forças intermoleculares são perfeitamente idênticas nas mesmas condições de temperatura e pressão. Assim, duas substâncias, *A* e *B*, formam uma solução ideal sempre que as forças intermoleculares (*A–A*, *B–B* e *A–B*) forem idênticas. Na solução assim formada, cada molécula se comporta como se estivesse circundada por moléculas da mesma espécie. Tal situação só se pode realizar quando os componentes possuem características físico-químicas muito semelhantes. É evidente que, nas soluções gasosas ideais, as forças intermoleculares não são apenas uniformes – elas não existem.

Com tal modelo cinético, pode-se compreender por que a fugacidade de um componente de uma solução ideal se reduz na mesma proporção em que se reduz a sua própria fração molar, sem influência da natureza e das frações molares dos demais componentes.



**Figura 4.1** – Lei de Raoult

Considere-se um líquido puro para o qual se tem  $x_i = 1$  e  $f_i = f_i^{\otimes}$ . Ao se adicionarem outros componentes, a fração molar do primeiro reduz-se a  $x_i < 1$  e, na mesma proporção, reduz-se a superfície da solução ocupada por ele (Figura 4.1). Se as forças intermoleculares forem perfeitamente uniformes, o número de moléculas do componente que abandona a superfície da solução por unidade de tempo reduz-se também na mesma proporção. Mas esta quantidade cinética está relacionada com a fugacidade (ou com a pressão de vapor) do componente, razão porque se justifica a proporção expressa na Lei de Raoult:

$$\frac{f_i^{\otimes}}{f_i} = \frac{1}{x_i} \quad \text{ou} \quad f_i = x_i f_i^{\otimes}$$

#### 4.4 – SOLUÇÃO LÍQUIDA IDEAL EM EQUILÍBRIO COM O VAPOR

Considere-se uma solução líquida em equilíbrio com o próprio vapor numa dada temperatura. Os componentes do líquido encontram-se também no vapor, que constitui uma solução gasosa. Como as duas soluções estão em equilíbrio, o potencial químico de cada componente é o mesmo em ambas as fases, o mesmo podendo-se dizer da fugacidade.

$$\mu_i (\text{líquido}) = \mu_i' (\text{vapor}) \quad (4.12)$$

$$f_i (\text{líquido}) = f_i' (\text{vapor}) \quad (4.13)$$

Portanto, se a solução líquida for ideal, a equação de Raoult (4.11) dá a fugacidade de um componente tanto no líquido como no vapor. Por outro lado, sabe-se que, nos gases ideais, fugacidade e pressão se tornam idênticas. Então, admitindo-se que o vapor em equilíbrio com o componente puro e o vapor em equilíbrio com a solução líquida se comportam idealmente,

$$f_i^{\otimes} = P_i^{\otimes} \quad \text{e} \quad f_i = P_i$$

resultando para a Lei de Raoult,

$$P_i = x_i P_i^{\otimes} \quad (T, P) \quad (4.14)$$

Nesta equação,  $P_i$  é a pressão parcial de vapor de um componente;  $x_i$ , a sua fração molar na solução líquida;  $P_i^\ominus$ , a pressão de vapor do componente puro, na mesma temperatura e pressão total em que se encontra a solução.

A equação (4.14) é a forma original da Lei de Raoult. Entretanto, ela só é rigorosamente válida quando as duas soluções em equilíbrio (líquido e vapor) se comportam idealmente.

#### 4.5 – POTENCIAL QUÍMICO DE UM COMPONENTE DE UMA SOLUÇÃO IDEAL

O potencial químico de um componente de uma solução qualquer (gasosa, líquida ou sólida) é dado pela equação

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i \quad (4.15)$$

onde  $\mu_i^0$  é o potencial químico do componente no estado-padrão escolhido, enquanto  $a_i$  é a atividade do componente, definida como a fugacidade relativa à do estado-padrão, isto é,

$$a_i = \frac{f_i}{f_i^0} \quad (4.16)$$

Mas, tratando-se de uma solução ideal, a fugacidade é dada pela Lei de Raoult, resultando

$$a_i = \frac{f_i}{f_i^0} = \frac{x_i f_i^\ominus}{f_i^0} \quad (4.17)$$

Por outro lado, como a escolha do estado-padrão obedece apenas a critérios de conveniência, pode-se tomar como estado-padrão de um componente, o componente *puro* no mesmo estado de agregação da solução e nas condições de temperatura e pressão consideradas.

$$f_i^0 = f_i^\ominus$$

Com a escolha deste estado-padrão, a atividade de um componente da solução ideal torna-se igual a sua fração molar

$$a_i = \frac{x_i f_i^\ominus}{f_i^\ominus} = x_i \quad (4.18)$$

e o seu potencial químico é expresso por

$$\mu_i = \mu_i^\ominus + RT \ln x_i \quad (4.19)$$

onde  $\mu_i^\ominus$  é o potencial químico do componente puro, pois  $\mu_i^0 = \mu_i^\ominus$  quando  $x_i = 1$ .

A equação (4.19) contém a Lei de Raoult e serve também de critério de solução ideal. Ela nos informa que uma solução ideal é aquela em que *o potencial químico de cada componente varia linearmente com o logaritmo da própria fração molar, independentemente das frações molares dos demais componentes, em todo o intervalo de composição, a temperatura e pressão constantes.*

#### 4.6 – GRANDEZAS DE MISTURA

Grandezas de mistura são genericamente definidas por

$$\Delta Z = \sum_i n_i (\tilde{Z}_i - \bar{Z}_i)$$

onde  $Z$  é uma propriedade extensiva.

A energia de Gibbs de mistura é, portanto,

$$\Delta G = \sum_i n_i (\tilde{G}_i - \bar{G}_i)$$

ou

$$\Delta G = \sum_i n_i (\mu_i - \mu_i^{\otimes}) \quad (4.20)$$

Derivando  $\Delta G$  em relação à temperatura, sob condição de pressão e composição constantes, e lembrando que

$$\left( \frac{\partial \mu_i}{\partial T} \right)_{P, n_i} = -\tilde{S}_i$$

se obtém

$$\left[ \frac{\partial(\Delta G)}{\partial T} \right]_{P, n_i} = -\sum_i n_i (\tilde{S}_i - \bar{S}_i) = -\Delta S$$

ou

$$\Delta S = -\left[ \frac{\partial(\Delta G)}{\partial T} \right]_{P, n_i} \quad (4.21)$$

onde  $\Delta S$  é a entropia de mistura.

Derivando  $\Delta G/T$  em relação à temperatura, e lembrando que

$$\left[ \frac{\partial(\mu_i/T)}{\partial T} \right]_{P, n_i} = -\frac{\tilde{H}_i}{T^2}$$

obtém-se

$$\left[ \frac{\partial(\Delta G/T)}{\partial T} \right]_{P, n_i} = -\sum_i n_i \frac{\tilde{H}_i - \bar{H}_i}{T^2} = -\frac{\Delta H}{T^2}$$

ou

$$\Delta H = -T^2 \left[ \frac{\partial(\Delta G/T)}{\partial T} \right]_{P, n_i} \quad (4.22)$$

Derivando  $\Delta G$  em relação à pressão e tendo em vista que

$$\left( \frac{\partial \mu_i}{\partial P} \right)_{T, n_i} = \tilde{V}_i$$

se obtém

$$\left[ \frac{\partial(\Delta G)}{\partial P} \right]_{T, n_i} = \sum_i n_i (\tilde{V}_i - \bar{V}_i) = \Delta V$$

ou

$$\Delta V = \left[ \frac{\partial(\Delta G)}{\partial P} \right]_{T, n_i} \quad (4.23)$$

onde  $\Delta V$  é o volume de mistura.

Por fim, tenha-se ainda presente que

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (4.24)$$

ou

$$\Delta G = \Delta H + T \left[ \frac{\partial(\Delta G)}{\partial T} \right]_{P, n_i} \quad (4.25)$$

#### 4.7 – GRANDEZAS DE MISTURA NUMA SOLUÇÃO IDEAL

A formação de uma solução a partir dos componentes puros, a temperatura e pressão constantes, é sempre um processo espontâneo (irreversível) e, como tal, deve ser acompanhado de diminuição de energia de Gibbs.

Da equação (4.19), tira-se

$$\mu_i = \mu_i^\ominus + RT \ln x_i \quad (4.26)$$

onde  $RT \ln x_i$  é sempre uma quantidade negativa (pois  $x_i < 1$ ) e representa o abaixamento de potencial químico que sofre uma substância ao passar do estado puro ao de componente de uma solução ideal. Este processo de transferência, seja por dissolução, seja por destilação, é sempre espontâneo, como espontânea é também a transferência do componente de uma solução  $A$  para uma solução  $B$  sempre que  $(\mu_i)_A > (\mu_i)_B$  ou  $(x_i)_A > (x_i)_B$ .

Introduzindo (4.26) em (4.20), obtém-se para a energia de Gibbs da mistura

$$\Delta G = RT \sum_i n_i \ln x_i \quad (4.27)$$

que será sempre uma quantidade negativa.

Sabe-se que a entropia de um sistema está relacionada à probabilidade do estado ou ao número de configurações que corresponde a cada estado. Por isso, a formação de uma solução a partir dos componentes puros é sempre acompanhada de aumento de entropia (ou desordem).

Tendo em conta a equação (4.21), basta derivar a (4.27) em relação à temperatura para se ter

$$\Delta S = -R \sum_i n_i \ln x_i \quad (4.28)$$

que será sempre uma quantidade positiva.

Considerando agora a equação (4.22), juntamente com (4.27),

$$\Delta H = -T^2 \left[ \frac{\partial}{\partial T} \left( R \sum_i n_i \ln x_i \right) \right]_{P, n_i} = 0 \quad (4.29)$$

pois as frações molares dos componentes não se alteram quando varia a temperatura.

Este resultado mostra que as *soluções ideais se formam sem variação de entalpia*.

$$\Delta H = 0 \quad \text{ou} \quad \tilde{H}_i = \bar{H}_i \quad (4.30)$$

Por último, em virtude da equação (4.23), juntamente com (4.27),

$$\Delta V = \frac{\partial}{\partial P} \left[ \left( RT \sum_i n_i \ln x_i \right) \right]_{T, n_i} = 0 \quad (4.31)$$

pois as frações molares não se modificam quando varia a pressão.

*Soluções ideais formam-se, portanto, sem variação de volume.*

$$\Delta V = 0 \quad \text{ou} \quad \tilde{V}_i = \bar{V}_i \quad (4.32)$$

Por ser nula a entalpia de mistura, a espontaneidade na formação de uma solução ideal é determinada apenas pelo acréscimo de entropia. A equação (4.24) dá, nesse caso,

$$\Delta G = -T\Delta S \quad (4.33)$$

As grandezas de mistura podem ser referidas a um mol de solução. Dividindo as equações (4.27) e (4.28) por  $\sum_i n_i$ , são obtidos os seguintes valores médios por mol:

$$\Delta G = RT \sum_i x_i \ln x_i \quad (4.34)$$

$$\Delta S = -R \sum_i x_i \ln x_i \quad (4.35)$$

No caso de uma solução ideal binária, ter-se-á

$$\Delta G = RT(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2) \quad (4.36)$$

$$\Delta S = -R(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2) \quad (4.37)$$

O diagrama da Figura 4.2 dá os valores de  $\Delta H$ ,  $\Delta G$ ,  $T\Delta S$  por mol, de uma mistura binária ideal, em função da composição. Vê-se que o valor mínimo de  $\Delta G$  coincide com o valor máximo de  $T\Delta S$  que se verifica numa solução equimolecular, uma vez que a 25 °C se tem:

$$\Delta G = 8,314 \times 298,15 \times 2(0,5 \ln 0,5) = -1718,2 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta S = -8,314 \times 2(0,5 \ln 0,5) = -5,763 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$$

$$T\Delta S = 1718,2 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$$

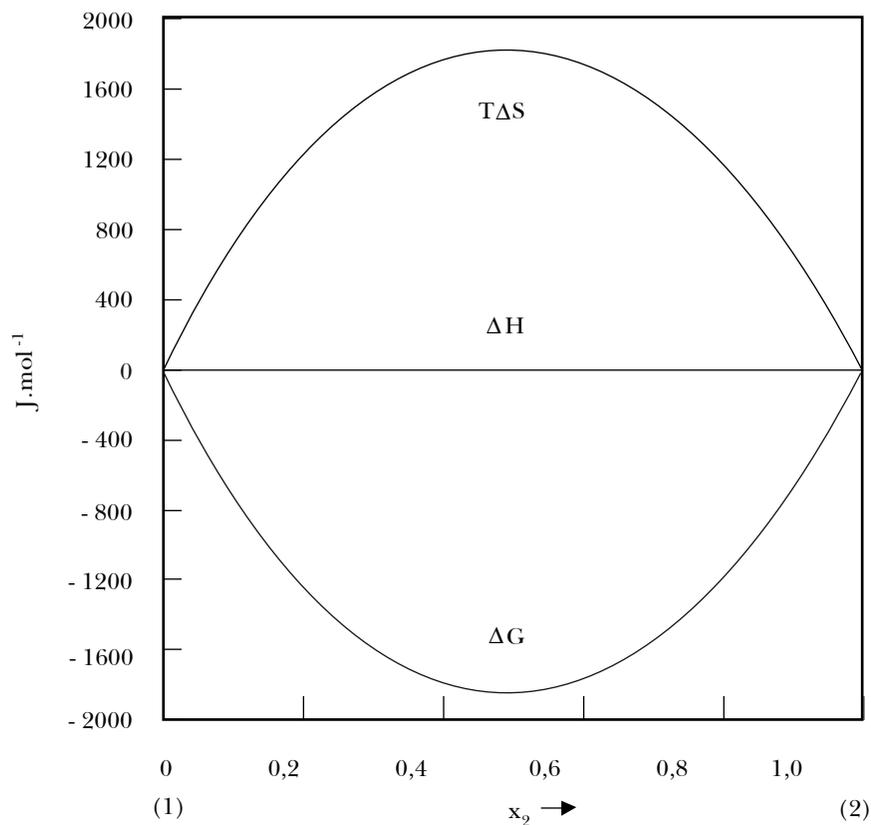


Figura 4.2 – Variação de funções termodinâmicas na formação de um mol de solução binária ideal a 25°C

#### 4.8 – EQUAÇÃO DE DUHEM-MARGULES

A equação de Duhem-Margules é deduzida a partir da equação de Gibbs-Duhem. Enquanto esta mostra que numa solução, a temperatura e pressão constantes, as variações de potencial químico dos componentes não são independentes, a equação de Duhem-Margules revela que o mesmo se verifica com as respectivas fugacidades.

A equação de Gibbs-Duhem

$$\sum_i n_i d\mu_i = 0 \quad (T, P)$$

referida a uma solução binária, dá

$$n_1 d\mu_1 + n_2 d\mu_2 = 0 \quad (4.38)$$

$$x_1 d\mu_1 + x_2 d\mu_2 = 0$$

$$x_1 d\mu_1 = -x_2 d\mu_2$$

Mas  $x_1 + x_2 = 1$  e  $dx_1 = -dx_2$ . Por isso se pode escrever

$$\frac{x_1}{dx_1} d\mu_1 = \frac{x_2}{dx_2} d\mu_2$$

Ao mesmo tempo, como

$$\frac{x_i}{dx_i} = \frac{1}{d \ln x_i}$$

obtém-se

$$\left( \frac{\partial \mu_1}{\partial \ln x_1} \right)_{T,P} = \left( \frac{\partial \mu_2}{\partial \ln x_2} \right)_{T,P} \quad (4.39)$$

Mas o potencial químico varia com a fugacidade segundo

$$d\mu_1 = RT d \ln f_1$$

de modo que resulta, por fim,

$$\left( \frac{\partial \ln f_1}{\partial \ln x_1} \right)_{T,P} = \left( \frac{\partial \ln f_2}{\partial \ln x_2} \right)_{T,P} \quad (4.40)$$

Esta é a equação de Duhem-Margules deduzida por Duhem (1886), Margules (1895) e outros, válida para qualquer solução líquida binária, ideal ou real. Ela se baseia exclusivamente em dados termodinâmicos e é, por isso, de aplicação absolutamente geral.

A equação (4.40) encontra-se frequentemente sob forma menos rigorosa, baseada na suposição que o vapor em equilíbrio com a solução líquida comporta-se idealmente, ainda que a própria solução líquida não seja ideal. Nesse caso, as fugacidades dos componentes podem ser substituídas pelas respectivas pressões parciais de vapor, obtendo-se

$$\left( \frac{\partial \ln P_1}{\partial \ln x_1} \right)_{T,P} = \left( \frac{\partial \ln P_2}{\partial \ln x_2} \right)_{T,P} \quad (4.41)$$

#### 4.9 – VALIDADE DA LEI DE RAOULT PARA AMBOS OS COMPONENTES DE UMA SOLUÇÃO IDEAL

Será mostrado agora que, como consequência da equação de Duhem-Margules, se um componente de uma solução binária obedecer à Lei de Raoult em todo o intervalo de composição, o mesmo deverá verificar-se com o segundo componente, de sorte que, para ambos, a fugacidade será uma função linear da fração molar em todo o intervalo de composição.

Se o componente (1) obedecer à Lei de Raoult (4.11), ter-se-á

$$\ln f_1 = \ln x_1 + \ln f_1^\ominus$$

ou

$$d \ln f_1 = d \ln x_1 \quad (4.42)$$

porque, a temperatura e pressão constantes,  $f_1^\ominus$  é uma constante.

Combinando a equação (4.40) com (4.42),

$$\left( \frac{\partial \ln f_1}{\partial \ln x_1} \right)_{T,P} = \left( \frac{\partial \ln f_2}{\partial \ln x_2} \right)_{T,P} = 1 \quad (4.43)$$

Partindo desta equação e fazendo dedução inversa, tem-se para o componente (2):

$$d \ln f_2 = d \ln x_2$$

$$\ln f_2 = \ln x_2 + c$$

$$c = \ln f_2^\ominus$$

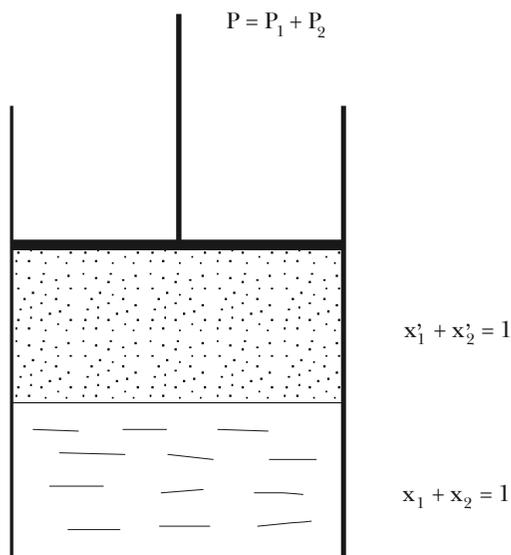
$$\ln f_2 = \ln x_2 + \ln f_2^\ominus$$

$$f_2 = x_2 f_2^\ominus$$

#### 4.10 – EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR NUMA SOLUÇÃO BINÁRIA IDEAL, DE COMPOSIÇÃO VARIÁVEL, A TEMPERATURA CONSTANTE

Considere-se uma solução líquida ideal em equilíbrio com o próprio vapor, numa dada temperatura (Figura 4.3), sendo  $x_1$  e  $x_2$  as frações molares dos componentes (1) e (2) na fase líquida, enquanto  $x_1'$  e  $x_2'$  são as frações molares dos mesmos componentes no vapor. É claro que a composição de qualquer das fases fica determinada quando se dá a fração molar de um componente apenas, pois

$$x_1 + x_2 = 1 \quad x_1' + x_2' = 1$$



**Figura 4.3** — Equilíbrio líquido-vapor

Admitindo que o vapor é uma mistura de gases ideais, as fugacidades podem ser substituídas pelas pressões de vapor. Então, em todo o intervalo de composição, as pressões parciais de vapor dos componentes (1) e (2) serão dadas por:

$$P_1 = x_1 P_1^\ominus \quad P_2 = x_2 P_2^\ominus$$

indicando que as pressões parciais de vapor dos componentes de uma solução ideal, a temperatura constante, variam *linearmente* com as respectivas frações molares na solução (Figura 4.4).

Mas a pressão total de vapor é igual à soma das pressões parciais:

$$P = P_1 + P_2$$

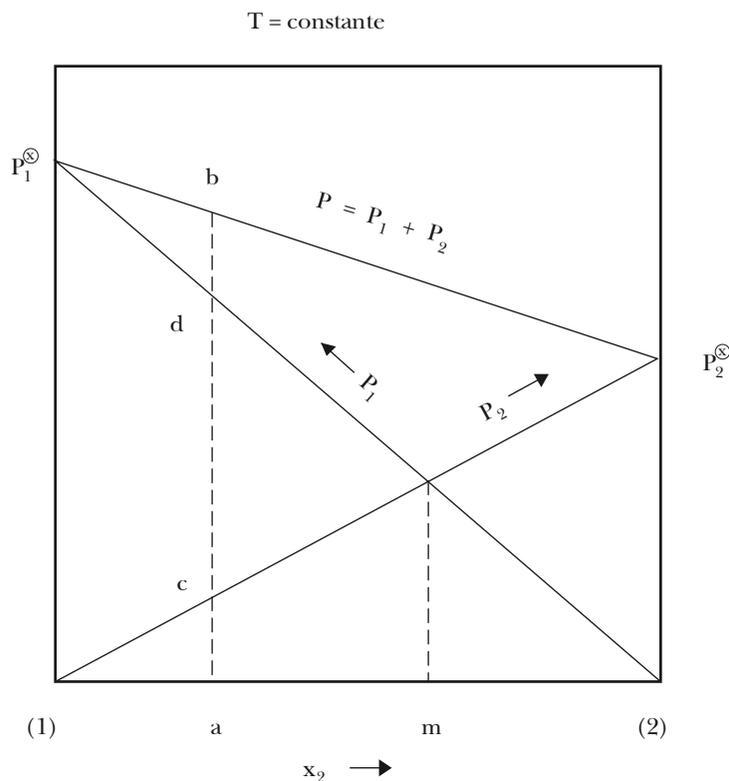
$$P = x_1 P_1^\ominus + x_2 P_2^\ominus \quad (4.44)$$

Esta quantidade pode ser expressa exclusivamente como função de  $x_1$  ou de  $x_2$ . Escolhendo esta última variável, tem-se

$$P = (1 - x_2) P_1^\ominus + x_2 P_2^\ominus$$

$$P = P_1^\ominus - x_2 (P_1^\ominus - P_2^\ominus) \quad (4.45)$$

Portanto, numa dada temperatura, a pressão *total* de vapor de uma solução binária ideal é também uma função *linear* da fração molar de qualquer um dos componentes na fase líquida.



**Figura 4.4** – Pressão de vapor e composição de uma solução líquida ideal

O diagrama da Figura 4.4 é a representação gráfica da função (4.45). Vê-se que, dada uma composição ( $a$ ) da solução líquida, a pressão total do vapor  $P$  é representada pela ordenada ( $ba$ )

baixada sobre  $(a)$ , o segmento  $(da)$  mede  $P_1 = x_1 P_1^\circ$  e o segmento  $(ca) = (bd)$  mede  $P_2 = x_2 P_2^\circ$ . Há uma composição  $(m)$  em que as pressões parciais  $P_1$  e  $P_2$ , são iguais e, assim,

$$x_1 P_1^\circ = x_2 P_2^\circ$$

$$\frac{x_1}{x_2} = \frac{P_2^\circ}{P_1^\circ}$$

A composição do vapor em equilíbrio com a solução líquida ideal depende da composição desta e pode ser facilmente determinada, admitindo-se que o vapor é uma mistura de gases ideais. Como a solução gasosa obedece à Lei de Dalton, enquanto a solução líquida obedece à Lei de Raoult, as pressões parciais de vapor são dadas simultaneamente em função da composição do vapor e em função da composição do líquido. Tem-se, então,

$$\frac{P_1}{P_2} = \frac{x_1 P_1^\circ}{x_2 P_2^\circ} = \frac{x'_1 P}{x'_2 P} \quad (4.46)$$

$$\frac{x'_1}{x'_2} = \frac{x_1 P_1^\circ}{x_2 P_2^\circ} \quad (4.47)$$

Mas, numa dada temperatura, as pressões de vapor  $P_1^\circ$  e  $P_2^\circ$  dos componentes puros nunca serão idênticas e serão também diferentes, portanto, as razões  $x'_1/x'_2$  e  $x_1/x_2$ ; a composição do vapor é sempre diversa da composição da solução líquida ideal com a qual está em equilíbrio. Além disso, se o componente (1) for mais volátil que o componente (2), como está indicado no diagrama da Figura 4.4, então  $P_1^\circ > P_2^\circ$  e

$$\frac{x'_1}{x'_2} > \frac{x_1}{x_2}$$

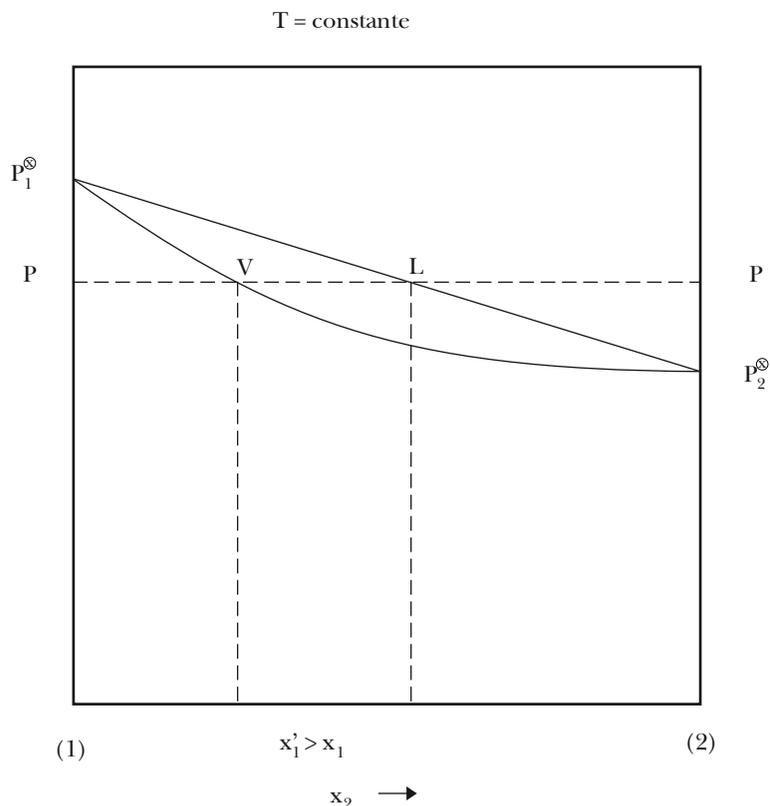
indicando que *o componente mais volátil estará em maior proporção no vapor que no líquido*. Esse fato é fundamental para a separação de líquidos por destilação fracionada. Entretanto, diverso pode ser o comportamento das soluções reais, como será visto.

A equação (4.45) dá a pressão total de vapor,  $P$ , em função da composição do *líquido*, mas  $P$  pode ser expressa também em função da composição do *vapor*. De fato, substituindo, na equação (4.47),  $x'_1$  por  $(1 - x'_2)$  e  $x_1$  por  $(1 - x_2)$ , de modo a obter  $x_2$  em função de  $x'_2$  e introduzindo o valor de  $x_2$  assim obtido em (4.45), tem-se:

$$P = \frac{P_1^\circ P_2^\circ}{P_2^\circ + x'_2 (P_1^\circ - P_2^\circ)} \quad (4.48)$$

De acordo com esta relação, a pressão total  $P$  pode ser calculada para qualquer valor da composição do *vapor* em fração molar. Mas é evidente, segundo a mesma equação, que  $P$  não é uma função linear da composição do vapor, em fração molar, ainda que o seja da composição do líquido, segundo a equação (4.45).

Com as equações (4.45) e (4.48), pode-se traçar o diagrama da Figura 4.5, em que a pressão total do vapor,  $P$ , é dada, *simultaneamente*, em função da composição do líquido ( $x_2$ ) e do vapor ( $x'_2$ ), pois o mesmo eixo pode ser usado para dar a composição das duas fases em equilíbrio. Dado um valor  $P$  da pressão total, o ponto  $L$  e o ponto  $V$ , situados sobre a mesma isóbara, darão respectivamente a composição do líquido e do vapor em equilíbrio. O diagrama mostra ainda que se  $P_1^\circ > P_2^\circ$  então  $x'_1 > x_1$  e o vapor será relativamente mais rico no componente mais volátil que a solução líquida.



**Figura 4.5** – Pressão de vapor em função da composição do líquido e do vapor

#### Exemplo 4.1

A mistura de benzeno (1) e tolueno (2) comporta-se aproximadamente como uma solução ideal. A 30 °C, as pressões de vapor dos componentes puros são, respectivamente,  $P_1^{\circ} = 118,2$  mmHg e  $P_2^{\circ} = 36,7$  mmHg. As massas molares são  $\bar{M}_1 = 78$  g.mol<sup>-1</sup> e  $\bar{M}_2 = 92$  g.mol<sup>-1</sup>. Determinar as pressões parciais e a pressão total de vapor, assim como a composição do vapor em equilíbrio com uma mistura líquida constituída por massas iguais de benzeno e tolueno.

Cumpra calcular, em primeiro lugar, as frações molares dos componentes. Tendo em vista que  $M_1 = M_2$ , obtém-se

$$x_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2} = \frac{M_1/\bar{M}_1}{M_1/\bar{M}_1 + M_2/\bar{M}_2} = \frac{\bar{M}_2}{\bar{M}_1 + \bar{M}_2} = \frac{92}{78 + 92} = 0,541$$

$$x_2 = 1 - x_1 = 1 - 0,541 = 0,459$$

1) *Cálculo das pressões parciais e da pressão total do vapor*

$$P_1 = x_1 P_1^{\circ} = 0,541 \times 118,2 = 64,0 \text{ mmHg}$$

$$P_2 = x_2 P_2^{\circ} = 0,459 \times 36,7 = 16,8 \text{ mmHg}$$

$$P = 64,0 + 16,8 = 80,8 \text{ mmHg}$$

## 2) Cálculo da composição do vapor

Segundo a Lei de Dalton

$$\frac{x'_1}{x'_2} = \frac{n'_1}{n'_2} = \frac{P_1}{P_2} = \frac{64,0}{16,8}$$

$$\frac{M'_1}{M'_2} = \frac{n'_1 \bar{M}_1}{n'_2 \bar{M}_2} = \frac{64 \times 78}{16,8 \times 92} = \frac{3,23}{1}$$

Portanto, enquanto no líquido a razão entre as massas dos componentes é  $M_1/M_2 = 1/1$  ou 50 % de benzeno, no vapor a razão é  $M_1/M_2 = 3,23/1$  ou 76,36 % de benzeno em peso.

### 4.11 – INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA SOBRE O EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR

A composição do vapor e da solução líquida, com a qual está em equilíbrio, se modifica com a temperatura. Isso significa que a distribuição de um componente qualquer entre as duas fases, dada pela razão  $x'_i/x_i$ , sofre a influência da temperatura, segundo uma lei que se passa a deduzir.

Se as soluções líquida e gasosa estiverem em equilíbrio, o potencial químico de cada componente será o mesmo nas duas fases:

$$\mu_i^{\prime} = (\text{vapor}) = \mu_i \text{ (líquido)} \quad (4.49)$$

Além disso, se as duas soluções forem *ideais*, ter-se-á para o potencial químico do componente, em cada uma delas:

$$\mu_i^{\prime} = \mu_i^{\otimes} + RT \ln x'_i \quad (4.50)$$

$$\mu_i = \mu_i^{\otimes} + RT \ln x_i \quad (4.51)$$

onde  $\mu_i^{\otimes}$  representa o potencial químico do componente puro no estado gasoso, enquanto  $\mu_i^{\otimes}$  é o potencial químico do componente puro no estado líquido nas mesmas condições de temperatura e pressão.

Graças à condição de equilíbrio (4.49),

$$\mu_i^{\otimes} - \mu_i^{\otimes} = RT \ln (x'_i/x_i)$$

Dividindo pela temperatura e derivando em relação à mesma variável:

$$\left[ \frac{\partial(\mu_i^{\otimes}/T)}{\partial T} \right]_P - \left[ \frac{\partial(\mu_i^{\otimes}/T)}{\partial T} \right]_P = R \left[ \frac{\partial \ln(x'_i/x_i)}{\partial T} \right]_P$$

$$-\frac{\bar{H}_i}{T^2} - \left( -\frac{\bar{H}'_i}{T^2} \right) = R \left[ \frac{\partial \ln(x'_i/x_i)}{\partial T} \right]_P$$

$$\left[ \frac{\partial \ln(x'_i/x_i)}{\partial T} \right]_P = \frac{\bar{H}'_i - \bar{H}_i}{RT^2} \quad (4.52)$$

Mas  $\bar{H}'_i - \bar{H}_i$  representam a entalpia molar do componente puro, no estado de vapor e no estado líquido respectivamente. Por isso,  $\bar{H}'_i - \bar{H}_i$  é o calor de vaporização por mol do componente puro. A equação (4.52) pode ser descrita sob a forma:

$$\left[ \frac{\partial \ln(x'_i/x_i)}{\partial T} \right]_p = \frac{\Delta \bar{H}_v}{RT^2} \quad (4.53)$$

Como se vê, o coeficiente à esquerda, tomado em torno de uma temperatura  $T$ , é sempre uma quantidade positiva e depende do calor de vaporização do componente na temperatura  $T$  considerada.

#### 4.12 – INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA SOBRE O EQUILÍBRIO LÍQUIDO-SÓLIDO

Considere-se, agora, uma solução líquida, binária, em equilíbrio com uma solução sólida, numa dada temperatura, sendo  $x_1$  e  $x_2$  as frações molares dos componentes na fase líquida, enquanto  $x'_1$  e  $x'_2$  são as frações molares na fase sólida (Figura 4.6). Aqui, como no sistema líquido-vapor, a composição das fases em equilíbrio varia com a temperatura.

Como sempre, a condição de equilíbrio é a igualdade de potencial químico de cada componente em ambas as fases:

$$\mu'_i (\text{sólido}) = \mu_i (\text{líquido}) \quad (4.54)$$

Além disso, se as duas soluções forem *ideais*, o potencial químico de um componente, em ambas as fases, será expresso por equações idênticas às equações (4.50) e (4.51), onde  $\mu_i^{\ominus}$  significa agora o potencial químico do componente puro no estado *sólido*.

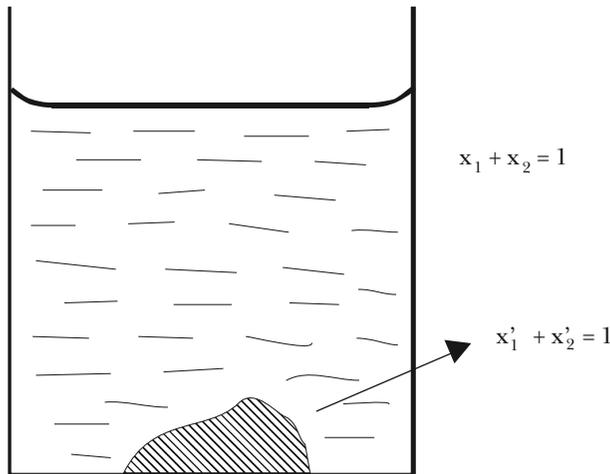


Figura 4.6 – Equilíbrio líquido-sólido

Graças à condição de equilíbrio (4.54), tem-se relação idêntica à equação (4.52):

$$\left[ \frac{\partial \ln(x'_i/x_i)}{\partial T} \right]_p = \frac{\bar{H}'_i - \bar{H}_i}{RT^2} \quad (4.55)$$

Mas, agora,  $\bar{H}'_i$  é a entalpia molar do componente *sólido* puro e  $\bar{H}'_i - \bar{H}_i$  representa o calor de solidificação ou o calor de fusão afetado de sinal negativo. A equação (4.55) pode então ser escrita sob a forma:

$$\left[ \frac{\partial \ln(x'_i/x_i)}{\partial T} \right]_p = -\frac{\Delta \bar{H}_f}{RT^2} \quad (4.56)$$

Como se vê, o coeficiente à esquerda, tomado em torno de uma temperatura  $T$ , é sempre uma quantidade negativa e depende do calor de fusão do componente na temperatura  $T$  considerada.

A temperatura de equilíbrio entre a solução líquida e a solução sólida chama-se temperatura de solidificação<sup>4</sup> da solução líquida de dada composição. Variando essa temperatura, varia também a composição das fases em equilíbrio.

Freqüentemente, a fase sólida em equilíbrio com a solução líquida é constituída de um único componente. Nesse caso,  $x'_i = 1$  em todas as temperaturas e pressões, reduzindo-se a equação (4.56) a

$$\left(\frac{\partial \ln x_i}{\partial T}\right)_p = \frac{\Delta \bar{H}_f}{RT^2} \quad (4.57)$$

Quando dois componentes são de miscibilidade restrita (como nos sistemas água-sal), costuma-se distinguir entre solvente e soluto. Então, pode-se ter na fase sólida, alternativamente,

$$x'_1 = 1 \quad \text{ou} \quad x'_2 = 1$$

Na primeira hipótese, a solução líquida está em equilíbrio com o *solvente* sólido. Variando a temperatura de equilíbrio (temperatura de solidificação) varia também a composição da solução líquida devido a que mais solvente cristaliza ou funde. Os pontos representativos dos estados de equilíbrio constituem a curva de solidificação, cuja forma obedece à equação:

$$\left(\frac{\partial \ln x_1}{\partial T}\right)_p = \frac{\Delta \bar{H}_f}{RT^2} \quad (4.58)$$

Na segunda hipótese, a solução líquida está em equilíbrio com o *soluto* sólido. Diz-se, então, que a solução está *saturada* e a concentração do soluto representa a *solubilidade* do soluto na temperatura considerada. Variando a temperatura, varia também a composição da solução líquida em equilíbrio com o soluto sólido, devido a que mais soluto precipita ou se dissolve. Os pontos representativos dos estados de equilíbrio constituem a curva de solubilidade, cuja forma obedece à equação:

$$\left(\frac{\partial \ln x_2}{\partial T}\right)_p = \frac{\Delta \bar{H}_f}{RT^2} \quad (4.59)$$

Embora, na prática, as duas situações de equilíbrio sejam consideradas diferentes, não há como distingui-las termodinamicamente, pois obedecem a equações da mesma forma.

#### 4.13 – SOLUÇÕES REAIS

A maior parte das soluções líquidas não obedece à Lei de Raoult em todo o intervalo de composição. Tais soluções são chamadas soluções reais e a melhor maneira de estudá-las é interpretar seu comportamento como um desvio em relação às soluções ideais.

Como se viu, a fugacidade de um componente de uma solução ideal é proporcional à própria fração molar, isto é,

$$f_i = x_i f_i^\ominus \quad (\text{T, P}) \quad (4.11)$$

ou

$$P_i = x_i P_i^\ominus \quad (\text{T, P}) \quad (4.14)$$

<sup>4</sup> É de uso freqüente a expressão *temperatura de congelação*, em lugar de *temperatura de solidificação*, principalmente quando esta é inferior à temperatura ambiente.

Mas nas soluções reais, a fugacidade de um componente *não varia linearmente com a fração molar em todo o intervalo de composição* e dá-se conta deste desvio introduzindo um fator empírico  $\gamma_i$  na equação de Raoult:

$$f_i = \gamma_i x_i f_i^\circ \quad (\text{T, P}) \quad (4.60)$$

ou

$$P_i = \gamma_i x_i P_i^\circ \quad (\text{T, P}) \quad (4.61)$$

Este coeficiente  $\gamma_i$  (por razões que serão apresentadas a seguir) é chamado coeficiente de atividade. Sempre diferente da unidade, ele varia com a fração molar  $x_i$  do componente, devendo-se ainda observar:

a) o coeficiente  $\gamma_i$  representa a razão entre o valor observado e o valor ideal da fugacidade, pois, segundo a equação (4.60),

$$\gamma_i = \frac{f_i}{x_i f_i^\circ} = \frac{\text{fugacidade observada}}{\text{fugacidade ideal}} \quad (4.62)$$

b) o coeficiente  $\gamma_i$  tende à unidade quando a fração molar  $x_i$  se aproxima da unidade. De fato, se na equação (4.62) se faz  $x_i \rightarrow 1$ , tem-se  $f_i \rightarrow f_i^\circ$  e, como consequência  $\gamma_i \rightarrow 1$ :

$$\lim_{x_i \rightarrow 1} \gamma_i = 1 \quad (4.63)$$

c) o coeficiente de atividade  $\gamma_i$  varia não só com a composição da solução, mas também com a temperatura e a pressão, isto é,

$$\gamma_i(T, P, n_1, n_2, \dots, n_c)$$

Distinguem-se duas classes de soluções reais: soluções com desvio *positivo* e soluções com desvio *negativo*, tomando-se a solução ideal como sistema de referência. No primeiro caso, a fugacidade de um componente é *maior* que a prevista pela Lei de Raoult, no segundo caso é *menor*. Em outras palavras, o coeficiente  $\gamma_i$  é sempre maior que a unidade nas soluções com desvio positivo e sempre menor que a unidade nas soluções com desvio negativo:

a) desvio positivo:  $f_i > x_i f_i^\circ$  ou  $\gamma_i > 1$

b) desvio negativo:  $f_i < x_i f_i^\circ$  ou  $\gamma_i < 1$

Quando numa solução binária um dos componentes exibe desvio positivo, o mesmo deverá suceder com o outro, estando ambos os desvios relacionados entre si. Se para o primeiro componente  $f_i > x_i f_i^\circ$ , obtém-se por diferenciação

$$d \ln f_1 > d \ln x_1 \quad \text{ou} \quad \left( \frac{\partial \ln f_1}{\partial \ln x_1} \right)_{T,P} > 1$$

Mas em virtude da equação de Duhem-Margules (4.40) deverá verificar-se

$$\left( \frac{\partial \ln f_1}{\partial \ln x_1} \right)_{T,P} = \left( \frac{\partial \ln f_2}{\partial \ln x_2} \right)_{T,P} > 1$$

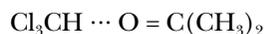
e assim ter-se-á também, para o segundo componente, um desvio positivo ou  $f_2 > x_2 f_2^\circ$ .

O comportamento das soluções reais pode ser melhor entendido com o recurso de considerações cinético-moleculares.

Enquanto numa solução ideal as forças intermoleculares  $A - A$ ,  $B - B$ ,  $A - B$  são idênticas, o mesmo não acontece quando os componentes  $A$  e  $B$  possuem características físico-químicas muito diversas. Nesses casos, duas situações podem ocorrer.

As forças  $A—A$  e  $B—B$  são substituídas por forças  $A—B$  mais débeis que as primeiras. Nesse caso, a fugacidade de cada espécie química é superior à que se manifestaria numa solução ideal de mesma composição e o desvio é *positivo*. É o que acontece quando as substâncias  $A$  e  $B$  são, de certa forma, incompatíveis entre si, como um líquido constituído de moléculas polares e outro, de moléculas apolares ou fracamente polares. Como exemplos de soluções reais com desvio positivo, têm-se os pares: álcool metílico e tetracloreto de carbono; acetona e éter; acetona e sulfeto de carbono; aldeído metílico e sulfeto de carbono. Desvios positivos acentuados podem resultar em miscibilidade parcial ou mesmo imiscibilidade dos componentes.

As forças  $A—A$  e  $B—B$  são substituídas por forças  $A—B$  mais intensas que as primeiras. A fugacidade de cada componente é então inferior à que se verificaria numa solução ideal de mesma composição e o desvio é *negativo*. Isso acontece quando os componentes  $A$  e  $B$  são substâncias polares, estabelecendo-se uma interação eletrostática entre suas moléculas. Geralmente um dos componentes possui natureza ácida (próton-doador) e o outro natureza básica (próton-receptor), resultando ligações hidrogênicas, como no caso clorofórmio-acetona:



#### 4.14 – POTENCIAL QUÍMICO DE UM COMPONENTE DE UMA SOLUÇÃO REAL

Considere-se novamente a expressão geral do potencial químico de um componente de uma solução qualquer:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i \quad (4.15)$$

Lembrando a definição de atividade e tendo em vista a equação (4.60),

$$a_i = \frac{f_i}{f_i^0} = \frac{\gamma_i x_i f_i^\ominus}{f_i^0} \quad (4.64)$$

Tal como no tratamento das soluções ideais, toma-se como estado-padrão de um componente, o componente puro no mesmo estado de agregação da solução e nas condições de temperatura e pressão consideradas, ou seja,  $f_i^0 = f_i^\ominus$ . Com tal escolha, se obtém

$$a_i = \frac{f_i}{f_i^\ominus} = \gamma_i x_i \quad (4.65)$$

$$a_i = \frac{P_i}{P_i^\ominus} = \gamma_i x_i \quad (4.66)$$

Assim, o potencial químico de um componente de uma solução real passa a ser dado por:

$$\mu_i = \mu_i^\ominus - RT \ln \gamma_i x_i \quad (4.67)$$

Note-se que a atividade de um componente

$$a_i = \gamma_i x_i \quad (4.68)$$

será maior que a fração molar quando o desvio for positivo ( $\gamma_i > 1$ ) e será inferior à fração molar quando o desvio for negativo ( $\gamma_i < 1$ ). Além disso, como decorrência da equação (4.63),

$$\lim_{x_i \rightarrow 1} a_i = x_i \quad (4.69)$$

#### 4.15 – GRANDEZAS DE EXCESSO

O estudo das soluções reais é feito tomando-se as soluções ideais como sistemas de referência. Dá-se o nome de grandeza de excesso de uma solução real à diferença (positiva ou negativa) entre o valor de uma propriedade termodinâmica da solução real e o valor da mesma propriedade da solução ideal correspondente. Assim, comparando as equações (4.19) e (4.67), vê-se que o potencial químico de excesso é dado por:

$$\mu_i^E = \mu_i - \mu_i^{id} = RT \ln \gamma_i \quad (4.70)$$

Todas as funções de excesso são dependentes do logaritmo do coeficiente de atividade,  $\gamma_i$ , que pode ser maior ou menor que a unidade, conforme o desvio da solução real em relação à solução ideal for positivo ou negativo.

A energia de Gibbs de excesso ( $G^E$ ), a entalpia de excesso ( $H^E$ ), a entropia de excesso ( $S^E$ ) e o volume de excesso ( $V^E$ ) guardam entre si relações análogas às que existem entre as grandezas de mistura correspondentes.

Considere-se, em primeiro lugar, a energia de Gibbs de excesso. Segundo a equação (4.20), na formação de uma solução,

$$\Delta G = \sum_i n_i (\mu_i - \mu_i^{\otimes})$$

mas, tratando-se de uma solução real,

$$\mu_i = \mu_i^{\otimes} + RT \ln \gamma_i x_i$$

e, assim,

$$\Delta G = RT \sum_i n_i \ln x_i + RT \sum_i n_i \ln \gamma_i$$

A primeira parcela é o valor ideal de  $\Delta G$  segundo a equação (4.27), de modo que a energia de Gibbs de excesso será:

$$G^E = RT \sum_i n_i \ln \gamma_i \quad (4.71)$$

Numa solução real com desvio positivo ( $\gamma_i > 1$ ), ter-se-á  $G^E > 0$  e, assim, a diminuição de energia de Gibbs que sempre acompanha a formação de uma solução não é tão grande como numa solução ideal: o processo é menos espontâneo, como é mostrado na Figura 4.7a. O contrário verifica-se, evidentemente, na formação de uma solução real com desvio negativo, porque  $G^E < 0$  e o processo é mais espontâneo que a formação de uma solução ideal, como é mostrado na Figura 4.7b.

A entropia de excesso é dada, segundo a equação (4.21), por

$$S^E = - \left( \frac{\partial G^E}{\partial T} \right)_P = -R \sum_i n_i \ln \gamma_i - RT \sum_i n_i \left( \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} \right)_P \quad (4.72)$$

A entalpia de excesso vem da equação (4.22)

$$H^E = -T^2 \left[ \frac{\partial (G^E/T)}{\partial T} \right]_P = -RT^2 \sum_i n_i \left( \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} \right)_P \quad (4.73)$$

Por fim, o volume de excesso resulta da equação (4.23)

$$V^E = \left( \frac{\partial G^E}{\partial P} \right)_T = RT \sum_i n_i \left( \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial P} \right)_T \quad (4.74)$$

Numa solução ideal,  $\Delta H = 0$  e  $\Delta V = 0$ , de modo que as funções de excesso  $H^E$  e  $V^E$  representam a entalpia de mistura e o volume de mistura numa solução real. Note-se que o acréscimo de temperatura tende a idealizar uma solução real, enquanto o aumento de pressão tem o efeito oposto. Por isso, numa solução real com desvio positivo ( $\gamma_i > 1$ ), será negativo o coeficiente

$$\left( \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} \right)_P$$

e positivo o coeficiente

$$\left( \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial P} \right)_T$$

Então, numa solução real com desvio positivo,

$$H^E = \Delta H > 0 \quad V^E = \Delta V > 0$$

enquanto numa solução real com desvio negativo:

$$H^E = \Delta H < 0 \quad V^E = \Delta V < 0$$

Distinguem-se dois casos extremos de soluções reais, conforme for nula a entropia de excesso ou a entalpia de excesso.

No primeiro caso  $S^E = 0$ , a entropia de mistura possui o valor ideal segundo

$$\Delta S = -R \sum_i n_i \ln x_i \quad (4.28)$$

Além disso, sendo

$$G^E = H^E - TS^E \quad (4.75)$$

tem-se

$$G^E = H^E$$

Isso significa que o desvio da idealidade é devido unicamente à entalpia de excesso, como acontece em soluções cujos componentes, sendo quimicamente bem distintos, possuem, contudo, moléculas de mesmo diâmetro. Hildebrand deu a tais soluções o nome de *soluções regulares*.

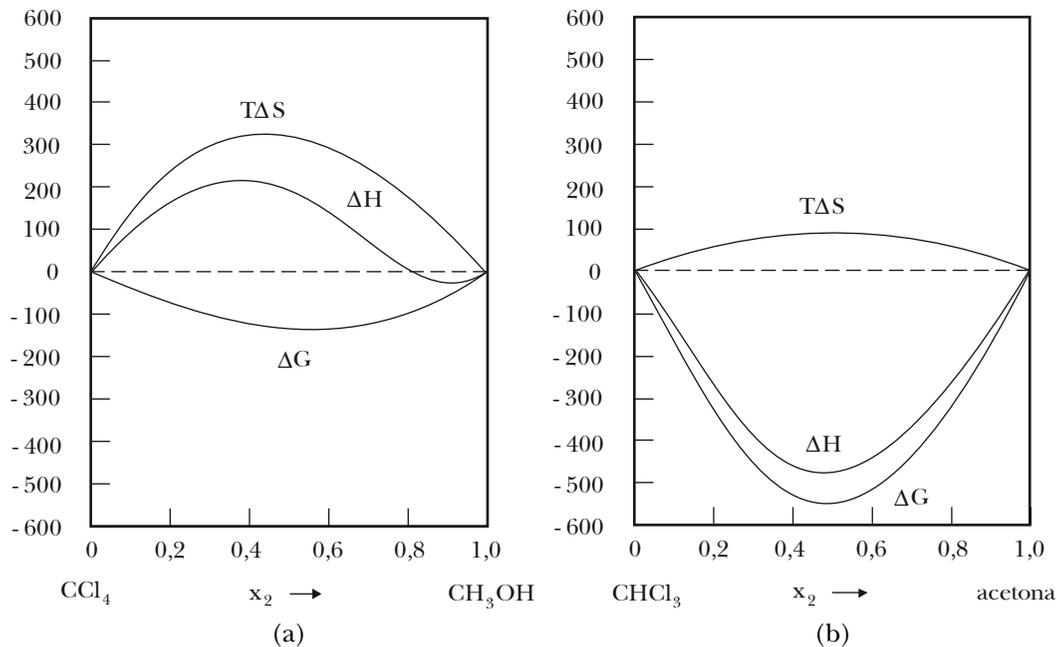
No segundo caso ( $H^E = 0$ ), a entalpia de mistura possui o valor ideal que é nulo, isto é,

$$\Delta H = 0$$

e, como consequência,

$$G^E = -TS^E$$

Nessa situação, o desvio da idealidade é atribuído unicamente à entropia de excesso. É o que ocorre em soluções cujos componentes são quimicamente muito semelhantes, mas diferem quanto ao tamanho das moléculas. Tais soluções são chamadas *atérmicas* porque, embora não sendo ideais, o calor de solução é nulo.



**Figura 4.7** – Variação das funções termodinâmicas na formação de um mol de uma solução real: (a) com desvio positivo; (b) com desvio negativo

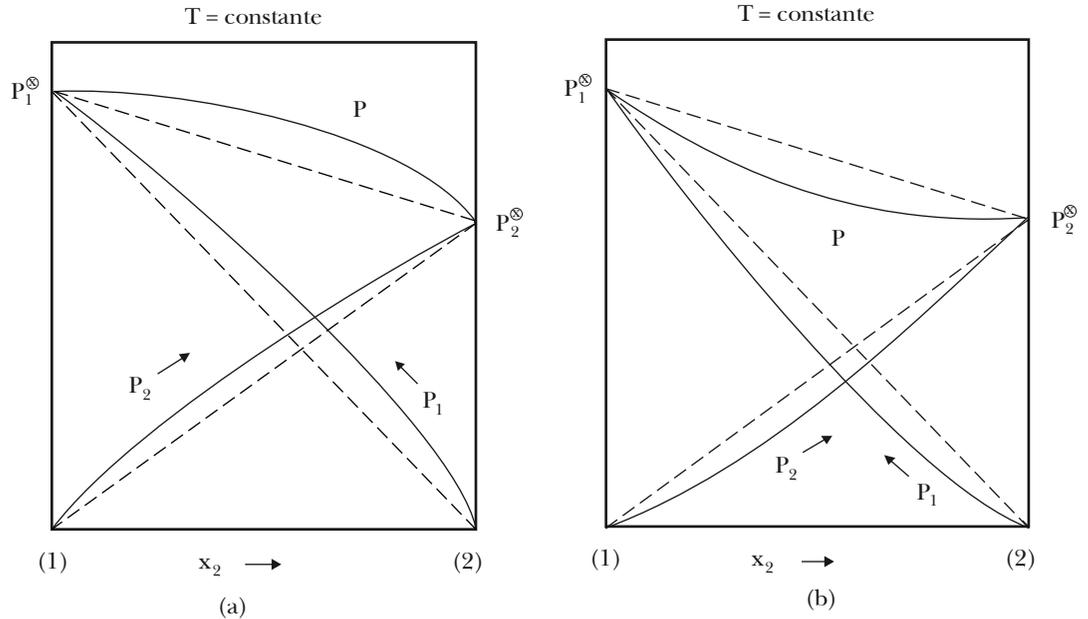
#### 4.16 – EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR NUMA SOLUÇÃO BINÁRIA REAL, DE COMPOSIÇÃO VARIÁVEL, A TEMPERATURA CONSTANTE

Nas soluções reais, a pressão parcial de vapor de um componente não é mais, como nas soluções ideais, uma função linear da composição, sendo expressa por

$$P_i = \gamma_i x_i P_i^\ominus \quad (T, P) \quad (4.61)$$

onde  $\gamma_i$  varia com  $x_i$  e se aproxima da unidade quando  $x_i \rightarrow 1$ . Tem-se assim, para os componentes de uma solução binária, em todo o intervalo de composição,

- a) desvio positivo:  $P_1 > x_1 P_1^\ominus$ ;  $P_2 > x_2 P_2^\ominus$   
 b) desvio negativo:  $P_1 < x_1 P_1^\ominus$ ;  $P_2 < x_2 P_2^\ominus$



**Figura 4.8** – Pressão de vapor e composição de soluções reais: (a) com desvio positivo; (b) com desvio negativo

Os diagramas da Figura 4.8 ilustram os dois casos, mostrando como variam as pressões parciais de vapor e a pressão total do vapor com a composição da solução, a temperatura constante. As retas tracejadas indicam o comportamento ideal, a título de comparação. Note-se que, em cada ponto do eixo da composição, as pressões parciais de vapor estão inter-relacionadas pelas equações

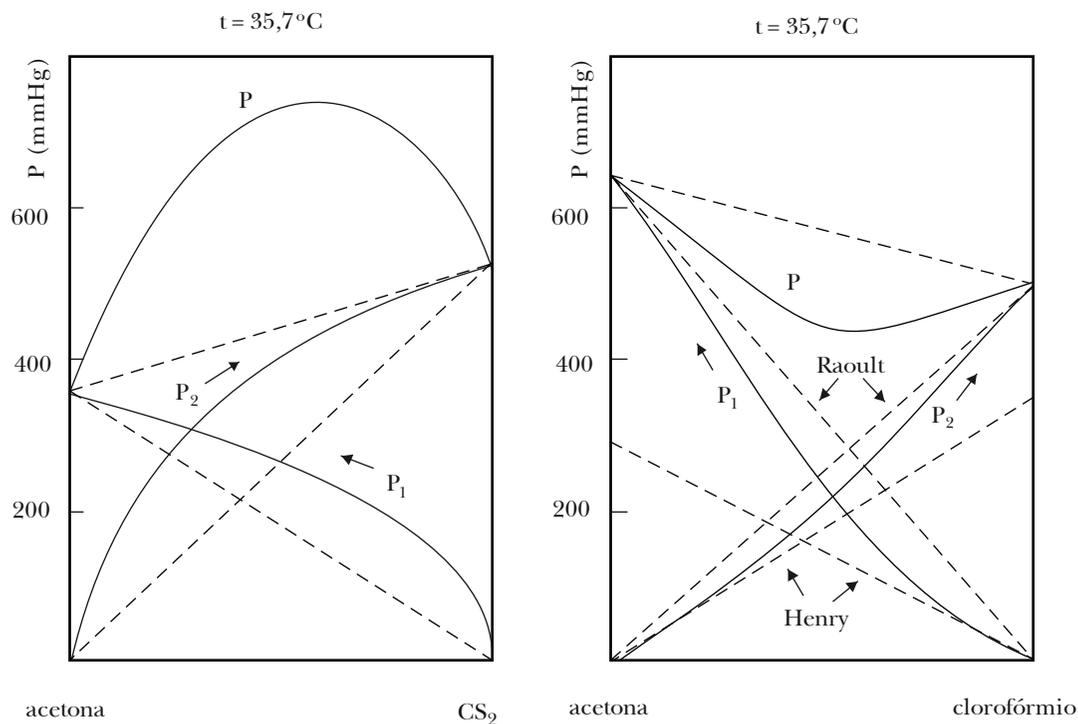
$$P = P_1 + P_2$$

$$\left( \frac{\partial \ln P_1}{\partial \ln x_1} \right)_{T,P} = \left( \frac{\partial \ln P_2}{\partial \ln x_2} \right)_{T,P}$$

sendo esta última a equação de Duhem-Margules (4.41).

Nos casos considerados, as pressões de vapor dos componentes puros são bastante diferentes e os desvios são moderados. Por isso, a pressão total de vapor é sempre intermediária entre os valores extremos,  $P_1^\circ$  e  $P_2^\circ$ , quer seja positivo ou negativo o desvio em relação à Lei de Raoult.

Mas, se as pressões de vapor dos componentes puros pouco diferem entre si ou se os desvios são muito acentuados, a curva de pressão total de vapor pode apresentar um *máximo* ou um *mínimo*, conforme o desvio for positivo ou negativo (Figura 4.9).



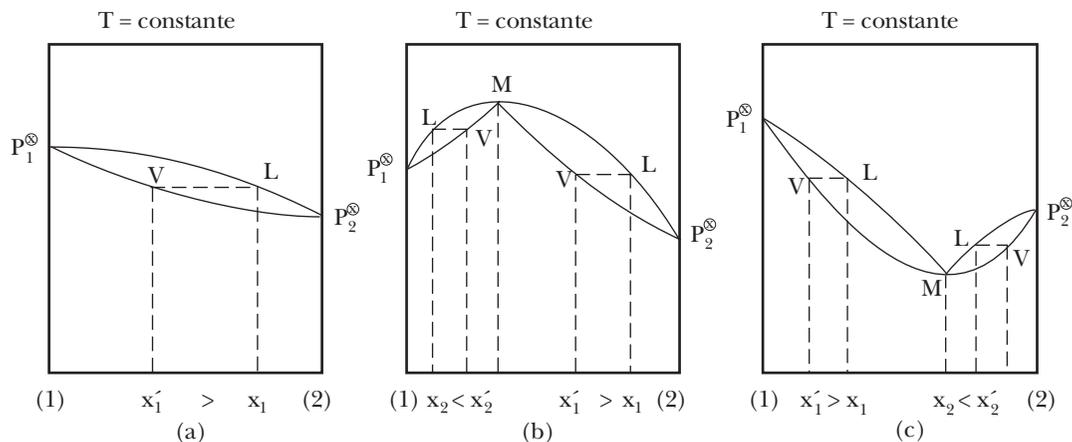
**Figura 4.9** – Pressão de vapor e composição de soluções reais com formação de máximo e mínimo na curva da pressão de vapor

Em suma, as misturas líquidas binárias podem ser classificadas em três tipos, conforme a lei de variação da pressão total de vapor com a composição na temperatura constante:

I) sistemas cuja pressão total de vapor é sempre *intermediária* entre as pressões de vapor dos componentes puros, quer seja a solução ideal ou real com desvio positivo ou negativo. Nesse caso (Figura 4.10a), a adição do componente menos volátil abaixa a pressão total de vapor, enquanto a adição do mais volátil eleva a pressão total de vapor;

II) sistemas que apresentam um *máximo* na curva da pressão total de vapor, devido a um desvio positivo. Nesse caso, a adição de um componente ao outro sempre eleva a pressão total de vapor até esta atingir um máximo  $M$ , tornando-se inverso o efeito com posteriores adições (Figura 4.10b);

III) sistemas que apresentam um *mínimo* na curva da pressão total de vapor, devido a um desvio negativo. Nesse caso, a adição de um componente ao outro sempre reduz a pressão total de vapor até esta atingir um mínimo  $M$ , tornando-se inverso o efeito com posteriores adições (Figura 4.10c).



**Figura 4.10** – Pressão de vapor e composição do líquido e do vapor, nas soluções reais: (a) tipo I; (b) tipo II; (c) tipo III

Os diagramas *a*, *b*, *c* da Figura 4.10 dão a variação da pressão total de vapor,  $P$ , tanto em função da composição do *líquido* (curva  $L$ ) como do *vapor* (curva  $V$ ), utilizando o mesmo eixo para dar a composição das fases em equilíbrio numa *temperatura constante*.

Em qualquer dos casos, se verifica que a curva  $V$ , que dá a variação da pressão total de vapor com a composição do vapor, passa *por baixo* da curva  $L$ , que dá a variação de  $P$  com a composição do líquido (curva do líquido). Além disso, nos tipos II e III, as duas curvas entram em contato nos pontos  $M$  de pressão máxima e mínima respectivamente. Nesses pontos, líquido e vapor possuem a mesma composição e as misturas líquidas correspondentes chamam-se misturas *azeotrópicas*. O ponto de ebulição de uma mistura azeotrópica é constante sob dada pressão e, como será visto na seção 8.3, estas misturas destilam como se fossem uma substância pura resultante da combinação dos dois componentes, pois a composição das fases não varia durante a destilação. Percebe-se também que uma perpendicular baixada do ponto  $M$  divide os diagramas dos tipos II e III em dois diagramas do tipo I.

Uma isóbara, isto é, uma horizontal correspondente a uma certa pressão de vapor  $P$  determina, por intersecção nas curvas do líquido  $L$  e do vapor  $V$ , as composições do líquido e do vapor em equilíbrio nesta pressão de vapor  $P$ . Verifica-se que, nos sistemas do tipo I, o vapor será sempre mais rico no componente mais volátil que o líquido. Nos sistemas do tipo II e III, o componente que está em maior proporção no vapor poderá ser o mais volátil ou o menos volátil, conforme a composição considerada se situe de um lado ou de outro do ponto  $M$ . Será mostrado mais tarde (seção 8.3) que só nos sistemas do tipo I é possível a separação completa dos componentes por destilação fracionada. Nos demais casos, obtêm-se, no estado puro, apenas o componente que está em excesso em relação à composição  $M$  da mistura azeotrópica, resultando esta como destilado (tipo II) ou como resíduo (tipo III).

Os dados empíricos expressos pelos três diagramas da Figura 4.10 podem ser resumidos numa regra estabelecida por Konowaloff (1881), segundo a qual *o componente que, adicionado à solução, aumenta a pressão de vapor desta última, está em maior proporção no vapor que no líquido*.

À mesma conclusão havia chegado Gibbs (1876) por via puramente termodinâmica. De fato, a equação de Duhem-Margules (4.41) pode ser posta sob a forma:

$$\frac{x_1}{P_1} \frac{dP_1}{dx_1} = \frac{x_2}{P_2} \frac{dP_2}{dx_2}$$

Substituindo  $dx_2$  por  $-dx_1$ , obtém-se

$$\frac{dP_1}{dx_1} = -\frac{x_2}{x_1} \frac{P_1}{P_2} \frac{dP_2}{dx_1} \quad (4.76)$$

Por outro lado,

$$P = P_1 + P_2$$

$$\frac{dP}{dx_1} = \frac{dP_1}{dx_1} + \frac{dP_2}{dx_1} \quad (4.77)$$

Combinando a equação (4.77) com a (4.76),

$$\frac{dP}{dx_1} = \frac{dP_2}{dx_1} \left( 1 - \frac{x_2 P_1}{x_1 P_2} \right) \quad (4.78)$$

Suponha-se que a adição do componente (1) à solução produza um aumento da pressão total de vapor e que, portanto,  $dP/dx_1 > 0$ . Nesse caso, o membro direito da equação (4.78) também será positivo. Todavia,  $dP_2/dx_1$  será sempre negativo, pois a pressão parcial de vapor de um componente nunca aumenta quando aumenta a fração molar do outro. Por isso, deverá ser também negativa a quantidade incluída nos parênteses, sendo necessário que

$$\frac{x_2}{x_1} \frac{P_1}{P_2} > 1 \quad \text{ou} \quad \frac{P_1}{P_2} > \frac{x_1}{x_2}$$

Além disso, no caso de o vapor se comportar como uma mistura de gases ideais, deve-se ter  $P_1/P_2 = x'_1/x'_2$  resultando, por fim,

$$\frac{x'_1}{x'_2} > \frac{x_1}{x_2}$$

Em conclusão, sempre que  $dP/dx_1 > 0$ , o vapor deverá ser relativamente mais rico no componente (1) que o líquido com o qual está em equilíbrio: é a regra de Konowaloff.

Outra previsão da equação (4.78) é o encontro das curvas do líquido e do vapor no ponto  $M$ , ou seja, a igualdade de composição do vapor e do líquido nos pontos de pressão de vapor máxima e mínima, nos quais  $dP/dx_1 = 0$ . A equação dá, neste ponto,

$$\frac{x_2}{x_1} \frac{P_1}{P_2} = 1 \quad \text{ou} \quad \frac{x_2}{x_1} = \frac{P_2}{P_1} = \frac{x'_2}{x'_1}$$

#### 4.17 – SOLUÇÕES DILUÍDAS. LEI DE HENRY

Por soluções diluídas, entendem-se aquelas que *se originam de soluções reais por efeito de grande diluição*. Em tais soluções, a fração molar de um componente (chamado solvente) aproxima-se da unidade, enquanto as frações molares dos demais componentes (chamados solutos) tendem a anular-se.

É um dado de observação que as soluções reais tendem a idealizar-se à medida que se diluem. Por isso as soluções diluídas são mais importantes que as ideais, tanto do ponto de vista teórico como prático. São poucas as soluções em que se cumpre a Lei de Raoult em todo o intervalo de composição.

Considere-se uma solução binária em que  $x_1 \rightarrow 1$  e  $x_2 \rightarrow 0$ . Nessas condições, as moléculas do soluto estão muito afastadas umas das outras e inteiramente envolvidas pelas moléculas do solvente. Uma posterior adição do solvente não modifica mais a intensidade das forças intermoleculares e é

de se esperar, portanto, que a fugacidade do solvente e do soluto se alterem apenas na proporção em que é alterada a sua fração molar na solução.

Numa solução real binária, as fugacidades são expressas por

$$f_1 = \gamma_1 x_1 f_1^\ominus \quad f_2 = \gamma_2 x_2 f_2^\ominus$$

onde os coeficientes de atividade  $\gamma_1$  e  $\gamma_2$  variam com a composição da solução e medem o desvio em relação à idealidade. Mas quando  $x_1 \rightarrow 1$ , tem-se  $f_1 \rightarrow f_1^\ominus$  e, portanto,  $\gamma_1 \rightarrow 1$ . Pode-se dizer, portanto, que numa solução diluída o solvente obedece à Lei de Raoult:

$$f_1 = x_1 f_1^\ominus \quad (x_1 \rightarrow 1) \quad (4.79)$$

Entretanto, se nesta região de composição, tal relação linear for válida para a fugacidade do solvente, a equação de Duhem-Margules (4.40) exige que para a fugacidade do soluto se tenha também uma relação linear, embora a constante de proporcionalidade não seja  $f_2^\ominus$ . Então, quando  $x_2 \rightarrow 0$ , deve-se ter para o soluto

$$f_2 = x_2 k_2 \quad (x_2 \rightarrow 0) \quad (4.80)$$

Esta é a expressão da Lei de Henry (1803), segundo a qual, numa solução diluída, a *fugacidade do soluto é proporcional à sua própria fração molar, dependendo a constante de proporcionalidade tanto da natureza do soluto como da natureza do solvente*. Por isso, define-se solução diluída como aquela em que o solvente segue a Lei de Raoult, enquanto o soluto segue a Lei de Henry.

Vê-se, pois, que no pequeno intervalo de composição em que uma solução pode ser considerada diluída, cumpre-se, tanto para o solvente como para o soluto, a condição de idealidade estabelecida na equação (4.19). Tanto para um como para o outro, o potencial químico é função linear do logaritmo da fração molar, embora estados-padrão distintos devam ser definidos para solvente e soluto. Pode-se dizer, portanto, que, no seu limitado intervalo de composição, *as soluções diluídas são ideais*. Por esta razão, as soluções diluídas servem como sistemas de referência para o estudo das soluções mais concentradas cujo comportamento pode ser interpretado como um desvio do solvente em relação à Lei de Raoult e um desvio do soluto em relação à Lei de Henry.

É evidente que as equações (4.79) e (4.80) podem ser escritas sob a forma

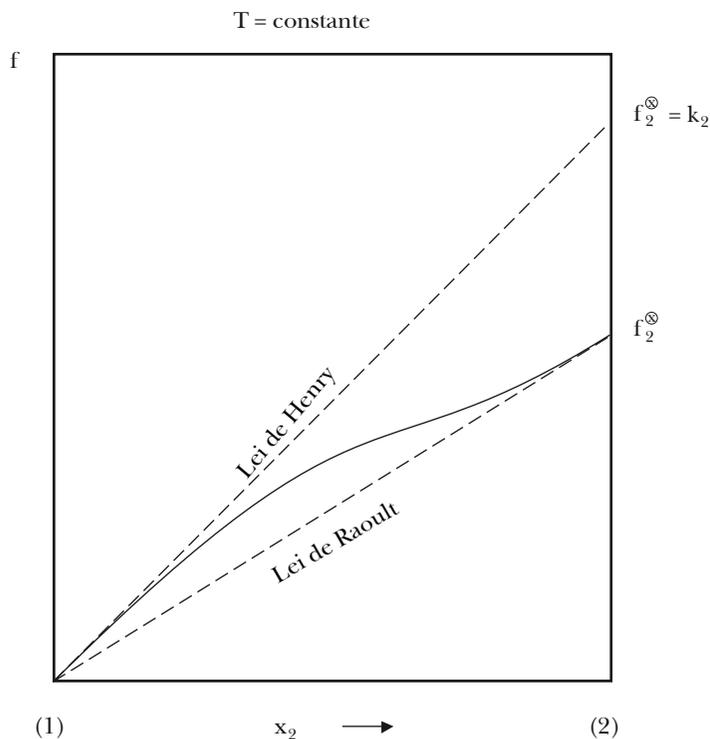
$$P_1 = x_1 P_1^\ominus \quad (4.81)$$

$$P_2 = x_2 k_2 \quad (4.82)$$

Estas duas equações lineares podem ser observadas no diagrama da Figura 4.9b. Nas regiões de composição em que um componente é o solvente e o outro, o soluto, verifica-se que a pressão de vapor do primeiro aproxima-se assintoticamente do valor exigido pela Lei de Raoult, ao passo que a do soluto varia também linearmente, porém de acordo com a Lei de Henry.

Na Figura 4.11, mostra-se que o componente (2) obedece à Lei de Henry, na região de composição em que deve ser considerado como soluto ( $x_2 \rightarrow 0$ ); mas cumpre a Lei de Raoult na região em que atua como solvente ( $x_2 \rightarrow 1$ ). O mesmo se pode dizer do componente (1), para o qual vale a Lei de Henry quando  $x_1 \rightarrow 0$  e a Lei de Raoult quando  $x_1 \rightarrow 1$ . Portanto, cada um dos componentes da mistura líquida binária possui os seus próprios coeficientes de Raoult e de Henry, isto é,

$$\text{componente (1): } f_1^\ominus \text{ e } k_1; \quad \text{componente (2): } f_2^\ominus \text{ e } k_2$$



**Figura 4.11** – Lei de Raoult e Lei de Henry

#### 4.18 – EQUAÇÃO DE MARGULES

Partindo de dados empíricos, Margules (1895) propôs uma expressão geral para a fugacidade de um componente de uma mistura líquida. Sob forma simplificada, esta equação dá, para os componentes de uma solução binária,

$$f_1 = x_1 f_1^\ominus e^{\frac{1}{2}\beta x_2^2}; \quad f_2 = x_2 f_2^\ominus e^{\frac{1}{2}\beta x_1^2} \quad (4.83)$$

onde  $\beta$  é uma constante que depende da natureza dos componentes ou, dito de outra forma, depende da diferença entre as forças intermoleculares  $A-B$ , e as forças  $A-A$  e  $B-B$ .

É evidente que nas soluções reais com desvio positivo, tem-se  $\beta > 0$ , ao passo que nas soluções reais com desvio negativo,  $\beta < 0$ . Nas soluções ideais,  $\beta = 0$  e as equações (4.83) tomam a forma da Lei de Raoult.

Numa solução diluída em que o componente (1) é o solvente e componente (2) o soluto, tem-se  $x_1 \rightarrow 1$  e  $x_2 \rightarrow 0$ . Nesse caso extremo, as equações (4.83) dão

$$f_1 = x_1 f_1^\ominus; \quad f_2 = x_2 k_2$$

onde

$$k_2 = f_2^\ominus e^{\frac{1}{2}\beta} \quad (4.84)$$

é a constante de Henry para o componente (2). Ao contrário, no caso em que (2) é o solvente e (1) é o soluto,

$$f_1 = x_1 k_1; \quad f_2 = x_2 f_2^\ominus$$

onde

$$k_1 = f_1^\ominus e^{\frac{1}{2}\beta} \quad (4.85)$$

é a constante de Henry para o componente (1).

Comparando a equação (4.85) com a (4.84), verifica-se que os coeficientes de Henry dos dois componentes guardam entre si a mesma relação que existe entre os coeficientes de Raoult:

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{f_1^\ominus}{f_2^\ominus} \quad (4.86)$$

#### 4.19 – POTENCIAL QUÍMICO DE UM COMPONENTE DE UMA SOLUÇÃO DILUÍDA

Numa solução diluída, o solvente segue a Lei de Raoult e valem para ele as mesmas considerações feitas para o componente de uma solução ideal (seção 4.5). Por isso se define como estado-padrão do solvente o solvente *puro*, na mesma temperatura e pressão em que se encontra a solução, isto é,  $f_1^0 = f_1^\ominus$ . Com isso, a atividade do solvente torna-se igual à sua fração molar

$$a_1 = x_1 \quad (4.87)$$

e o potencial químico é dado por

$$\mu_1 = \mu_1^\ominus + RT \ln x_1 \quad (4.88)$$

Em soluções mais concentradas, o solvente não segue a Lei de Raoult e repete-se a situação das soluções reais, ou seja,

$$a_1 = \gamma_1 x_1 \quad (4.89)$$

$$\mu_1 = \mu_1^\ominus + RT \ln \gamma_1 x_1 \quad (4.90)$$

onde  $\gamma_1 \rightarrow 1$  quando  $x_1 \rightarrow 1$ .

Numa solução diluída, o soluto segue a Lei de Henry

$$f_2 = x_2 k_2 \quad (4.80)$$

Nesse caso, também haveria uma grande vantagem no fato de a atividade ser expressa pela fração molar. Para isso é necessário escolher para o soluto um estado-padrão que conduza a este resultado, embora seja um estado-padrão hipotético ou irrealizável. É necessário que  $f_2^0 = k_2$  para se ter

$$a_2 = \frac{f_2}{f_2^0} = \frac{x_2 k_2}{k_2} = x_2$$

$$a_2 = x_2 \quad (4.91)$$

Esta equação define como estado-padrão do soluto o soluto puro, obedecendo à Lei de Henry, ou o soluto puro no mesmo estado de dispersão em que se encontra na solução diluída pois, nesta hipótese,  $x_2 = 1$  e a equação (4.80) dá  $f_2^0 = k_2$ .

O diagrama da Figura 4.11 mostra que se pode atribuir a um componente (2) de uma solução diluída em estados-padrão distintos, conforme ele atue como solvente ou como soluto. No primeiro caso, é o estado limite do solvente obedecendo à Lei de Raoult até que  $x_2 = 1$  e  $f_2^0 = f_2^{\otimes}$ ; no segundo caso, é o estado limite do soluto obedecendo à Lei de Henry até que  $x_2 = 1$  e  $f_2^0 = k_2$ .

Diante do exposto, o potencial químico do soluto numa solução diluída será expresso por:

$$\mu_2 = \mu_2^0 + RT \ln x_2 \quad (4.92)$$

Mas, nas soluções diluídas, a fração molar do soluto é expressa por um número muito pequeno e, por isso, é conveniente exprimir a concentração deste sob forma de molalidade ( $m$ ) ou de molaridade ( $c$ ), o que obriga a definir outros estados-padrão para o soluto.

Viu-se na seção 4.2 que numa solução diluída existe proporcionalidade entre fração molar, molalidade e molaridade de um soluto. Por isso, o potencial químico de um soluto de uma solução diluída pode ser expresso por qualquer das equações seguintes, nas quais se suprimiu o subscrito (2):

$$\mu = \mu_x^0 + RT \ln x \quad (4.93)$$

$$\mu = \mu_m^0 + RT \ln m \quad (4.94)$$

$$\mu = \mu_c^0 + RT \ln c \quad (4.95)$$

As constantes  $\mu_x^0$ ,  $\mu_m^0$ ,  $\mu_c^0$  são quantidades distintas e representam o potencial químico do soluto em estados-padrão diversos que são definidos fazendo, respectivamente,  $x = 1$ ,  $m = 1$ ,  $c = 1$ .

Assim, na equação (4.93) o estado-padrão do soluto é o soluto *puro* ( $x = 1$ ), obedecendo à Lei de Henry. Mas na equação (4.94) o estado-padrão é o soluto molalidade unitária ( $m = 1$ ), obedecendo à Lei de Henry, enquanto na equação (4.95) é o soluto de molaridade unitária ( $c = 1$ ) obedecendo à Lei de Henry.

Em concentrações mais elevadas, o soluto já não segue à Lei de Henry, sendo necessário introduzir, nas equações anteriores, coeficientes de correção, ou seja, coeficientes de atividade que medem o desvio do soluto em relação à Lei de Henry:

$$\mu = \mu_x^0 + RT \ln \gamma_x x \quad (4.96)$$

$$\mu = \mu_m^0 + RT \ln \gamma_m m \quad (4.97)$$

$$\mu = \mu_c^0 + RT \ln \gamma_c c \quad (4.98)$$

É evidente que, numa dada solução, os três coeficientes de atividade têm valores distintos, mas se aproximam todos da unidade à medida que a solução se dilui. Em conclusão, as três últimas equações definem três formas de atividade, correspondentes às três variáveis de concentração (fração molar, molalidade e molaridade).

$$a_x = \gamma_x x \quad a_m = \gamma_m m \quad a_c = \gamma_c c$$

Em geral, é desnecessário o uso de notações diferentes, pois quando se escreve

$$\mu = \mu^0 + RT \ln \gamma m$$

a presença da molalidade ( $m$ ) na equação está indicando que  $\mu = \mu_m^0$  e  $\gamma = \gamma_m$ .

#### 4.20 – PROBLEMAS PROPOSTOS

**4.1)** Benzeno e tolueno formam soluções praticamente ideais. Na temperatura de 30 °C, suas pressões de vapor são, respectivamente, 15759 e 4893 Pa. Qual é a pressão total de vapor sobre a solução formada com 0,1 kg de cada líquido? Qual é a porcentagem molar de benzeno no vapor da solução?

**4.2)** A 50 °C, as pressões de vapor do  $\text{CCl}_4$  e do  $\text{SiCl}_4$  são 42263 e 79993 Pa respectivamente. Calcule a fração molar do  $\text{CCl}_4$  em uma mistura de ambos os líquidos que ferve a 50 °C, sob pressão de 53329 Pa, admitindo comportamento ideal.

**4.3)** Os líquidos A e B formam soluções ideais. As pressões de vapor dos líquidos puros são 39997 e 13332 Pa, respectivamente, a 50 °C. O vapor que está em equilíbrio com uma certa solução de A e B contém 50 mol % de A nesta temperatura. Calcule a composição da solução líquida e a sua pressão total de vapor.

**4.4)** Uma mistura que consiste em 2 mols de benzeno e 3 mols de tolueno tem pressão de vapor de 37330 Pa a uma certa temperatura. Se 1 mol de benzeno é adicionado à solução, a pressão de vapor sobe para 39997 Pa. Calcule as pressões de vapor de benzeno e do tolueno quando puros nesta temperatura.

**4.5)** Considere duas soluções dos líquidos A e B a uma certa temperatura. A primeira contém 1 mol de A e 3 mols de B e a sua pressão de vapor total é 101325 Pa. A segunda contém 2 mols de A e 2 mols de B e sua pressão de vapor é maior do que 101325 Pa, mas pode ser reduzida a 101325 Pa por adição de 6 mols de C, cuja pressão de vapor, enquanto puro, é 81060 Pa, na mesma temperatura. Calcule as pressões de vapor de A e B puros nesta temperatura.

**4.6)** A 30 °C, uma solução de hexano e heptano, em que a fração molar do hexano vale 0,305, tem uma pressão de vapor de 12666 Pa. A fração molar de hexano na fase vapor é 0,555. Calcule as pressões de vapor do hexano e do heptano puros a 30 °C.

**4.7)** As temperaturas normais de ebulição do benzeno e do tolueno são, respectivamente, 80,1 °C e 110,6 °C. Ambos os líquidos obedecem à regra de Trouton. Calcule a pressão de vapor de uma solução líquida de benzeno e tolueno, a 120 °C, em que a fração molar do benzeno é 0,68. Calcule também a fração molar do benzeno no vapor em equilíbrio com esta solução. Compare os resultados com os valores experimentais: 241153 Pa e 0,79.

**4.8)** Uma mistura de tolueno e benzeno contém 30 % em peso de tolueno. A 30 °C, a pressão de vapor do tolueno puro é 4893 Pa, enquanto a do benzeno puro é 15759 Pa. Admitindo comportamento ideal, calcule a pressão total desta solução a 30 °C.

**4.9)** Admitindo comportamento ideal da solução, calcule  $\Delta G$ ,  $\Delta H$  e  $\Delta S$  de mistura de 0,25 mol de benzeno com 0,50 mol de tolueno a 30 °C.

**4.10)** Calcule o trabalho mínimo para “desmisturar” o ar, isto é, para obter 0,8 m<sup>3</sup> de N<sub>2</sub> puro e 0,2 m<sup>3</sup> de O<sub>2</sub> puro, cada um a 25 °C e 101325 Pa de pressão, a partir de 1 m<sup>3</sup> de ar nesta mesma temperatura e pressão.

**4.11)** Uma solução binária de clorofórmio ( $\text{CHCl}_3$ ) e água pode ser considerada ideal. As pressões de vapor dos componentes puros são, respectivamente, 42663 Pa e 6991 Pa, na temperatura de 39 °C.

a) Determine a pressão total de vapor de uma solução formada por 0,2 kg de clorofórmio e 0,1 kg de água a 39 °C.

b) Qual a composição do vapor em equilíbrio com esta solução líquida?

**4.12)** Considere uma solução binária ideal formada pelos componentes M e N. As pressões de vapor de M e N puros a 30 °C são, respectivamente, 26664 Pa e 79993 Pa.

a) Trace o diagrama pressão de vapor *versus* composição para as pressões parciais de M e N e para a pressão total de vapor de soluções binárias desses dois componentes a 30 °C.

b) Qual a composição da solução em que  $P_M = P_N$ ?

c) Qual a composição do vapor em equilíbrio com a solução do item anterior?

**4.13)** A 60°C, a pressão de vapor do etanol ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ) puro é 47023 Pa e a do metanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) puro é 83326 Pa. Uma mistura dos dois líquidos, que pode ser considerada ideal, contém 50 % em peso de cada um dos componentes. Qual é a composição do vapor em equilíbrio com essa solução nesta temperatura?

**4.14)** Tolueno ( $\bar{M} = 0,092 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) e xileno ( $\bar{M} = 0,106 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) formam soluções ideais. A 20°C, as pressões de vapor do tolueno e do xileno puros são, respectivamente, 2933 e 667 Pa.

a) Determine a pressão total de vapor de uma solução formada por 0,1 kg de cada um dos líquidos a 20 °C.

b) Qual a composição do vapor em equilíbrio com esta solução líquida?

**4.15)** Acetona e éter formam soluções não ideais. A 30 °C, as pressões de vapor dos líquidos puros são, respectivamente, 37330 Pa e 86659 Pa. A pressão total de vapor de uma solução destes componentes, cuja fração molar é 0,50, é 79993 Pa naquela temperatura e o coeficiente de atividade do éter na solução é 1,30. Calcule o valor de  $\gamma$  para a acetona neste sistema.

**4.16)** Para uma solução de acetona e metanol, a 57,2 °C e 101325 Pa, a fração molar de acetona na fase líquida é 0,40 e na fase vapor é 0,516. Sabendo que a pressão de vapor da acetona pura é 104791 Pa e a do metanol puro é 73461 Pa, calcule a atividade e o coeficiente de atividade de cada componente nesta solução. Que tipo de desvio este sistema apresenta em relação à idealidade?

**4.17)** Quando  $1,046 \times 10^{-3} \text{ kg}$  de cádmio são dissolvidos em  $0,02523 \text{ kg}$  de mercúrio, a pressão de vapor do amálgama resultante é igual a 0,92 vezes aquela do mercúrio puro. Determine a atividade e o coeficiente de atividade do mercúrio no amálgama, na temperatura da mistura, considerando que a pressão de vapor do cádmio, nessas condições, é muito pequena frente à do mercúrio.

**4.18)** A Tabela 4.1 apresenta os coeficientes de atividade do ferro e do níquel, em função da composição, em soluções líquidas binárias destes elementos, a 2040 °C.

TABELA 4.1 – COEFICIENTES DE ATIVIDADE DO FERRO E DO NÍQUEL

|                      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
|----------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| $x_{\text{Ni}}$      | 0,00 | 0,05 | 0,10 | 0,20 | 0,40 | 0,60 | 0,80 | 0,90 | 0,95 | 1,0  |
| $\gamma_{\text{Fe}}$ | 1,00 | 1,00 | 1,00 | 1,00 | 0,98 | 0,87 | 0,65 | 0,50 | 0,45 | 0,43 |
| $\gamma_{\text{Ni}}$ | 0,65 | 0,65 | 0,66 | 0,70 | 0,79 | 0,87 | 0,97 | 0,99 | 1,0  | 1,0  |

Sabendo que a 2040 °C a pressão de vapor do níquel puro é 1360 Pa e a pressão de vapor do ferro puro é 1307 Pa:

a) trace o diagrama de pressões parciais de vapor *versus* composição para este sistema a 2040°C. Qual o tipo de desvio apresentado por este sistema em relação à Lei de Raoult?

b) determine graficamente as constantes de Henry para o ferro e o níquel;

c) determine a atividade do ferro e do níquel na mistura formada por 50 mols de cada metal a 2040 °C.

**4.19)** A Tabela 4.2 fornece os dados do equilíbrio líquido-vapor para o sistema formado por tetracloreto de carbono ( $\text{CCl}_4$ ) e acetonitrila ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ) a  $45^\circ\text{C}$ .

TABELA 4.2 – SISTEMA  $\text{CCl}_4\text{-CH}_3\text{CN}$

|                     |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
|---------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $P$ (Pa)            | 27763 | 33032 | 44786 | 48636 | 49244 | 49447 | 48332 | 41948 | 34552 |
| $x_{\text{CCl}_4}$  | 0,000 | 0,035 | 0,191 | 0,375 | 0,479 | 0,605 | 0,807 | 0,961 | 1,000 |
| $x'_{\text{CCl}_4}$ | 0,000 | 0,180 | 0,460 | 0,543 | 0,568 | 0,594 | 0,647 | 0,800 | 1,000 |

- Trace um diagrama que mostre as curvas de pressão parcial de vapor de ambos os componentes para esse sistema, em um diagrama  $P$  versus composição do líquido.
- Qual o tipo de desvio que esse sistema apresenta em relação à idealidade? Justifique esse desvio com base na natureza química das duas substâncias.
- Determine os coeficientes de atividade ( $\gamma$ ) de ambos os componentes em uma solução que contém 55 mol % de  $\text{CCl}_4$ .

**4.20)** A Tabela 4.3 apresenta as pressões parciais de vapor exercidas pelo componente A, em uma série de soluções líquidas binárias dos componentes A e B, a  $85^\circ\text{C}$ .

TABELA 4.3 – PRESSÕES DE VAPOR

|            |       |       |       |       |        |        |        |        |        |        |
|------------|-------|-------|-------|-------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| $x_A$      | 0,1   | 0,2   | 0,3   | 0,4   | 0,5    | 0,6    | 0,7    | 0,8    | 0,9    | 1,0    |
| $P_A$ (Pa) | 20265 | 40530 | 69795 | 99060 | 134457 | 182385 | 293842 | 379969 | 445830 | 506625 |

- Trace a curva de pressões parciais de vapor em função da composição para este componente, a  $85^\circ\text{C}$ . Qual o tipo de desvio apresentado pelo sistema de líquidos A – B em relação à Lei de Raoult?
- Determine graficamente a constante de Henry para o componente A.
- Determine a atividade e o coeficiente de atividade do componente A na mistura formada por 6,5 mols de A e 3,5 mols de B, a  $85^\circ\text{C}$ .

**4.21)** A Tabela 4.4 apresenta as pressões parciais de vapor de clorofórmio e de acetona, em função da composição de soluções líquidas binárias destas substâncias a  $35^\circ\text{C}$ .

TABELA 4.4 – PRESSÕES DE VAPOR DO SISTEMA CLOROFÓRMIO-ACETONA

|                               |       |       |       |       |       |       |
|-------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $x_{\text{CHCl}_3}$           | 0,00  | 0,20  | 0,40  | 0,60  | 0,80  | 1,00  |
| $P_{\text{clorofórmio}}$ (Pa) | 0     | 4666  | 10932 | 18932 | 29198 | 39063 |
| $P_{\text{acetona}}$ (Pa)     | 46263 | 35997 | 24665 | 13599 | 4933  | 0     |

- Trace o diagrama de pressões parciais de vapor versus composição para este sistema a  $35^\circ\text{C}$ . Qual o tipo de desvio apresentado por este sistema em relação à Lei de Raoult?
- Determine graficamente as constantes de Henry do clorofórmio e da acetona.
- Determine a atividade e o coeficiente de atividade do clorofórmio e da acetona na solução formada por 40 mols de clorofórmio e 60 mols de acetona a  $35^\circ\text{C}$ .

**4.22)** Uma certa solução real dos componentes A e B tem seu ponto normal de ebulição a 60 °C. Os coeficientes de atividade  $\gamma_A$  e  $\gamma_B$  valem, respectivamente, 1,3 e 1,6. A atividade de A é 0,6 e a pressão de vapor do líquido A puro é 53329 Pa nesta temperatura. Calcule:

- a) a fração molar de A no vapor que está em equilíbrio com esta solução líquida;
- b) o valor da pressão de vapor do líquido B puro na mesma temperatura.

**4.23)** A 20 °C, os volumes molares parciais da água e do etanol, em uma solução de ambos os componentes em que  $x_{\text{etanol}} = 0,4$  são, respectivamente, 0,017 e 0,057 m<sup>3</sup>.mol<sup>-1</sup>. Calcule o volume total de uma solução obtida por mistura de 2 mólis de água com suficiente etanol para dar  $x_{\text{etanol}} = 0,4$ .

## RESPOSTAS

**4.1)** 10761 Pa; 79 %

**4.2)** 0,7067

**4.3)**  $x_A = 0,25$ ; 19998 Pa

**4.4)**  $P_B^\circ = 53332$  Pa;  $P_T^\circ = 26662$  Pa

**4.5)**  $P_A^\circ = 192508$  Pa;  $P_B^\circ = 70931$  Pa

**4.6)**  $P_{\text{hex}}^\circ = 23049$  Pa;  $P_{\text{hep}}^\circ = 8109$  Pa

**4.7)** 235028 Pa; 0,82

**4.8)** 12868 Pa

**4.9)**  $\Delta G = -1202,5$  J;  $\Delta H = 0$ ;  $\Delta S = 3,97$  J.K<sup>-1</sup>

**4.10)** 50707 J

**4.11)** a) 15195,6 Pa;

b) CHCl<sub>3</sub> = 64 %

**4.12)** b)  $x_N = 0,25$ ;  $x_M = 0,75$

c)  $x'_N = 0,50$ ;  $x'_M = 0,50$

**4.13)**  $x'_{\text{met}} = 0,72$

**4.14)** 1879 Pa;  $x'_{\text{tol}} = 0,846$

**4.15)** 1,27

**4.16)**  $\gamma_A = 1,25$ ;  $a_A = 0,50$ ;  $\gamma_M = 1,11$ ;  $a_M = 0,67$ ; positivo

**4.17)**  $a_{\text{Hg}} = 0,92$ ;  $\gamma_{\text{Hg}} = 0,958$

**4.18)** a) negativo;

b)  $k_{\text{Fe}} = 670$  Pa;  $k_{\text{Ni}} = 880$  Pa;

c)  $a_{\text{Fe}} = 0,474$ ;  $a_{\text{Ni}} = 0,412$

**4.19)** b) positivo;

c)  $\gamma_{\text{CCl}_4} = 1,526$ ;  $\gamma_{\text{CH}_3\text{CN}} = 1,681$

**4.20)** a) negativo;

b)  $k_A = 23000 \text{ Pa}$

c)  $a_A = 0,468; \gamma_A = 0,720$

**4.21)** a) negativo;

b)  $k_{\text{clor}} = 22500 \text{ Pa}; k_{\text{acet}} = 23000 \text{ Pa}$

c)  $\gamma_{\text{acet}} = 0,888; a_{\text{acet}} = 0,533; \gamma_{\text{clor}} = 0,699; a_{\text{clor}} = 0,280$

**4.22)** a)  $x'_A = 0,316$

b)  $P_B^\circ = 80240 \text{ Pa}$

**4.23)**  $0,11 \text{ m}^3$

# Propriedades coligativas das soluções não-eletrolíticas

## 5.1 – GENERALIDADES

Propriedades coligativas de um sistema são propriedades relacionadas apenas com o número relativo de moléculas (concentrações) dos componentes, mas independente da natureza deles. Assim, a pressão parcial de um componente de uma mistura de gases ideais é uma propriedade coligativa, pois

$$P_i = x_i P = \frac{n_i}{\sum_j n_j} P$$

não havendo nesta equação nenhuma variável vinculada à natureza química do componente.

As propriedades coligativas das soluções são: o abaixamento da pressão de vapor; a elevação da temperatura de ebulição; o abaixamento da temperatura de congelação e a pressão osmótica. Essas propriedades estão inter-relacionadas e são, às vezes, denominadas genericamente de propriedades osmóticas.

Só serão consideradas neste capítulo soluções que são simultaneamente:

- diluídas;
- de solutos não-eletrolíticos e não-voláteis.

## 5.2 – ABAIXAMENTO DA PRESSÃO DE VAPOR

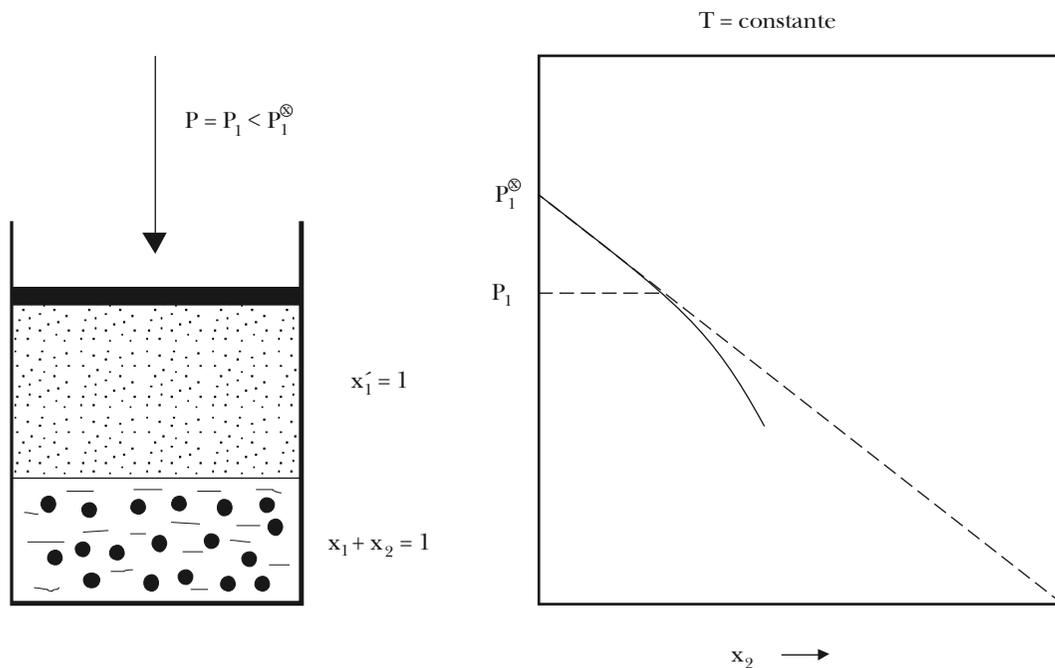
Numa solução diluída, o solvente obedece à Lei de Raoult e a sua pressão parcial de vapor é dada por

$$P_1 = x_1 P_1^\circ \quad (4.81)$$

Se o soluto não for volátil, ou se a sua pressão parcial de vapor não precisar ser considerada por ser muito pequena em relação à do solvente, a pressão total de vapor,  $P = P_1 + P_2$ , reduz-se à pressão de vapor exercida pelo solvente:

$$P = P_1 = x_1 P_1^\circ \quad (5.1)$$

Como  $x_1$  é sempre menor que a unidade,  $P_1 < P_1^\circ$ , isto é, a pressão de vapor do solvente é abaixada pela adição de um soluto não-volátil (Figura 5.1).



**Figura 5.1** – Abaixamento da pressão de vapor de um solvente provocada pela adição de um soluto não-volátil

Esta depressão é a diferença

$$\Delta P = P_1^{\otimes} - P_1$$

$$\Delta P = P_1^{\otimes} - x_1 P_1^{\otimes} = P_1^{\otimes} (1 - x_1) = P_1^{\otimes} x_2$$

Portanto, o abaixamento da pressão de vapor do solvente, produzido pela adição de um soluto não-volátil, é proporcional à fração molar do soluto, numa dada temperatura:

$$\Delta P = P_1^{\otimes} x_2 \quad (5.2)$$

Como  $P_1^{\otimes}$  aumenta com a temperatura, o mesmo deve verificar-se com  $\Delta P$ , numa solução de concentração invariável. Entretanto, o abaixamento relativo da pressão de vapor é igual à fração molar do soluto e independente da temperatura:

$$\frac{\Delta P}{P_1^{\otimes}} = \frac{P_1^{\otimes} - P_1}{P_1^{\otimes}} = x_2 \quad (5.3)$$

As equações (5.2) e (5.3) podem ser consideradas como expressões particulares da Lei de Raoult, aplicadas a soluções diluídas de soluto não-volátil. Elas mostram que o abaixamento da pressão de vapor só depende da fração molar do soluto e não de sua natureza; trata-se, pois, de propriedade coligativa. A Tabela 5.1 dá o resultado de uma verificação experimental da equação (5.2).

TABELA 5.1 – ABAIXAMENTO DA PRESSÃO DE VAPOR EM SOLUÇÕES AQUOSAS DE MANITOL A 20 °C

| manitol<br>(g/kg H <sub>2</sub> O) | manitol<br>(mol/kg H <sub>2</sub> O) | $P_1^\ominus - P_1$ (mmHg) |           |
|------------------------------------|--------------------------------------|----------------------------|-----------|
|                                    |                                      | Observado                  | Calculado |
| 17,930                             | 0,0984                               | 0,0307                     | 0,0311    |
| 36,004                             | 0,1977                               | 0,0614                     | 0,0622    |
| 71,917                             | 0,3945                               | 0,1227                     | 0,1239    |
| 108,243                            | 0,5944                               | 0,1860                     | 0,1858    |
| 126,283                            | 0,6934                               | 0,2162                     | 0,2164    |
| 162,332                            | 0,8913                               | 0,2791                     | 0,2775    |
| 180,451                            | 0,9908                               | 0,3096                     | 0,3076    |

### 5.3 – DETERMINAÇÃO DA MASSA MOLAR DE SOLUTOS POR TONOMETRIA

A medida da pressão de vapor (tonometria) permite determinar a massa molar de solutos não-voláteis fazendo uso da relação (5.3), que pode ser escrita:

$$\frac{P_1^\ominus - P_1}{P_1^\ominus} = \frac{n_2}{n_1 + n_2} \quad (5.4)$$

De onde se obtém

$$n_2 = n_1 \frac{P_1^\ominus - P_1}{P_1}$$

$$\frac{M_2}{\bar{M}_2} = \frac{M_1}{\bar{M}_1} \frac{P_1^\ominus - P_1}{P_1}$$

$$\bar{M}_2 = \frac{M_2 \bar{M}_1 P_1}{M_1 (P_1^\ominus - P_1)} \quad (5.5)$$

A massa molar,  $\bar{M}_1$ , do solvente é conhecida, assim como a composição da solução ( $M_2/M_1$ ). A determinação da pressão de vapor do solvente e da solução, na mesma temperatura, dá a massa molar,  $\bar{M}_2$ , do soluto.

Devido ao pequeno abaixamento da pressão de vapor numa solução diluída e às dificuldades de sua determinação, o processo não é geralmente empregado, ainda que se possam obter bons resultados mediante dispositivos experimentais adequados.

### 5.4 – DESLOCAMENTO DOS PONTOS FIXOS DO SOLVENTE

O abaixamento da pressão de vapor do solvente, provocado pela adição de soluto não-volátil, determina a elevação da temperatura de ebulição e o abaixamento da temperatura de congelação (ou de solidificação) do solvente.

O diagrama  $P(T)$  da Figura 5.2 é bastante elucidativo a este respeito. A curva  $OA$  é a curva de pressão de vapor do solvente puro, cuja temperatura normal de ebulição é  $T_0$  sob a pressão de uma

atmosfera. A adição do soluto rebaixa essa curva para a posição  $O'A'$ , que é a curva de pressão de vapor da solução. O resultado é que a pressão e vapor só atinge 1 atm na temperatura  $T$  superior a  $T_0$ . A diferença

$$\Delta T_e = T - T_0$$

é a elevação do ponto de ebulição.

Na outra extremidade das curvas  $OA$  e  $O'A'$ , encontram-se os pontos triplos do solvente e da solução. A curva de fusão,  $O'C'$ , da solução encontra-se deslocada paralelamente à curva de fusão,  $OC$ , do solvente. Sob a pressão de 1 atm a temperatura de congelação do solvente é  $T_0$ , enquanto a da solução é  $T$ . A diferença

$$\Delta T_f = T_0 - T$$

é a depressão da temperatura de congelação.

Note-se que a temperatura de congelação de uma solução de dada composição é a temperatura em que se forma o primeiro cristal de solvente sólido. Daí por diante, a crescente separação do sólido deixa a solução cada vez mais concentrada e a temperatura de equilíbrio entre a solução e o solvente sólido vai diminuindo segundo uma curva de congelação.

Igualmente ilustrativo é o diagrama da Figura 5.3, que registra a variação do potencial químico das fases sólido, líquido e vapor do solvente puro com a temperatura. A adição de soluto deprime o potencial químico do solvente na solução resultante. Segundo a equação (4.88), o potencial químico do solvente na solução é

$$\mu_1 = \mu_1^\circ + RT \ln x_1$$

onde

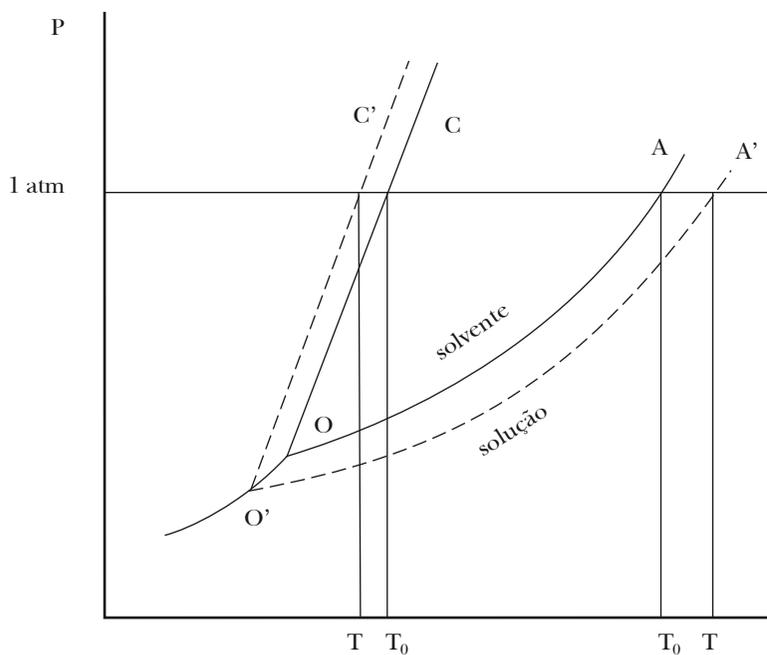
$$\mu_1 < \mu_1^\circ$$

Por isso, só a uma temperatura mais elevada o potencial químico do solvente na solução iguala-se ao do vapor sob a pressão de 1 atm:

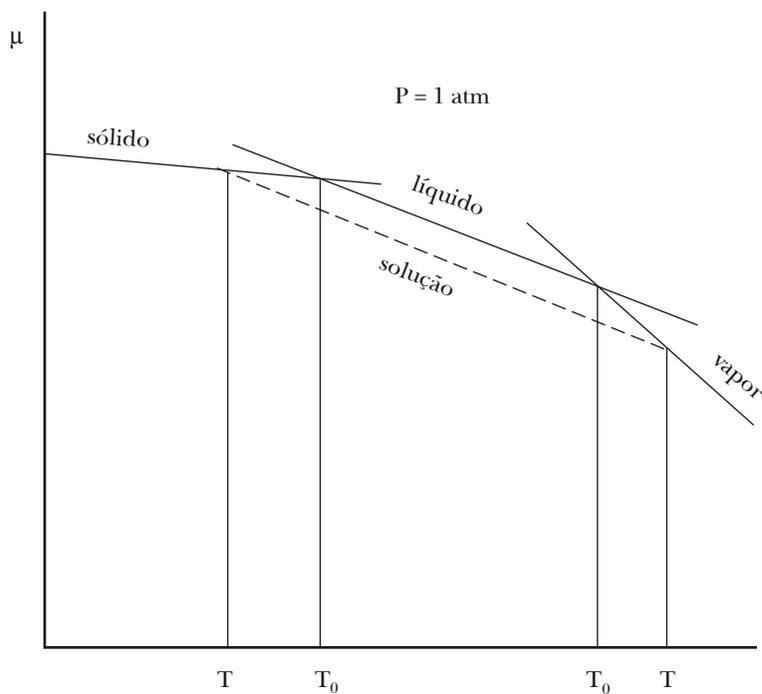
$$\Delta T_e = T - T_0$$

Na outra extremidade, sob a mesma pressão de 1 atm, a igualdade de potencial químico entre o solvente na solução e o solvente sólido só se verifica a uma temperatura inferior à de congelação do solvente puro:

$$\Delta T_f = T_0 - T$$



**Figura 5.2** – Abaixamento da pressão de vapor e deslocamento dos pontos fixos do solvente



**Figura 5.3** – Abaixamento do potencial químico e deslocamento dos pontos fixos do solvente

## 5.5 – ELEVAÇÃO DO PONTO DE EBULIÇÃO

A influência da temperatura sobre a distribuição de um componente entre uma solução *líquida* ideal e a solução *gasosa* ideal (vapor), em equilíbrio entre si, é dada pela equação

$$\left[ \frac{\partial \ln(x'_i/x_i)}{\partial T} \right]_P = \frac{\Delta \bar{H}_v}{RT^2} \quad (5.6)$$

Numa solução diluída de soluto não-volátil, o solvente obedece à Lei de Raoult e a equação (5.6) pode ser aplicada ao solvente. Além disso, como o soluto não é volátil, o vapor é constituído do solvente puro, de sorte que  $x'_1 = 1$ . Tem-se então:

$$\begin{aligned} \left[ \frac{\partial \ln(1/x_1)}{\partial T} \right]_P &= \frac{\Delta \bar{H}_v}{RT^2} \\ \left( \frac{\partial \ln x_1}{\partial T} \right) &= -\frac{\Delta \bar{H}_v}{RT^2} \end{aligned} \quad (5.7)$$

onde  $\Delta \bar{H}_v$  é o calor de vaporização do solvente.

Note-se que, no caso de a pressão constante  $P$  ser igual a 1 atm, a temperatura  $T$  de equilíbrio entre as duas fases será a temperatura normal de ebulição da solução sob esta pressão.

Fazendo agora a integração da equação (5.7), para o que se admite que  $\Delta \bar{H}_v$  não varia com a temperatura:

$$\ln x_1 = \frac{\Delta \bar{H}_v}{R} \frac{1}{T} + c$$

Tendo-se o solvente *puro*,  $x_1 = 1$  e  $T = T_0$ :

$$\ln 1 = \frac{\Delta \bar{H}_v}{R} \frac{1}{T_0} + c$$

Subtraindo desta equação a anterior,

$$\ln \frac{1}{x_1} = \frac{\Delta \bar{H}_v}{R} \left( \frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right)$$

Entretanto,

$$\ln x_1 = -\frac{\Delta \bar{H}_v}{R} \frac{T - T_0}{T T_0} \quad (5.8)$$

$$\ln x_1 = \ln(1 - x_2) = -x_2 - \frac{x_2^2}{2} - \frac{x_2^3}{3} - \dots$$

E como  $x_2$  é muito pequeno numa solução diluída,

$$\ln x_1 \approx -x_2 \quad (5.9)$$

Também por ser diluída a solução, são muito próximas as temperaturas de ebulição da solução e do solvente puro, podendo escrever-se  $TT_0 = T_0^2$ . A equação (5.8) dá, então:

$$x_2 = \frac{\Delta \bar{H}_v}{R} \frac{\Delta T_e}{T_0^2} \quad (5.10)$$

ou

$$\Delta T_e = \frac{RT_0^2}{\Delta \bar{H}_v} x_2 \quad (5.11)$$

Esta equação mostra que a adição de um soluto não-volátil ao solvente produz uma elevação  $\Delta T_e$  na sua temperatura de ebulição, que só depende da fração molar do soluto e não de sua natureza, pois  $\Delta \bar{H}_v$  e  $T_0$  são constantes do solvente. Isso significa que a elevação do ponto de ebulição é uma propriedade coligativa.

Concentrações de solutos em soluções diluídas são mais convenientemente expressas sob forma de *molalidade*. Então, tendo em vista que, numa solução diluída,

$$x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} \approx \frac{n_2}{n_1} = \frac{M_2 \bar{M}_1}{\bar{M}_2 M_1} \quad (5.12)$$

$$\Delta T_e = \frac{RT_0^2}{\Delta \bar{H}_v} \frac{M_2 \bar{M}_1}{\bar{M}_2 M_1} \quad (5.13)$$

Lembrando que o número de mols de soluto por kg de solvente é igual à molalidade, podemos escrever

$$\Delta T_e = \frac{RT_0^2 \bar{M}_1}{\Delta \bar{H}_v} m \quad (5.14)$$

Fazendo

$$\frac{RT_0^2 \bar{M}_1}{\Delta \bar{H}_v} = K_e \quad (5.15)$$

vê-se que  $K_e$  é constante para um dado solvente, pois todas as grandezas que aí figuram são constantes próprias do solvente. A elevação da temperatura de ebulição será dada, então, por:

$$\Delta T_e = K_e m \quad (5.16)$$

Esta é a Lei de Raoult para a elevação do ponto de ebulição: *a elevação do ponto de ebulição de um solvente, provocada pela adição de um soluto não-volátil, é proporcional à molalidade do soluto, dependendo a constante de proporcionalidade unicamente da natureza do solvente*. A constante de proporcionalidade é chamada constante ebulioscópica do solvente ou elevação molal do ponto de ebulição, pois  $K_e = \Delta T_e$  quando  $m = 1$ .

Verificações experimentais da equação (5.16) mostram que a proporcionalidade entre  $\Delta T_e$  e a molalidade só se verifica quando as soluções são muito diluídas. Igualmente, só nessas condições se verifica boa concordância entre o valor experimental de  $K_e$ , dado por

$$K_e = \frac{\Delta T_e}{m}$$

e o valor calculado segundo a equação (5.15). Este resultado era esperado, dadas as simplificações feitas na dedução da equação (5.16), só possíveis para *soluções muito diluídas* de solutos não-voláteis.

Assim, a Tabela 5.2 mostra que a constante ebulioscópica do acetato de etila varia sensivelmente com a natureza do soluto. Por esse motivo, deve-se adotar como constante ebulioscópica de um solvente o valor médio entre as diversas medidas feitas com soluções diluídas de diferentes solutos.

TABELA 5.2 – CONSTANTE EBULIOSCÓPICA DO ACETATO DE ETILA DETERMINADA COM A UTILIZAÇÃO DE DIFERENTES SOLUTOS

| Soluto       | $K_e$ (K.kg.mol <sup>-1</sup> ) | Soluto              | $K_e$ (K.kg.mol <sup>-1</sup> ) |
|--------------|---------------------------------|---------------------|---------------------------------|
| naftaleno    | 2,07                            | benzoato de fenila  | 2,06                            |
| cânfora      | 2,02                            | dibenzoila          | 2,08                            |
| difenilamina | 2,06                            | cianeto de mercúrio | 2,09                            |

A Tabela 5.3 permite comparar valores experimentais de  $K_e$  com os valores calculados pela equação (5.15).

TABELA 5.3 – CONSTANTES EBULIOSCÓPICAS OBSERVADAS E CALCULADAS

| Solvente                 | Ponto de ebulição (°C) | $K_e$ (observado) (K.kg.mol <sup>-1</sup> ) | $K_e$ (calculado) (K.kg.mol <sup>-1</sup> ) |
|--------------------------|------------------------|---|---|
| água                     | 100,0                  | 0,52  | 0,51  |
| benzeno                  | 80,1                   | 2,57  | 2,61  |
| álcool etílico           | 78,4                   | 1,20  | 1,19  |
| tetracloroeto de carbono | 76,8                   | 5,0   | 5,02  |
| álcool metílico          | 64,7                   | 0,80  | 0,83  |
| clorofórmio              | 61,2                   | 3,88  | 3,85  |
| acetona                  | 56,5                   | 1,72  | 1,73  |
| éter etílico             | 34,6                   | 2,11  | 2,16  |

## 5.6 – DETERMINAÇÃO DA MASSA MOLAR DE SOLUTOS PELA EBULIOMETRIA

A determinação da diferença  $\Delta T_e$  entre os pontos de ebulição do solvente puro e da solução diluída, de composição conhecida, permite determinar a massa molar do soluto não-volátil, fazendo uso da relação (5.16), que pode ser escrita:

$$\Delta T_e = K_e \frac{M_2}{\bar{M}_2 M_1} \quad (5.17)$$

ou

$$\bar{M}_2 = K_e \frac{M_2}{M_1 \Delta T_e} \quad (5.18)$$

A pressão de vapor do soluto pode tornar-se considerável na temperatura de ebulição da solução e recomenda-se, por isso, que o ponto de ebulição do soluto se encontre pelo menos 150 °C acima do ponto de ebulição do solvente para evitar o erro devido à presença de soluto no vapor.

Um tipo de aparelho usado na ebuliometria (aparelho de Cottrell) é representado na Figura 5.4. Como interessa determinar apenas a diferença entre as temperaturas de ebulição do solvente puro e da solução, usa-se um termômetro diferencial graduado em 0,01 °C. A ligação do aparelho com a atmosfera é feita por meio de um condensador de refluxo, de modo a manter constante a concentração da solução durante a ebulição. Note-se que o vapor que se desprende da solução é, essencialmente, vapor do solvente, que condensa na temperatura de ebulição do solvente puro. Por isso o aparelho deve ser construído de forma a permitir que o bulbo do termômetro seja borrifado simultaneamente com porções da solução e do vapor e não pelo condensado do vapor exclusivamente.

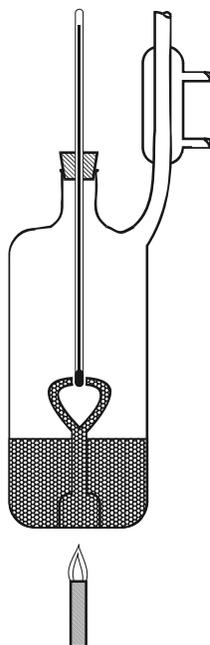


Figura 5.4 – Aparelho de Cottrell

## 5.7 – ABAIXAMENTO DO PONTO DE CONGELAÇÃO

Foi mostrado na seção 4.12 que a influência da temperatura sobre a distribuição de um componente entre uma solução líquida ideal e uma solução sólida ideal, em equilíbrio entre si, é expressa pela equação:

$$\left[ \frac{\partial \ln(x'_i/x_i)}{\partial T} \right]_P = - \frac{\Delta \bar{H}_f}{RT^2} \quad (5.19)$$

Numa solução diluída, de soluto não-volátil, o solvente obedece à Lei de Raoult e a equação (5.19) pode ser aplicada ao solvente. Além disso, a temperatura de congelação de uma solução diluída, de dada composição, é aquela em que se separa o primeiro cristal de solvente sólido, de modo que  $x'_1 = 1$ . Tem-se, então,

$$\left( \frac{\partial \ln x_1}{\partial T} \right)_P = \frac{\Delta \bar{H}_f}{RT^2} \quad (5.20)$$

onde  $\Delta \bar{H}_f$  é o calor de fusão do solvente e a temperatura  $T$  de equilíbrio entre líquido e sólido é a temperatura normal de congelação da solução, quando a pressão constante,  $P$ , é igual a 1 atm.

A integração da equação (5.20) segue os mesmos passos da integração da equação (5.7):

$$\ln x_1 = - \frac{\Delta \bar{H}_f}{R} \frac{1}{T} + c$$

$$\ln 1 = - \frac{\Delta \bar{H}_f}{R} \frac{1}{T_0} + c$$

$$\ln \frac{1}{x_1} = -\frac{\Delta \bar{H}_f}{R} \left( \frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right)$$

$$\ln x_1 = -\frac{\Delta \bar{H}_f}{R} \frac{T_0 - T}{T T_0} \quad (5.21)$$

Aqui, também, para uma solução diluída,

$$\ln x_1 \approx -x_2 \quad \text{e} \quad T T_0 = T_0^2$$

resultando

$$x_2 = \frac{\Delta \bar{H}_f}{R} \frac{\Delta T_f}{T_0^2} \quad (5.22)$$

ou

$$\Delta T_f = \frac{R T_0^2}{\Delta \bar{H}_f} x_2 \quad (5.23)$$

Esta equação mostra que a adição de um soluto não-volátil ao solvente produz uma depressão  $\Delta T_f$  da sua temperatura de congelação que só depende da fração molar do soluto e não de sua natureza, comprovando que  $\Delta T_f$  é uma propriedade coligativa.

Para exprimir  $\Delta T_f$  em função da *molalidade*, considere-se novamente que, numa solução diluída

$$x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} \approx \frac{n_2}{n_1} = \frac{M_2 \bar{M}_1}{\bar{M}_2 M_1} \quad (5.12)$$

e, assim, a equação (5.23) passa a

$$\Delta T_f = \frac{R T_0^2}{\Delta \bar{H}_f} \frac{M_2 \bar{M}_1}{\bar{M}_2 M_1} \quad (5.24)$$

Mas a quantidade

$$\frac{R T_0^2 \bar{M}_1}{\Delta \bar{H}_f \bar{M}_2 M_1} = K_f \quad (5.25)$$

é uma constante que só depende da natureza do solvente. O outro fator é a molalidade e a equação (5.24) se reduz a

$$\Delta T_f = K_f m \quad (5.26)$$

Esta é a Lei de Raoult para o abaixamento do ponto de congelação: *a depressão do ponto de congelação de um solvente, provocada pela adição de um soluto não-volátil, é proporcional à molalidade do soluto, dependendo a constante de proporcionalidade apenas da natureza do solvente*. Essa é a constante crioscópica do solvente ou depressão molal do ponto de congelação, assim chamada porque  $K_f = \Delta T_f$  quando  $m = 1$ .

Em geral, estas previsões são confirmadas pela experiência, na medida em que se aplicam a soluções muito diluídas, pois só para estas soluções são válidas as equações deduzidas. Assim, segundo mostra a Tabela 5.4, a constante crioscópica da água, determinada experimentalmente pela razão

$$K_f = \frac{\Delta T_f}{m}$$

diminui sensivelmente quando aumenta a concentração do soluto (ureia). Contudo, extrapolando esta razão para grandes diluições, encontra-se um valor concordante com o teórico, obtido pela equação (5.26). A Tabela 5.5 dá a constante crioscópica de diversos solventes.

TABELA 5.4 – ABAIXAMENTO DO PONTO DE CONGELAÇÃO EM SOLUÇÕES DE URÉIA EM ÁGUA

| m (mol.kg <sup>-1</sup> ) | $\Delta T_f$ (°C) | $K_f = \Delta T_f / m$ (K.kg.mol <sup>-1</sup> ) |
|---------------------------|-------------------|--|
| 0,000538                  | 0,001002          | 1,862  |
| 0,004235                  | 0,007846          | 1,851  |
| 0,007645                  | 0,01413           | 1,849  |
| 0,012918                  | 0,02393           | 1,850  |
| 0,01887                   | 0,03496           | 1,853  |
| 0,03084                   | 0,05696           | 1,848  |
| 0,04248                   | 0,07850           | 1,848  |

TABELA 5.5 – CONSTANTES CRIOSCÓPICAS DE DIVERSOS SOLVENTES

| Solvente      | $T_f$ (°C) | $K_f$ (K.kg.mol <sup>-1</sup> ) |
|---------------|------------|---------------------------------|
| cânfora       | 178,4      | 37,7                            |
| naftaleno     | 80,2       | 6,9                             |
| fenol         | 42         | 7,27                            |
| ácido acético | 16,7       | 3,9                             |
| bromofórmio   | 7,8        | 14,4                            |
| ciclo-hexano  | 6,5        | 20,0                            |
| benzeno       | 5,5        | 5,12                            |
| água          | 0,00       | 1,86                            |

## 5.8 – DETERMINAÇÃO DA MASSA MOLAR DE SOLUTOS POR CRIOMETRIA

A determinação da diferença  $\Delta T_f$  entre os pontos de congelação do solvente puro e da solução diluída, de composição conhecida, permite determinar a massa molar do soluto não-volátil, fazendo uso da relação (5.26), que pode ser escrita:

$$\Delta T_f = K_f \frac{M_2}{\bar{M}_2 M_1} \quad (5.27)$$

ou

$$\bar{M}_2 = K_f \frac{M_2}{M_1 \Delta T_f} \quad (5.28)$$

O abaixamento do ponto de congelação pode ser determinado com maior exatidão que a elevação do ponto de ebulição e, por isso, a criometria é preferida na determinação de massas molares de solutos. O processo é conhecido como método de Beckmann (Figura 5.5). Um recipiente contendo o solvente puro e depois a solução resultante da adição do soluto é imerso num banho cuja temperatura deve estar alguns graus abaixo da esperada temperatura de congelação da solução. Acompanha-se a queda de temperatura da solução, agitando continuamente o líquido para evitar a separação do solvente sólido nas paredes do tubo. O ponto de congelação é caracterizado pela formação de partículas sólidas ou pela descontinuidade na curva de resfriamento. A temperatura é determinada por um termômetro diferencial (termômetro de Beckmann), cuja escala, expandida ao centésimo de grau, pode ser ajustada à região correspondente à temperatura de congelação.

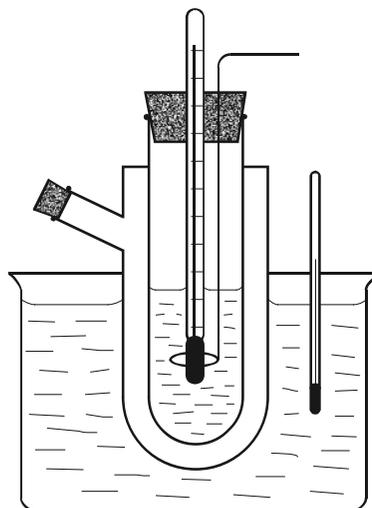


Figura 5.5 – Aparelho de Beckmann

## 5.9 – A PRESSÃO OSMÓTICA

Uma importante propriedade coligativa das soluções, relacionada com aquelas já estudadas, é a pressão osmótica. Chama-se *osmose* a passagem espontânea de solvente, seja do solvente puro para uma solução, seja de uma solução diluída para uma concentrada, quando as duas fases líquidas estão separadas por uma membrana semipermeável. Membrana semipermeável é aquela que permite apenas a passagem do solvente mas não do soluto. Membranas animais, membranas de proteína, de celofane e de ferrocianeto de cobre são semipermeáveis em relação à água. Uma folha de paládio é semipermeável ao hidrogênio, mas não a outros gases, e isso permite observar a osmose entre fases gasosas.

Um dispositivo simples, como o mostrado na Figura 5.6, permite observar o fenômeno da osmose. À boca de um funil invertido, liga-se uma membrana animal (bexiga de porco, por exemplo). Enche-se parcialmente o funil com uma solução de açúcar e mergulha-se num recipiente contendo água. O nível da solução se eleva devido à penetração do solvente, até que a pressão hidrostática gerada provoca a saída da água pela membrana, com a mesma velocidade com que ela penetra na solução. Essa pressão é chamada pressão osmótica da solução e um dispositivo, como o da Figura 5.7, permite dar a esta propriedade uma definição mais adequada.

Solvente e solução, separados por uma membrana semipermeável,  $M$ , estão sujeitos à mesma pressão externa,  $P_0$  (pressão atmosférica). Entretanto, para impedir a osmose, isto é, a passagem do solvente para a solução, é preciso aplicar a esta última uma pressão excedente,  $\pi$ , que é a pressão osmótica da solução. Só se estabelece o equilíbrio quando a pressão sobre a solução for

$$P = P_0 + \pi$$

Define-se, então, pressão osmótica de uma solução como *a pressão excedente que se deve aplicar à mesma para impedir a passagem do solvente, quando separada deste por uma membrana semipermeável.*

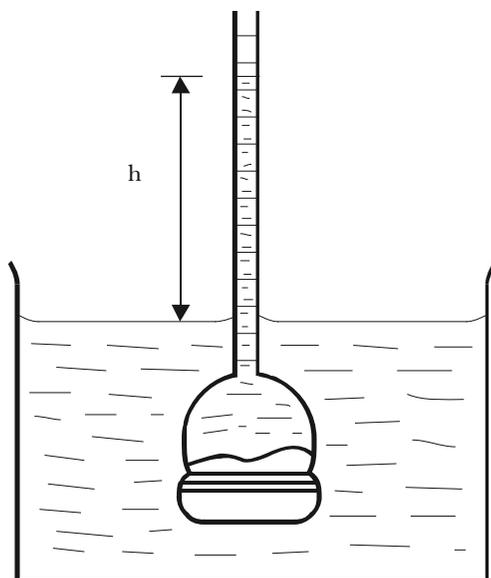


Figura 5.6 – Observação da pressão osmótica

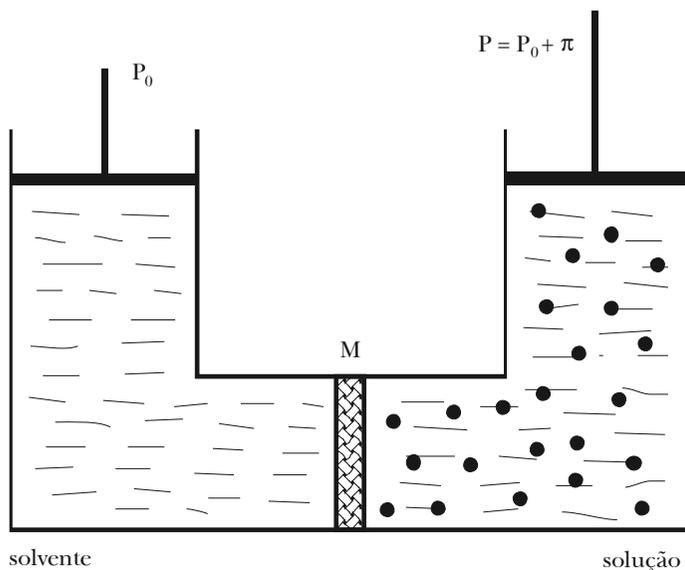
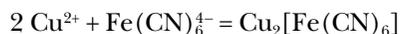


Figura 5.7 – Princípio da determinação da pressão osmótica

## 5.10 – MEDIDA DA PRESSÃO OSMÓTICA

Devido à importância da osmose para a fisiologia vegetal (e animal), foram os botânicos os primeiros a realizarem medidas da pressão osmótica. Entretanto, as membranas animais estão longe

de satisfazer às condições de semipermeabilidade e moléculas do soluto passam para o solvente. Depois que Traube (1864) demonstrou a semipermeabilidade do precipitado de ferrocianeto de cobre, Pfeffer (1877) construiu, pela primeira vez, uma célula semipermeável eficaz para a medida da pressão osmótica. Em primeiro lugar, Pfeffer deu à película de ferrocianeto de cobre a necessária resistência mecânica, provocando a formação do precipitado no interior das paredes porosas de um vaso de grês, pelo contato das soluções de sulfato de cobre e de ferrocianeto de potássio, que difundem em sentidos opostos através das paredes:



Em segundo lugar, adaptou à célula um manômetro fechado, de mercúrio, de modo a medir a pressão osmótica da solução posta no interior da célula, sem diluição apreciável.

Grandes progressos na medida da pressão osmótica foram obtidos pelo Conde de Berkeley e por Hartley (1906-09), por Morse e Frazer com seus colaboradores (1901-23), que conseguiram medir pressões osmóticas até 270 atm. No aparelho de Berkeley e Hartley (Figura 5.8), uma pressão externa suficiente para equilibrar a pressão osmótica é aplicada à solução e medida num manômetro A. A célula semipermeável, M, contém o solvente e está ligada a um capilar graduado C. O nível de solvente nesse capilar se mantém constante quando atingido o equilíbrio de pressões.

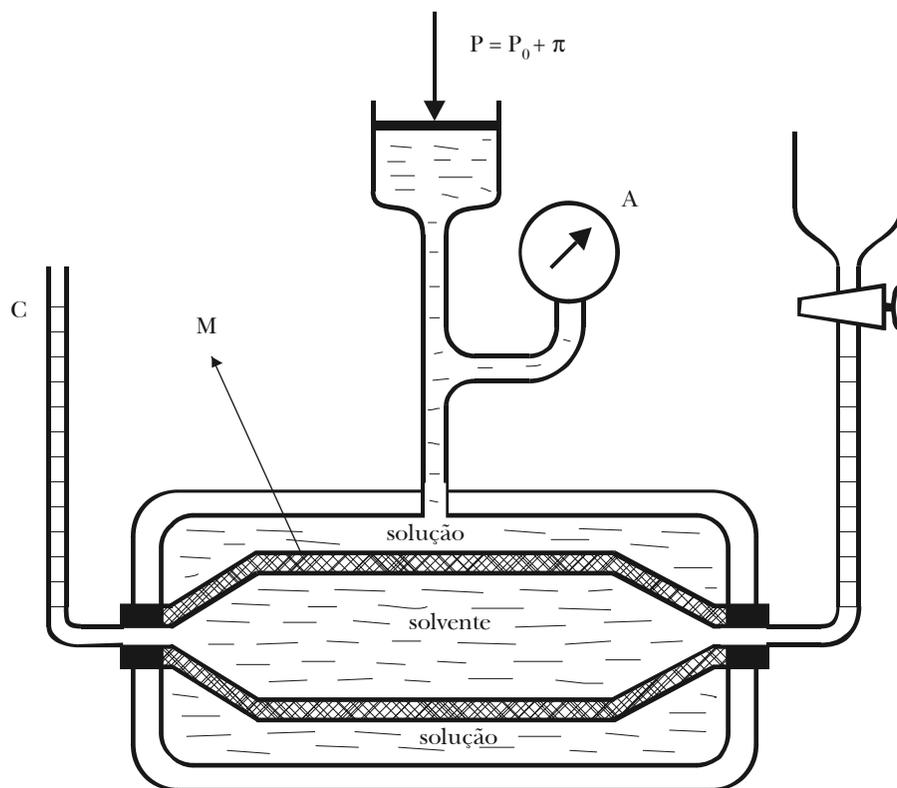


Figura 5.8 – Aparelho de Berkeley e Hartley

A Tabela 5.6 dá os valores de pressão osmótica de soluções aquosas de sacarose a diversas concentrações e temperaturas, baseados nas medidas de Berkeley e Hartley, Morse e Frazer.

TABELA 5.6 – PRESSÕES OSMÓTICAS DE SOLUÇÕES DE SACAROSE

| Molalidade | Pressão osmótica (bar) |       |       |       |       |
|------------|------------------------|-------|-------|-------|-------|
|            | 0 °C                   | 20 °C | 40 °C | 60 °C | 80 °C |
| 0,100      | 2,49                   | 2,62  | 2,69  | 2,76  | —     |
| 0,200      | 4,78                   | 5,13  | 5,23  | 5,51  | —     |
| 0,300      | 7,18                   | 7,71  | 7,94  | 8,25  | —     |
| 0,400      | 9,56                   | 10,27 | 10,74 | 11,01 | —     |
| 0,500      | 12,05                  | 12,92 | 13,53 | 13,85 | —     |
| 0,600      | 14,57                  | 15,59 | 16,36 | 16,76 | —     |
| 0,700      | 17,11                  | 18,37 | 19,18 | 19,65 | —     |
| 0,800      | 19,73                  | 21,18 | 22,08 | 22,62 | 23,36 |
| 0,900      | 22,41                  | 24,03 | 25,06 | 25,60 | 26,26 |
| 1,000      | 25,15                  | 26,99 | 28,06 | 28,74 | 28,36 |

As membranas das células vegetais e animais são permeáveis à água e a alguns dos solutos que ocorrem nos fluidos celulares. Se o fluido externo à célula for mais rico naqueles solutos que não atravessam as membranas, a célula perde líquido por osmose e o citoplasma encolhe. Diz-se que o fluido externo é *hipertônico* em relação à célula e que esta sofre plasmólise. Em caso contrário o fluido externo é *hipotônico* (mais diluído) e líquido penetra na célula a ponto de romper a membrana. Quando este último caso se verifica com os glóbulos vermelhos, há perda de hemoglobina que tingem o líquido. Dá-se a este fenômeno o nome de *hemólise*. A pressão osmótica do soro sanguíneo normal é de 7,65 atm a 37 °C e a hemólise se verifica quando esta pressão cai à metade deste valor. Líquidos para nutrição endovenosa e injeções devem ser *isotônicos* com o sangue. Uma solução de NaCl a 0,9 % é isotônica com o sangue.

Medidas comparativas da pressão osmótica foram realizadas utilizando células vegetais (De Vries, 1994) ou glóbulos do sangue (Hamburger, 1886). Preparando soluções de certo soluto e observando no microscópio o efeito produzido sobre células de determinada espécie vegetal, é possível determinar a concentração da solução que deixa de produzir plasmólise. Essa solução é, então, isosmótica ou isotônica com o suco celular. Operando da mesma maneira com diferentes solutos e com o mesmo tipo de célula vegetal, é possível preparar uma série de soluções de diferentes solutos, que são isotônicas entre si e que têm, portanto, a mesma pressão osmótica. Os estudos feitos por De Vries levaram à importante conclusão que soluções *isotônicas* são *equimoleculares*, isto é, possuem a mesma molaridade.

## 5.11 – A CAUSA DA SEMIPERMEABILIDADE

Inicialmente cabe perguntar se membranas de diferente natureza, porém todas rigorosamente permeáveis apenas ao solvente, dariam diferentes valores para a pressão osmótica de uma solução. Pode-se demonstrar que, se este fosse o caso, seria possível construir um *perpetuum mobile* de segunda espécie, mediante um dispositivo no qual a solução é separada do solvente por diferentes membranas semipermeáveis numa e noutra extremidade do recipiente.

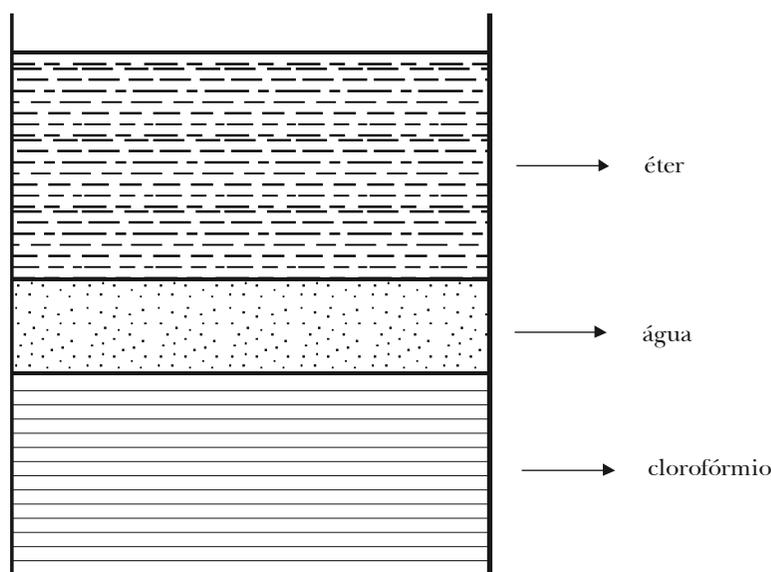
Diferentes valores da pressão osmótica de uma solução podem ser encontrados com diferentes membranas, porque não existe uma membrana semipermeável perfeita, sendo diverso o grau de

semipermeabilidade de diferentes membranas. Ainda hoje, a membrana de ferrocianeto de cobre é a que mais se aproxima das condições ideais de semipermeabilidade.

Quanto ao *mecanismo* da semipermeabilidade, diversas tentativas foram feitas para explicá-lo, mas o problema não pode ser considerado resolvido.

Traube (1867) admitia que a membrana semipermeável atua como uma rede ou peneira, restando as moléculas maiores e permitindo a passagem das moléculas menores. Tal hipótese pode justificar, até certo ponto, o processo da diálise, porque as partículas coloidais são de fato muito maiores que as moléculas do solvente, mas é duvidoso que possa explicar satisfatoriamente o comportamento das membranas semipermeáveis. Verificou-se, por exemplo, que os poros de certas membranas são muito maiores que as moléculas do soluto que, entretanto, não passam por elas.

Uma interpretação muito mais aceita é a de Hermite (1855), segundo a qual a semipermeabilidade é atribuída à solubilidade do solvente na membrana, estabelecendo-se entre as duas fases uma continuidade para o solvente, mas não para o soluto. Uma ilustração da teoria pode ser feita vertendo-se, num vaso, clorofórmio, água e éter, de modo a formar três camadas nesta ordem (Figura 5.9). O éter, que é parcialmente solúvel na água, é capaz de passar para o clorofórmio, mas este, sendo insolúvel na água, não passa no sentido oposto. A camada de água atua, assim, como uma membrana semipermeável, permitindo a passagem do éter mas não do clorofórmio, porque o éter é solúvel na água mas não o clorofórmio. Uma outra experiência que se deve a Nernst consiste em usar um dispositivo semelhante ao da Figura 5.6, com uma membrana animal impregnada de água. O tubo contendo uma mistura de éter e benzeno é mergulhado no éter verificando-se a ascensão do líquido no tubo, o que indica a penetração do éter. A membrana úmida permite a penetração do éter, que é solúvel na água contida nos seus poros, mas o benzeno, sendo insolúvel na água, não pode passar na direção oposta.



**Figura 5.9** – Experiência para explicar a semipermeabilidade

Entretanto, não se pode compreender bem o que seja solubilidade do solvente numa membrana como a do ferrocianeto de cobre, que consiste num arranjo de *partículas cristalinas*. Admite-se,

por isso, que a solubilidade seletiva se deve entender como solubilidade superficial, ou *adsorção* do solvente pela membrana, enquanto as moléculas do soluto são repelidas pela membrana (adsorção negativa).

Outra sugestão foi feita por Callendar (1908), em correlação com a teoria da osmose. O material semipermeável seria constituído de grande número de finos capilares que não são molhados pelo líquido, mas através dos quais moléculas de vapor poderiam difundir. Assim, quando solvente e solução são separados por uma membrana semipermeável, o solvente destilaria através dos capilares da fase que tem maior pressão de vapor (solvente) para a fase que tem menor pressão de vapor (solução). Esta hipótese, contudo, não explica o diferente comportamento de uma membrana em relação a solventes diferentes. Assim, o ferrocianeto de cobre é semipermeável quando o solvente é a água, mas para solventes não-aquosos, outras membranas devem ser usadas, como, por exemplo, borracha vulcanizada para piridina e acetona. Se a membrana semipermeável atuasse apenas como uma estrutura de capilares secos, tal resultado não seria de se esperar. Ao contrário, o comportamento específico da membrana parece confirmar a teoria da adsorção seletiva, pois enquanto a piridina molha a borracha, a água molha o ferrocianeto.

## 5.12 – ANALOGIA ENTRE AS SOLUÇÕES DILUÍDAS E OS GASES IDEAIS. EQUAÇÃO DE VAN'T HOFF

Examinando as medidas da pressão osmótica realizadas por Pfeffer com soluções de sacarose a diversas concentrações e temperaturas, van't Hoff (1887) verificou uma curiosa semelhança entre a pressão osmótica das soluções diluídas e a pressão dos gases ideais no que se refere à sua dependência com as demais variáveis de estado.

Por um lado, as medidas mostram que, numa mesma temperatura, a pressão osmótica é proporcional à concentração molecular, ou molaridade do soluto, isto é,

$$\left(\frac{\pi}{c}\right)_T = \text{constante}$$

Por outro lado, verifica-se que a pressão osmótica de uma solução de dada concentração é proporcional à temperatura absoluta:

$$\left(\frac{\pi}{T}\right)_c = \text{constante}$$

A combinação destas duas equações dá

$$\pi = kcT$$

onde  $k$  é uma constante de proporcionalidade.

Sendo  $c = n_2/V$ ,

$$\pi V = n_2 k T \quad (5.29)$$

O valor da constante  $k$  pode ser obtido de qualquer das medidas de pressão osmótica. Pfeffer encontrou, para uma solução de sacarose a 1 %, uma pressão osmótica de 0,664 atm a 6,8 °C ou 280 K. O volume da solução que contém 1 g de sacarose é 100,6 mL nessa temperatura. Sendo a massa molar da sacarose 342 g.mol<sup>-1</sup>,

$$k = \frac{\pi V}{n_2 T} = \frac{0,664 \times 1,013 \times 10^5 \times 100,6 \times 10^{-6}}{1/342 \times 280} = 8,26 \text{ J.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$$

valor este muito próximo da constante  $R = 8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$  dos gases ideais. Por isso, a equação (5.29) pode ser escrita, com suficiente aproximação:

$$\pi V = n_2 RT \quad (5.30)$$

ou

$$\pi = cRT \quad (5.31)$$

É evidente a semelhança entre esta equação, chamada equação de van't Hoff, e a equação dos gases ideais,  $PV = nRT$ , bastando substituir a pressão gasosa pela pressão osmótica, o volume do gás pelo volume da solução e o número de mols do gás pelo número de mols do soluto. Van't Hoff resumiu este resultado de maneira muito expressiva: *a pressão osmótica de uma solução é a pressão que o soluto exerceria no estado gasoso, ocupando o mesmo volume da solução e na mesma temperatura.*

Note-se, contudo, que assim como a equação  $PV = nRT$  só é válida para gases muito rarefeitos, a equação de van't Hoff (5.30) só se aplica a soluções muito diluídas. Desta equação se conclui ainda que a pressão osmótica é uma propriedade coligativa das soluções diluídas, pois o seu valor só depende do número de moléculas do soluto contidas num certo volume de solução e não da natureza destas moléculas.

### 5.13 – AS TEORIAS DA PRESSÃO OSMÓTICA

Diversas teorias têm sido propostas para explicar o mecanismo da pressão osmótica, mas nenhuma delas é satisfatória.

Uma interpretação cinética da pressão osmótica, muito aceita e difundida antigamente, é a teoria do bombardeio pelo soluto. Verificando a semelhança de comportamento entre os gases e as soluções, van't Hoff sugeriu que a origem da pressão osmótica fosse a mesma da pressão gasosa. Assim como a pressão gasosa é o efeito do impacto das moléculas gasosas, a pressão osmótica seria o resultado do bombardeamento da membrana semipermeável pelas moléculas do soluto. Imagine-se um vaso cilíndrico em que a solução e o solvente estão separados por um pistão semipermeável (Figura 5.10). Segundo van't Hoff, a pressão cinética das moléculas do solvente se compensa de ambos os lados da membrana, restando, como efeito líquido, os impactos das moléculas do soluto. O pistão desloca-se então e o solvente é obrigado a penetrar na solução. Para evitar a osmose, é preciso aplicar ao pistão uma pressão  $\pi$ , que é a pressão exercida pelas moléculas do soluto, ou seja, a pressão osmótica da solução. Se o pistão for fixo, a tendência do solvente penetrar na solução ainda é a mesma e torna-se manifesta quando a solução possui uma superfície livre como na experiência da Figura 5.6.

A teoria de van't Hoff não está livre de sérias objeções. Em primeiro lugar, a pressão cinética das moléculas do solvente não pode ser a mesma de ambos os lados da membrana. Em segundo lugar, a teoria faz abstração do solvente e admite que o percurso livre médio das moléculas do soluto é o mesmo como se fosse um gás. Em terceiro lugar, o fato de obedecerem as soluções diluídas e os gases ideais à equação do mesmo tipo não implica, necessariamente, identidade cinética dos dois sistemas.

Outra teoria cinética da pressão osmótica é a do bombardeamento pelo solvente, segundo o qual apenas as moléculas do solvente são cineticamente ativas e não as do soluto. Como do lado do solvente, o número de moléculas ativas é maior que no lado da solução, a pressão cinética, ou térmica, é maior daquele lado que deste e o solvente penetra na solução produzindo osmose. A pressão osmótica seria igual à diferença de pressão cinética das moléculas de solvente de ambos os lados da membrana e é claro que esta diferença é igual à pressão que o soluto exerceria sozinho. Ambas as teorias conduzem, assim, ao mesmo resultado, diferindo apenas na interpretação do fenômeno.

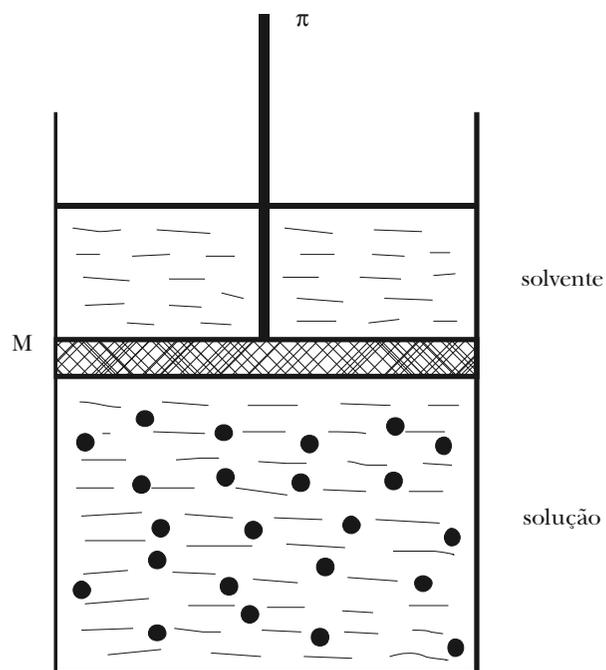


Figura 5.10 – A pressão osmótica

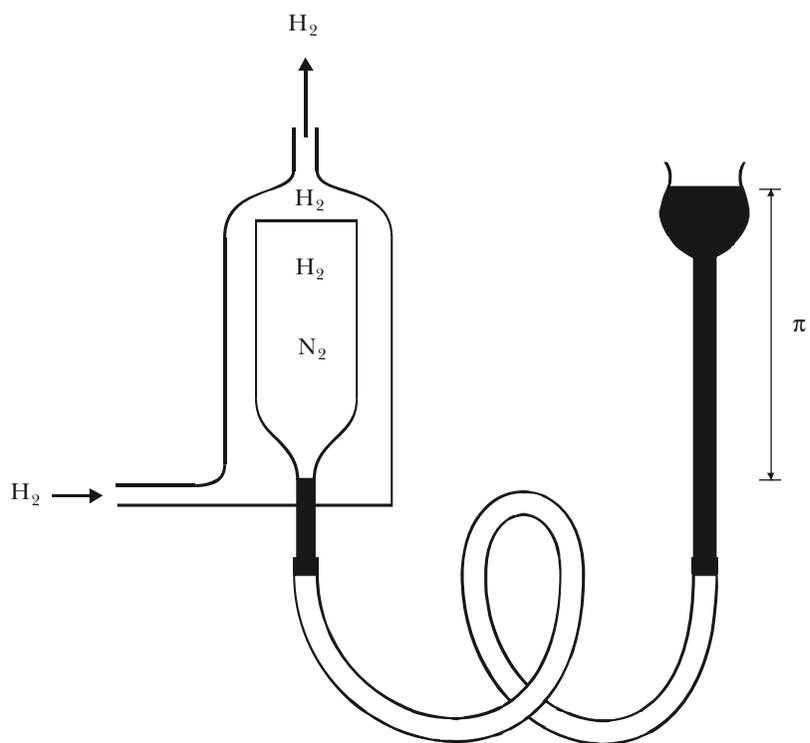


Figura 5.11 – Experiência de Ramsay

Uma experiência feita por Ramsay (1894) ilustra bem a relação entre ambas as teorias. Uma solução gasosa, constituída de  $H_2$  (solvente) e  $N_2$  (soluto), encontra-se no interior de uma célula de paládio (Figura 5.11), enquanto o  $H_2$  (solvente) circula externamente. As pressões do hidrogênio na câmara externa e da mistura no interior da célula são iguais, isto é,

$$P_{H_2} = p_{H_2} + p_{N_2} \quad (5.32)$$

Mas aquecendo a célula de paládio a cerca de  $300^\circ C$ , ela se torna permeável apenas ao hidrogênio e funciona assim como membrana semipermeável. O hidrogênio tende a penetrar na célula e, para manter a mistura sob volume constante, é necessário aplicar-lhe uma pressão excedente, medida por uma coluna de mercúrio ligada à célula. A experiência mostra que esta pressão excedente é igual à pressão parcial do nitrogênio na mistura. Mas, por outro lado, esta pressão é igual à diferença entre a pressão externa e a interna do hidrogênio. Tem-se, então, simultaneamente:

$$\pi = p_{N_2} = P_{H_2} - p_{H_2} \quad (5.33)$$

As duas hipóteses não são, portanto, exclusivas, o que significa que nenhuma delas explica o mecanismo da pressão osmótica.

Uma terceira teoria da pressão osmótica, associada à hipótese da estrutura capilar da membrana, foi proposta por Callendar. A pressão de vapor do solvente puro, sendo maior que a pressão de vapor da solução, faz com que o solvente *destile*, pelos capilares secos da membrana semipermeável, para a solução até que a pressão de vapor seja a mesma de ambos os lados da membrana. Esta destilação pode ser evitada, aplicando-se uma pressão excedente sobre a solução. Como a pressão de vapor de um líquido cresce com a pressão externa aplicada (seção 1.3), a pressão osmótica da solução é justamente a pressão excedente que se deve aplicar à solução para que a pressão de vapor desta se torne igual à do solvente. Chegar-se-ia ao mesmo estado de equilíbrio reduzindo a pressão externa sobre o solvente de uma quantidade igual à pressão osmótica da solução. Sabe-se, contudo, que não é provável a existência de capilares secos na membrana e é duvidoso, portanto, que se verifique uma verdadeira *destilação* do solvente para a solução, ainda que seja inegável a relação entre a pressão osmótica da solução e a diferença de pressão de vapor entre solvente e solução, como adiante será visto.

#### 5.14 – INTERPRETAÇÃO TERMODINÂMICA DA PRESSÃO OSMÓTICA. RELAÇÕES ENTRE AS PROPRIEDADES COLIGATIVAS

Como se vê, nenhuma das interpretações cinético-moleculares da pressão osmótica é satisfatória e van't Hoff (1892) já havia percebido que é preferível encarar o fenômeno unicamente do ponto de vista termodinâmico.

A transferência do solvente da fase *solvente puro* para a fase *solução* é um processo espontâneo, que se realiza a temperatura e pressão constantes (Figura 5.7). Como tal, deve ser acompanhado de diminuição de energia de Gibbs. Isso significa que o potencial químico do solvente na solução é menor que o potencial químico do solvente puro. O potencial químico do solvente numa solução diluída é

$$\mu_1 = \mu_1^\circ + RT \ln x_1 \quad (4.88)$$

onde  $\mu_1^\circ$  é o potencial químico do solvente puro.

Mas  $x_1 < 1$  e, portanto

$$\mu_1 < \mu_1^\circ$$

e, também,

$$f_1 < f_1^\ominus$$

porque potencial químico e fugacidade estão relacionados por

$$\mu_1 = RT \ln f_1 + k$$

Entretanto, quando se aplica à solução uma pressão excedente igual à pressão osmótica, estabelece-se o equilíbrio. Isso indica que, sob a ação desta pressão excedente, o potencial químico do solvente *na solução* sofre um acréscimo tornando-se igual ao potencial químico do solvente puro. O mesmo se pode dizer da fugacidade ou da pressão de vapor do solvente. Aliás, já se mostrou na seção 1.3 que a pressão de vapor de um líquido aumenta com a pressão externa.

Interpretada a pressão osmótica desta forma, como simples consequência da diferença de potencial químico do solvente nas fases separadas pela membrana semipermeável, é possível relacionar a pressão osmótica com a concentração do soluto e com as demais propriedades coligativas das soluções diluídas de solutos não-voláteis.

A diferença entre o potencial químico do solvente nas duas fases, responsável pela pressão osmótica, é dada por

$$\mu_1^\ominus - \mu_1 = -RT \ln x_1 \quad (5.34)$$

Por outro lado, esta diferença se anula quando se aplica à solução uma pressão  $\pi = P - P_0$

$$\mu_1^\ominus - \mu_1 = \int_{P_0}^P \left( \frac{\partial \mu_1}{\partial P} \right)_{T, n_1, n_2} dP \quad (5.35)$$

mantidas constantes a temperatura e a composição da solução.

Entretanto, sabe-se que

$$\left( \frac{\partial \mu_1}{\partial P} \right)_{T, n_1, n_2} = \tilde{V}_1$$

onde  $\tilde{V}_1$  é o volume molar parcial do solvente.

Como os líquidos são pouco compressíveis, pode-se admitir que  $\tilde{V}_1$  é independente da pressão ao integrar a equação (5.35). Segue-se, então, que

$$\mu_1^\ominus - \mu_1 = \int_{P_0}^P \tilde{V}_1 dP = \tilde{V}_1 (P - P_0) = \pi \tilde{V}_1 \quad (5.36)$$

Comparando a equação (5.36) com a (5.34):

$$\pi \tilde{V}_1 = -RT \ln x_1 \quad (5.37)$$

ou

$$\pi \tilde{V}_1 = -RT \ln(1 - x_2) \quad (5.38)$$

Mas, numa solução muito *diluída*:

$$\ln(1 - x_2) \approx -x_2$$

resultando

$$\pi \tilde{V}_1 = RT x_2 \quad (5.39)$$

Também, nessas condições,

$$x_2 \approx \frac{n_2}{n_1}$$

resultando

$$\pi n_1 \tilde{V}_1 = n_2 RT \quad (5.40)$$

Mas  $n_1 \tilde{V}_1$  é o volume do solvente na solução e, considerando-se que numa solução muito diluída  $\tilde{V}_1 = \bar{V}_1$  o produto  $n_1 \tilde{V}_1$  pode ser substituído por  $V'$ , que é o volume do solvente puro antes de ser adicionado a ele o soluto. A equação (5.40) toma, então, a forma:

$$\pi V' = n_2 RT \quad (5.41)$$

que é conhecida como equação de Morse por ter sido proposta empiricamente por Morse (1905) como uma modificação da equação de van't Hoff, mais concordante com a experiência.

TABELA 5.7 – PRESSÕES OSMÓTICAS DE SOLUÇÕES DE SACAROSE A 20 °C

| m   | c (mol.L <sup>-1</sup> ) | π observado (bar) | Pressão osmótica (bar) calculada segundo |                   |                  |
|-----|--------------------------|-------------------|--|-------------------|------------------|
|     |                          |                   | $\pi \tilde{V}_1 = -RT \ln(1 - x_2)$     | $\pi V' = n_2 RT$ | $\pi V = n_2 RT$ |
| 0,1 | 0,098                    | 2,62              | 2,47                                     | 2,43              | 2,39             |
| 0,2 | 0,192                    | 5,13              | 5,53                                     | 4,87              | 4,69             |
| 0,3 | 0,282                    | 7,71              | 7,92                                     | 7,30              | 6,89             |
| 0,4 | 0,370                    | 10,27             | 10,35                                    | 9,75              | 9,02             |
| 0,5 | 0,453                    | 12,92             | 12,78                                    | 12,16             | 11,04            |
| 0,6 | 0,533                    | 15,59             | 15,20                                    | 14,59             | 12,97            |
| 0,7 | 0,610                    | 18,37             | 17,63                                    | 17,02             | 14,89            |
| 0,8 | 0,685                    | 21,18             | 19,01                                    | 19,45             | 16,71            |
| 0,9 | 0,757                    | 24,03             | 22,44                                    | 21,88             | 18,44            |
| 1,0 | 0,825                    | 26,99             | 24,80                                    | 24,31             | 20,06            |

Por uma posterior simplificação, aplicável a uma solução extremamente diluída, o volume  $V'$  do solvente pode ser substituído pelo volume  $V$  da solução, resultando:

$$\pi V = n_2 RT \quad (5.42)$$

ou

$$\pi = cRT \quad (5.43)$$

que é a equação de van't Hoff obtida por via termodinâmica.

A Tabela 5.7 permite comparar a pressão osmótica observada com os valores calculados por intermédio das equações (5.38), (5.41) e (5.42), para soluções de sacarose, num intervalo de 0,1 a 1,0 mol por kg de solvente.

Uma relação entre a pressão osmótica e a pressão de vapor da solução pode ser obtida lembrando que

$$\mu_1^\ominus - \mu_1 = \pi \tilde{V}_1$$

Por outro lado, devido à relação entre potencial químico e fugacidade

$$\mu_1^\ominus - \mu_1 = RT \ln \frac{f_1^\ominus}{f_1} \quad (5.44)$$

Comparando a equação (5.36) com a (5.44):

$$\pi \tilde{V}_1 = RT \ln \frac{f_1^\ominus}{f_1} \quad (5.45)$$

Admitindo idealidade do vapor em equilíbrio com o solvente puro e com a solução, as fugacidades podem ser substituídas pelas pressões de vapor:

$$\pi \tilde{V}_1 = RT \ln \frac{P_1^\ominus}{P_1} \quad (5.46)$$

Numa dada temperatura,  $P_1^\ominus$  é constante e a pressão osmótica será tanto maior quanto menor for a pressão de vapor  $P_1$  da solução. A exatidão da equação (5.46) pode ser verificada, comparando-se as pressões osmóticas de soluções de diversas concentrações com os valores calculados em função das respectivas pressões de vapor, conforme mostra a Tabela 5.8 para soluções de sacarose a 30 °C. A boa concordância entre os valores observados e os calculados mostra a aplicabilidade da equação (5.46) num considerável intervalo de concentração.

TABELA 5.8 – PRESSÕES OSMÓTICAS DAS SOLUÇÕES DE SACAROSE A 30 °C (bar)

| m   | Observado | Calculado | m   | Observado | Calculado |
|-----|-----------|-----------|-----|-----------|-----------|
| 0,1 | 2,50      | 2,50      | 3,0 | 96,40     | 97,45     |
| 1,0 | 27,68     | 27,35     | 4,0 | 140,77    | 140,30    |
| 2,0 | 59,13     | 59,26     | 5,0 | 189,73    | 185,38    |

Obtém-se uma relação mais simples, válida para soluções muito diluídas, combinando a equação (5.3) com a (5.39):

$$\frac{P_1^\ominus - P_1}{P_1^\ominus} = x_2 \quad (5.3)$$

$$\pi \tilde{V}_1 = RT x_2 \quad (5.39)$$

$$\pi \tilde{V}_1 = RT \frac{P_1^\ominus - P_1}{P_1^\ominus} \quad (5.47)$$

o que significa proporcionalidade entre pressão osmótica e depressão relativa da pressão de vapor.

Sejam consideradas novamente as equações

$$x_2 = \frac{\Delta \bar{H}_v}{R} \frac{\Delta T_e}{T_0^2} \quad (5.10)$$

$$x_2 = \frac{\Delta \bar{H}_f}{R} \frac{\Delta T_f}{T_0^2} \quad (5.22)$$

Combinando-as com a (5.39)

$$\pi \tilde{V}_1 = \frac{\Delta \bar{H}_v T}{T_0^2} \Delta T_e \quad (5.48)$$

$$\pi \tilde{V}_1 = \frac{\Delta \bar{H}_f T}{T_0^2} \Delta T_f \quad (5.49)$$

Estas duas últimas equações relacionam a pressão osmótica com a elevação do ponto de ebulição e com a depressão do ponto de congelação respectivamente.

### 5.15 – DETERMINAÇÃO DE MASSAS MOLARES

A medida da pressão osmótica fornece mais um método para a determinação de massas molares de solutos. Da equação de van't Hoff (5.42) tira-se

$$\bar{M}_2 = \frac{M_2 RT}{\pi V} = \frac{c'}{\pi} RT \quad (5.50)$$

onde  $c' = M_2/V$  é a concentração do soluto expressa em  $\text{g.L}^{-1}$ .

Como a equação (5.50) só é válida para soluções muito diluídas, pode-se medir a pressão osmótica para diluições crescentes e extrapolar a razão  $c'/\pi$  para uma diluição infinita, de modo a ter-se

$$\bar{M}_2 = \lim_{c' \rightarrow 0} \left( \frac{c'}{\pi} \right) RT \quad (5.51)$$

que nos dá o valor exato da massa molar do soluto.

Todavia, devido à imperfeição das membranas semipermeáveis, é difícil obter resultados exatos na medida da pressão osmótica de soluções diluídas. Por isso, o método só tem encontrado aplicação no campo restrito das substâncias de elevada massa molar como proteínas, polímeros, derivados de hidratos de carbono etc. Nesses casos, as moléculas são tão grandes que não passam através das membranas que são permeáveis a substâncias como o açúcar. Além disso, como a pressão osmótica destas soluções é muito reduzida, não é necessário uma membrana de grande resistência. Membranas de colódio são suficientemente semipermeáveis e resistentes para a medida da pressão osmótica de tais soluções.

Tratando-se de soluto neutro como, por exemplo, um carboidrato, a presença de eletrólitos na solução não tem influência sobre o valor da pressão osmótica, porque estas substâncias difundem pela membrana de colódio, distribuindo-se igualmente em ambos os lados da membrana. No entanto, para proteínas e compostos semelhantes, a não ser que se encontrem no seu ponto isoelétrico, a membrana afeta a distribuição do eletrólito e prescrições especiais devem ser seguidas.

### 5.16 – COEFICIENTE OSMÓTICO

Em solução diluída, o solvente obedece à Lei de Raoult e seu potencial químico é dado por

$$\mu_1 = \mu_1^\ominus + RT \ln x_1 \quad (4.88)$$

Em soluções mais concentradas, a atividade não é igual à fração molar e o desvio da idealidade é expresso pelo coeficiente de atividade,  $\gamma_1$ , introduzido por Lewis (1901):

$$\mu_1 = \mu_1^\ominus + RT \ln \gamma_1 x_1 \quad (4.90)$$

Uma outra maneira de exprimir este afastamento é por meio de um fator,  $g$ , introduzido por Bjerrum (1909) e chamado de coeficiente osmótico:

$$\mu_1 = \mu_1^\ominus + gRT \ln x_1 \quad (5.52)$$

Comparando estas duas últimas equações, vê-se que

$$g \ln x_1 = \ln \gamma_1 x_1$$

$$g - 1 = \frac{\ln \gamma_1}{\ln x_1} \quad (5.53)$$

Pelo emprego do coeficiente osmótico, perde-se um pouco a semelhança que existe entre a equação (4.88) e a (4.90) mas, por outro lado,  $g$  é muito mais sensível aos desvios da idealidade.

A equação

$$\pi \tilde{V}_1 = - RT \ln x_1 \quad (5.37)$$

foi obtida a partir da (4.88). Mas, no caso de soluções concentradas, o solvente se afasta da idealidade e deve-se partir da equação (4.90) ou da (5.52). Neste último caso, obtém-se

$$\pi \tilde{V}_1 = - gRT \ln x_1 \quad (5.54)$$

Dividindo esta equação pela (5.37), obtém-se

$$g = \frac{\pi}{\pi_{ideal}} \quad (5.55)$$

O coeficiente osmótico é, portanto, a relação entre a pressão osmótica de uma solução real e a pressão osmótica que teria uma solução ideal de mesma concentração.

## 5.17 – PROBLEMAS PROPOSTOS

**5.1)** Uma solução contém 50 g de glicose em 1000 g de água. O calor de vaporização da água, a 100 °C, é 2250 kJ.kg<sup>-1</sup>. Admitindo comportamento ideal, calcule a pressão de vapor da solução.

**5.2)** A 30 °C, 10 g de benzeno, 10 g de tolueno e 10 g de naftaleno são misturados para formar uma solução. Nessa temperatura, a pressão de vapor do benzeno puro é 15799 Pa, a do tolueno puro é 4893 Pa e a do naftaleno pode ser desprezada diante das pressões desses dois líquidos. Qual a massa de tolueno que será vaporizada ao borbulhar-se 0,01 m<sup>3</sup> de ar seco, medido a 30 °C e 101325 Pa, através da solução, nesta mesma temperatura e pressão?

**5.3)** Uma corrente de ar seco é borbulhada lentamente através de uma solução aquosa de um soluto não-volátil e, a seguir, passa através de água pura, na mesma temperatura. A solução, que contém 50 g de soluto em 10<sup>-3</sup> m<sup>3</sup> de água, apresenta uma perda de 0,4875 g de água, enquanto a água pura perde 0,0125 g. Considerando que a solução tenha a mesma densidade da água pura (1000 kg.m<sup>-3</sup>), calcule a massa molar do soluto e o ponto de congelação da solução.

**5.4)** Calcule o ponto de ebulição de uma solução que contém 30 g de sacarose (massa molar 342 g.mol<sup>-1</sup>) em 1000 g de água. A seguir, calcule o ponto de fusão dessa mesma solução.

**5.5)** Quando 0,02 kg de uma substância orgânica é dissolvido em 1 kg de etanol eleva seu ponto de ebulição em 0,125 °C. Determine a massa molar da substância orgânica utilizada.

**5.6)** Quando 1,4511 g de ácido dicloroacético é dissolvido em 56,87 g de tetracloreto de carbono, observa-se uma elevação do ponto de ebulição de 0,518 °C. A partir desses dados, calcule a massa molar aparente do ácido dicloroacético. Proponha uma explicação para o valor encontrado. Se a mesma experiência tivesse sido realizada empregando-se água como solvente, a massa molar calculada seria a mesma?

**5.7)** Benzeno puro solidifica a 5,40 °C. Uma solução que contém 2,23 g de ácido fenilacético ( $C_6H_5CH_2COOH$ ) em 44 g de benzeno solidifica a 4,47 °C. Calcule a massa molar do ácido fenilacético e compare-a com o valor real. Apresente uma explicação para a diferença observada.

**5.8)** Qual a massa de etilenoglicol que deve ser dissolvida em 10 kg de água para que sua temperatura de congelação baixe para - 10°C?

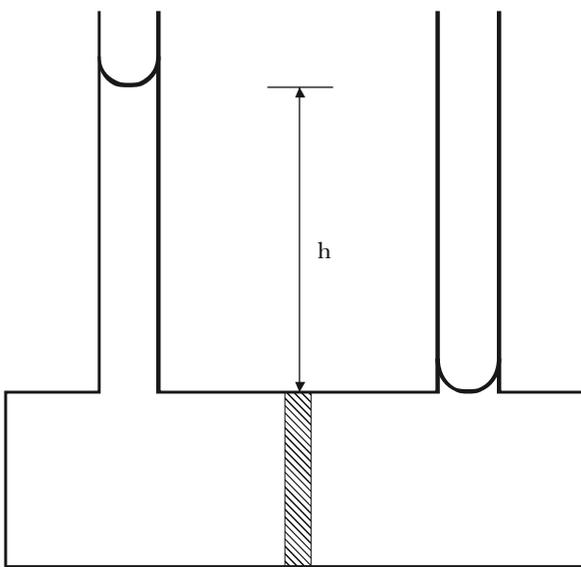
**5.9)** Duas soluções aquosas, cada uma pesando 106 g, são resfriadas lentamente, lado a lado. Uma contém 6 g de ureia (massa molar:  $60 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) e a outra, 6 g de sacarose (massa molar  $342 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ). Determine:

a) a que temperatura cada uma das soluções começará a congelar?

b) quando a solução de mais baixo ponto de congelação começar a congelar, qual a massa de gelo já cristalizada na outra?

**5.10)** Qual a concentração de soluto necessária, a 20 °C, para elevar por osmose uma coluna de solução aquosa, de densidade  $1000 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ , a uma altura de 30 m? Sabendo que a pressão de vapor da água pura, a 20 °C, é  $2315 \text{ N}\cdot\text{m}^{-2}$ , qual é a pressão de vapor dessa solução?

**5.11)** Uma certa massa de um soluto molecular foi dissolvida em água a 37 °C. A solução foi colocada no osmômetro mostrado na Figura 5.12. A análise da solução no ponto de equilíbrio mostrou que ela continha 1 kg de soluto por 100 kg de água. Calcule a massa molecular do soluto, sabendo que, ao atingir-se o equilíbrio, a diferença (h) entre os níveis da solução e da água pura era 20 m. Admita que a densidade da solução seja  $1000 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ .



**Figura 5.12** – Osmômetro

**5.12)** Calcule a altura de uma coluna contendo uma solução aquosa de densidade  $1010 \text{ kg.m}^{-3}$ , que deve ser empregada para equilibrar a pressão osmótica produzida por uma solução aquosa de um soluto molecular cuja concentração é  $532 \text{ mol.m}^{-3}$ .

**5.13)** A  $30^\circ\text{C}$ , uma solução aquosa de sacarose (massa molar  $0,342 \text{ kg.mol}^{-1}$ ) tem pressão de vapor de  $3130 \text{ Pa}$ , enquanto a água pura tem pressão de vapor de  $3167 \text{ Pa}$ . Considerando que a densidade da solução é  $1000 \text{ kg.m}^{-3}$ , determine a sua pressão osmótica.

**5.14)** Um osmômetro do tipo representado no problema 5.11 foi empregado para determinar as pressões osmóticas de soluções de cloreto de polivinila (PVC) em ciclo-hexano, a  $25^\circ\text{C}$ , com a finalidade de determinar a massa molar média do polímero. A Tabela 5.9 mostra os resultados, expressos em altura da coluna de líquido, no compartimento da solução.

TABELA 5.9 – PRESSÕES OSMÓTICAS DE SOLUÇÕES DE PVC

| Concentração de PVC ( $\text{kg.m}^{-3}$ ) | 2,0     | 3,0     | 5,0     | 7,0     | 9,0     |
|--|---------|---------|---------|---------|---------|
| h (m solução)                              | 0,00922 | 0,01381 | 0,02250 | 0,03002 | 0,03520 |

Considerando que a densidade média das soluções é  $980 \text{ kg.m}^{-3}$ , determine a massa molar média do polímero.

**5.15)** As pressões osmóticas de soluções de poliestireno em tolueno foram medidas, a  $25^\circ\text{C}$ , com a finalidade de determinar a massa molar média do polímero. A Tabela 5.10 mostra os valores de elevação do nível do líquido no compartimento da solução, em um osmômetro do tipo representado na Figura 5.12.

TABELA 5.10 – PRESSÕES OSMÓTICAS DE SOLUÇÕES DE POLIESTIRENO

| Concentração de poliestireno ( $\text{kg.m}^{-3}$ ) | 2,042   | 6,613  | 9,521  | 12,602 |
|---|---------|--------|--------|--------|
| h (m solução)                                       | 0,00592 | 0,0191 | 0,0270 | 0,0360 |

Considerando que a densidade média das soluções de poliestireno é  $1004 \text{ kg.m}^{-3}$ , determine a massa molar média do polímero.

**5.16)** A Tabela 5.11 mostra os valores de pressão osmótica de soluções de  $\gamma$ -globulina em NaCl  $150 \text{ mol.m}^{-3}$ , a  $37^\circ\text{C}$ , determinados contra uma solução de NaCl  $150 \text{ mol.m}^{-3}$ .

TABELA 5.11 – PRESSÕES OSMÓTICAS DE SOLUÇÕES DE  $\gamma$ -GLOBULINA

| Concentração de $\gamma$ -globulina ( $\text{kg.m}^{-3}$ ) | 192,7 | 123,5 | 58,1  |
|--|-------|-------|-------|
| h (m solução)  | 0,432 | 0,253 | 0,112 |

Sabendo que a  $37^\circ\text{C}$  a densidade das soluções é de aproximadamente  $994 \text{ kg.m}^{-3}$ , determine a massa molar da  $\gamma$ -globulina.

**5.17)** Uma solução aquosa de glicose, de concentração  $100 \text{ mol.m}^{-3}$ , é colocada em um dos compartimentos de um osmômetro do tipo representado no problema 5.11, separada por uma membrana semipermeável, de outra solução do mesmo soluto, de concentração  $50 \text{ mol.m}^{-3}$ , que está no outro compartimento. Calcule a pressão excedente que deve ser aplicada, a  $30^\circ\text{C}$ , para evitar fluxo de solvente de um compartimento para o outro. Em qual dos compartimentos essa pressão deve ser aplicada?

5.18) Três soluções de glicose, de concentrações 5, 50 e 100 mol.m<sup>-3</sup>, são colocadas no equipamento representado na Figura 5.13. Os compartimentos são separados entre si por membranas semipermeáveis. Calcule as pressões excedentes que devem ser aplicadas ao sistema, a 25 °C, para evitar fluxo de solvente entre os compartimentos e indique em quais compartimentos devem ser aplicadas.

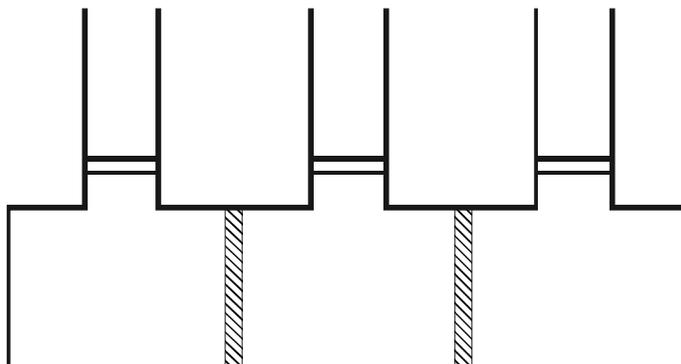


Figura 5.13 – Soluções de glicose separadas por membranas semipermeáveis

5.19) Um osmômetro, cujos compartimentos têm capacidade de 0,001 m<sup>3</sup> cada e são separados por uma membrana semipermeável, é usado para realizar uma experiência a 25 °C. Em um dos compartimentos, será colocada água pura e, no outro, uma solução aquosa contendo 0,1 kg de cada um dos seguintes polímeros: polímero A, com massa molar 150 kg.mol<sup>-1</sup>, e polímero B, com massa molar 10 kg.mol<sup>-1</sup>. Considerando que a membrana é permeável apenas ao polímero B, determine:

- o que acontecerá com os polímeros A e B?
- qual o valor da pressão osmótica a ser aplicada ao sistema, de modo a impedir o fluxo de solvente?
- em qual dos compartimentos essa pressão deverá ser aplicada?

5.20) O osmômetro representado na Figura 5.12 é usado, agora, para realizar o experimento a 25 °C. Em um dos compartimentos, coloca-se 100 g água pura e no outro, uma solução formada por 1 g de ureia, 20 g de ácido acético e 80 g de água. A membrana que separa os dois compartimentos é semipermeável, impedindo apenas a passagem da uréia. Admitindo que a densidade da solução seja, aproximadamente, 1000 kg.m<sup>-3</sup>, calcule a pressão excedente que deve ser aplicada ao sistema para evitar que a concentração de ureia na solução varie.

## RESPOSTAS

5.1) 100818 Pa

5.2) 0,67 g

5.3) 36,95 g.mol<sup>-1</sup>; — 2,65°C

- 5.4)  $T_e = 373,19 \text{ K}$ ;  $T_f = 272,99 \text{ K}$
- 5.5)  $192 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
- 5.6)  $246,29 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
- 5.7)  $273 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
- 5.8)  $3333 \text{ g}$
- 5.9) a)  $-1,86 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $-0,33 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  
b)  $82,5 \text{ g}$
- 5.10)  $0,120 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $2310 \text{ Pa}$
- 5.11)  $131,49 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
- 5.12)  $133,16 \text{ m}$
- 5.13)  $1352587 \text{ Pa}$
- 5.14)  $55,80 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$
- 5.15)  $86,84 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$
- 5.16)  $141,61 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$
- 5.17)  $125957 \text{ Pa}$
- 5.18)  $\pi_2 = 111491 \text{ Pa}$ ;  $\pi_3 = 235369 \text{ Pa}$
- 5.19) b)  $\pi = 1652 \text{ Pa}$  no polímero A
- 5.20)  $409658 \text{ Pa}$



## 6.1 – SOLUÇÕES ELETROLÍTICAS

Até aqui foram estudadas exclusivamente soluções que não conduzem a corrente elétrica. As propriedades coligativas dessas soluções, quando diluídas, obedecem às relações então deduzidas. Elas dão para as massas moleculares dos solutos valores que estão de acordo com as fórmulas químicas previstas, com exceção de alguns casos de associação molecular. Entretanto, há uma classe de substâncias, particularmente os sais, os ácidos e as bases inorgânicas que, dissolvidas em água ou em outros solventes adequados, dão soluções com propriedades completamente distintas.

Em primeiro lugar, estas soluções conduzem a corrente elétrica, em maior ou menor grau, ao mesmo tempo em que sofrem decomposição, isto é, eletrólise. Por isso, dá-se a estas substâncias o nome de eletrólitos (eletro + *lytos*, solto) e as suas soluções são chamadas de eletrolíticas.

Em segundo lugar, as soluções eletrolíticas exibem propriedades osmóticas de valor muito mais elevado que as soluções não-eletrolíticas de mesma concentração molar. Essas soluções não obedecem às relações estabelecidas anteriormente para as propriedades coligativas e comportam-se como se o número de moléculas do soluto fosse muito maior que o dissolvido. A determinação da massa molecular do soluto por meio da tonometria, crioscopia, ebulliometria e pressão osmótica dá valores menores que os previstos por considerações de valência. Este comportamento aparentemente anormal das soluções de eletrólitos foi cabalmente explicado pela teoria dos íons, conforme será visto a seguir.

## 6.2 – A CONDUÇÃO ELETROLÍTICA

Aplicando uma diferença de potencial entre dois eletrodos de platina, imersos numa solução eletrolítica, verifica-se um transporte de eletricidade através da solução, acompanhado de desprendimento de material na superfície dos eletrodos. A esse fenômeno se dá o nome de eletrólise. Embora o mecanismo da condução eletrolítica seja diverso do mecanismo da condução metálica, a Lei de Ohm é válida também para a corrente eletrolítica.

$$I = \frac{E}{R} = EC \quad (6.1)$$

Nesta equação,  $I$  é a intensidade da corrente expressa em ampères;  $E$  é a diferença de potencial expressa em volts;  $R$  é a resistência expressa em ohms;  $C = 1/R$  é a condutância expressa em siemens.

A resistência que um condutor metálico de comprimento  $l$  e seção transversal  $a$  oferece à passagem da corrente elétrica é dada por

$$R = \rho \frac{l}{a} \quad (6.2)$$

onde  $\rho$  é chamado resistividade ou resistência específica. Ao inverso da resistividade denomina-se condutividade ou condutância específica e representa-se por  $k$ .

$$k = \frac{1}{\rho}$$

A equação (6.2) pode também ser escrita:

$$R = \frac{1}{k} \frac{l}{a} \quad (6.3)$$

Para comparar a condutividade de diferentes soluções eletrolíticas, comparam-se as condutividades molares, definidas por

$$\Lambda = \frac{k}{c} \quad (6.4)$$

onde  $c$  é a concentração molar do eletrólito.

A medida da condutividade molar dos eletrólitos revela que, em igualdade de concentração, alguns apresentam valores elevados e outros valores reduzidos, o que levou a classificá-los em dois grupos denominados eletrólitos fortes e eletrólitos fracos. Além desta distinção, verifica-se que nos primeiros  $\Lambda$  aumenta regularmente com a diluição, sendo possível determinar por simples extrapolação a condutividade molar limite  $\Lambda_0$ , correspondente a uma diluição infinita. Em contraposição, esta extrapolação não é possível nos eletrólitos fracos, pois  $\Lambda$  sofre, a grandes diluições, rápido incremento e aproxima-se assintoticamente do valor limite  $\Lambda_0$  (Figura 6.1).

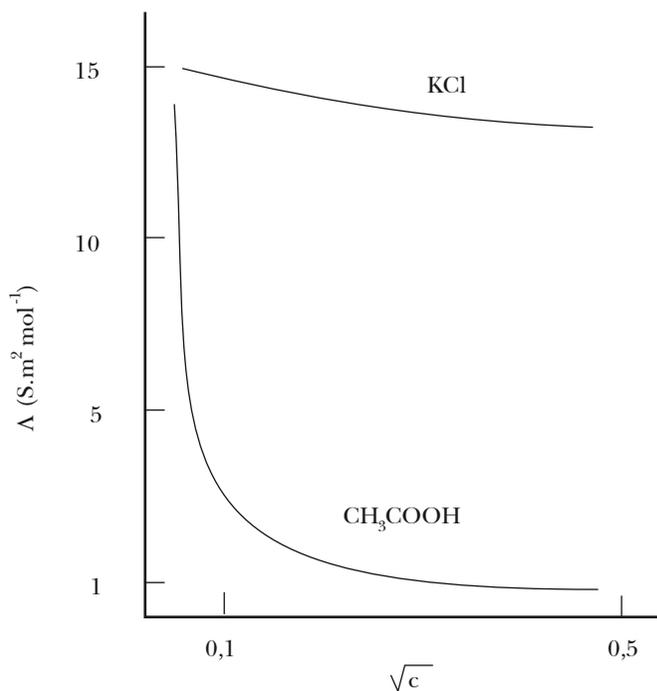


Figura 6.1 – Condutividade molar e sua variação com a molaridade

### 6.3 – AS PROPRIEDADES COLIGATIVAS DAS SOLUÇÕES ELETROLÍTICAS

A pressão osmótica de uma solução diluída, não-eletrolítica, é dada pela equação de van't Hoff, isto é,

$$\pi = cRT \quad (6.5)$$

que tem a mesma forma da equação de estado dos gases ideais.

O desvio de soluções concentradas em relação a este comportamento ideal é medido por um fator (semelhante ao fator de compressibilidade dos gases) chamado *fator de van't Hoff*, de modo que

$$\pi = icRT \quad (6.6)$$

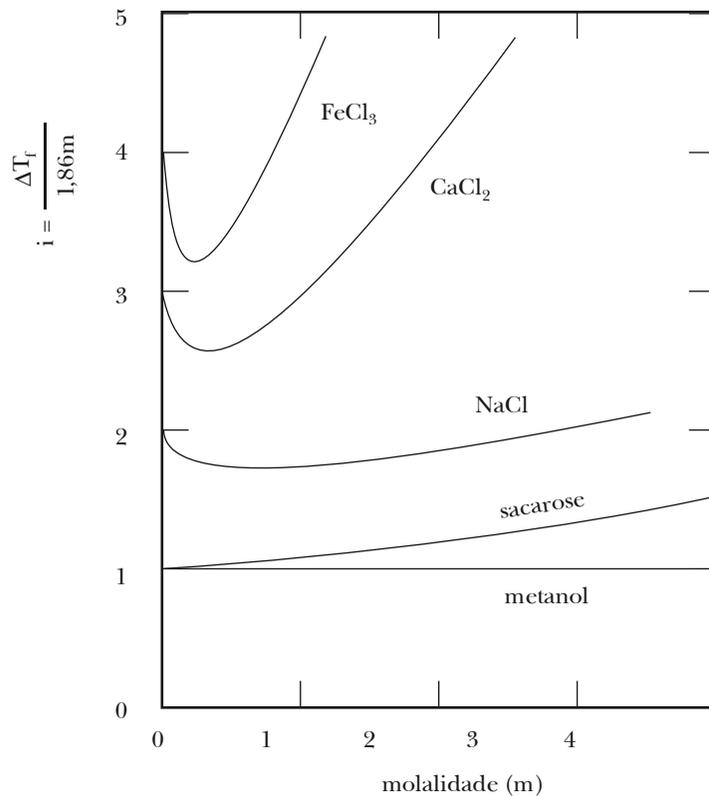
onde  $i \rightarrow 1$  quando  $c \rightarrow 0$ .

Em 1887, van't Hoff mostrou que as propriedades coligativas das soluções eletrolíticas apresentam valores muito mais elevados que os correspondentes às soluções não-eletrolíticas de mesma concentração molar. Além disso, o fator de van't Hoff não se aproxima da unidade quando  $c \rightarrow 0$ , mas tende a um valor limite representado por um número inteiro ( $v = 2, 3, 4$ ).

Representando por  $(\pi)_0$  a pressão osmótica de uma solução diluída, não-eletrolítica, e por  $\pi$  a pressão osmótica de uma solução eletrolítica de mesma concentração molar, o fator de van't Hoff

$$i = \frac{\pi}{(\pi)_0} \quad (6.7)$$

mede quantas vezes o efeito osmótico de uma solução eletrolítica é maior que o efeito osmótico de uma solução diluída não-eletrolítica de mesma molaridade.



**Figura 6.2** – Variação do fator de van't Hoff com a concentração

Outras propriedades coligativas, além da pressão osmótica, podem ser usadas para calcular o fator de van't Hoff, admitindo-se uma proporcionalidade entre elas, o que só é exato para concentrações moderadas. Por isso, com certa aproximação,

$$i = \frac{\pi}{(\pi)_0} = \frac{\Delta P}{(\Delta P)_0} = \frac{\Delta T_e}{(\Delta T_e)_0} = \frac{\Delta T_f}{(\Delta T_f)_0} \quad (6.8)$$

O fator de van't Hoff é determinado mais facilmente pela depressão do ponto de congelamento. Tem-se, então, para soluções aquosas,

$$i = \frac{\Delta T_f}{(\Delta T_f)_0} = \frac{\Delta T_f}{K_f m} = \frac{\Delta T_f}{1,86 \times m} \quad (6.9)$$

Dados experimentais baseados nesta equação são apresentados na Figura 6.2 tanto para eletrólitos como para não-eletrólitos. Informação análoga é dada na Tabela 6.1. Examinando estes resultados, verifica-se que, na região de pequenas concentrações, o fator de van't Hoff aumenta com a diluição, aproximando-se de um valor limite inteiro, que é  $i = 2$  para eletrólitos tais como HCl, HNO<sub>3</sub>, NH<sub>4</sub>Cl e CuSO<sub>4</sub>;  $i = 3$  para H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, CoCl<sub>2</sub> e K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>;  $i = 4$  para K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]. No entanto, em soluções mais concentradas,  $i$  passa por um mínimo e depois aumenta à medida que aumenta a concentração, podendo até ultrapassar o valor limite estabelecido para soluções muito diluídas.

TABELA 6.1 – FATORES DE VAN'T HOFF PARA DIVERSOS ELETRÓLITOS

| $m$    | HCl  | HNO <sub>3</sub> | NH <sub>4</sub> Cl | CuSO <sub>4</sub> | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | CoCl <sub>2</sub> | K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | K <sub>3</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ] |
|--------|------|------------------|--------------------|-------------------|--------------------------------|-------------------|--------------------------------|---------------------------------------|
| 0,0005 | —    | —                | —                  | —                 | —                              | —                 | —                              | 3,92                                  |
| 0,0010 | 1,98 | —                | —                  | —                 | —                              | —                 | 2,84                           | 3,82                                  |
| 0,0020 | 1,97 | —                | —                  | —                 | —                              | 2,88              | —                              | 3,70                                  |
| 0,0025 | —    | —                | —                  | 1,61              | 2,72                           | —                 | 2,83                           | —                                     |
| 0,0050 | 1,95 | 1,97             | 1,95               | 1,54              | 2,59                           | 2,80              | 2,77                           | 3,51                                  |
| 0,0100 | 1,94 | 1,96             | 1,92               | 1,45              | 2,46                           | 2,75              | 2,70                           | 3,31                                  |
| 0,0500 | 1,90 | 1,91             | 1,88               | 1,22              | 2,21                           | 2,64              | 2,45                           | 3,01                                  |
| 0,1000 | 1,89 | 1,89             | 1,85               | 1,12              | 2,12                           | 2,62              | 2,32                           | 2,85                                  |
| 0,2000 | 1,90 | 1,87             | 1,82               | 1,03              | 2,04                           | 2,66              | 2,17                           | 2,69                                  |
| 0,4000 | —    | 1,86             | —                  | —                 | 1,98                           | 2,78              | 2,04                           | —                                     |
| 1,0000 | 2,12 | 1,92             | 1,79               | 0,93              | 2,17                           | 3,40              | —                              | —                                     |
| 2,0000 | 2,38 | 2,04             | 1,80               | —                 | 2,73                           | 4,58              | —                              | —                                     |
| 4,0000 | 3,04 | 2,24             | 1,80               | —                 | 3,79                           | —                 | —                              | —                                     |

#### 6.4 – A TEORIA DA DISSOCIAÇÃO ELETROLÍTICA

As soluções eletrolíticas apresentam, como se viu, um comportamento distinto das soluções não-eletrolíticas, manifestado na condutância elétrica e nas propriedades osmóticas. Para interpretar esses dois aspectos da mesma realidade, Arrhenius (1887) propôs a teoria da dissociação eletrolítica, que se resume nos postulados apresentados a seguir.

Quando dissolvidas em água ou em outro solvente adequado, as moléculas dos eletrólitos se dissociam em íons, que são átomos ou grupos atômicos portadores de uma ou mais cargas elementares. A formação dos íons não é determinada pelo campo elétrico aplicado durante a eletrólise mas, segundo Arrhenius, ao processar-se a dissolução, as moléculas do eletrólito se rompem espontaneamente em íons de cargas opostas. O número de cargas elementares de um íon é igual a sua valência, sendo em geral positivos os íons metálicos e os radicais básicos e negativos os íons não-metálicos e os radicais ácidos. A carga total dos íons positivos é sempre igual à carga total dos íons negativos, de modo que a solução, no seu conjunto, permanece eletricamente neutra, não obstante a existência de partículas elétricas em seu seio. As propriedades dos íons são distintas das propriedades dos átomos, ou grupos

atômicos, que lhes correspondem. Assim, os íons  $\text{Na}^+$  são perfeitamente estáveis em solução aquosa, ao passo que o sódio elementar reage violentamente com a água.

Além disso, está implícita na teoria de Arrhenius a suposição segundo a qual os íons se distribuem caoticamente e, portanto, uniformemente na solução de tal forma que as atrações interiônicas se anulam reciprocamente. Como consequência, os íons se comportam cinética e termodinamicamente como se fossem partículas neutras e eletricamente independentes umas das outras.

A dissociação das moléculas do eletrólito em íons não é, entretanto, completa, estabelecendo-se um equilíbrio de natureza química entre moléculas e íons, à semelhança do que se verifica na dissociação térmica de gases. A dissociação eletrolítica pode ser representada pela equação:



sendo o valor  $z_+$  correspondente à carga do cátion e o valor  $z_-$  correspondente à carga do ânion. Como a molécula é eletricamente neutra, pode-se escrever:

$$\nu_+ z_+ = |\nu_- z_-|$$

Tome-se, para simplificar, um eletrólito uniunivalente,  $MA$ , para o qual



A constante deste equilíbrio, chamada constante de dissociação, será expressa por

$$K_c = \frac{c_{M^+} c_{A^-}}{c_{MA}} \quad (6.10)$$

cujo valor, numa dada temperatura, independe da posição do equilíbrio, isto é, independe do grau de dissociação do eletrólito.

O grau de dissociação é definido como a fração de moléculas originais que sofrem dissociação ao atingirem o equilíbrio. Considerando um litro de solução e lembrando que o número de mols por litro é a concentração molar, a concentração que sofreu dissociação será  $c\alpha$  e a concentração não-dissociada será  $c(1-\alpha)$ . No caso de um eletrólito uniunivalente, cada molécula dissociada produz um cátion e um ânion, o que dá  $c\alpha$  para a concentração de cada espécie iônica. Tem-se assim a constante de equilíbrio em função da concentração original ( $c$ ) e do grau de dissociação ( $\alpha$ ):

$$K_c = \frac{c\alpha c\alpha}{c(1-\alpha)} = \frac{c\alpha^2}{1-\alpha} \quad (6.11)$$

Como  $K_c$  é constante numa dada temperatura, esta expressão indica que *o grau de dissociação aumenta à medida que a concentração diminui ou à medida que a diluição aumenta*. Este resultado é conhecido como Lei da Diluição de Ostwald (1888). Recorde-se que o grau de dissociação térmica de um gás também aumenta quando se aumenta o volume, mantendo constantes a pressão e a temperatura.

Este postulado fundamental da teoria de Arrhenius indica que o número de íons que se pode obter de uma certa massa de eletrólito aumenta com a diluição e que, a diluição infinita, o eletrólito estará completamente dissociado. Nessas condições, um mol de eletrólito dará origem a  $\nu_+ z_+ \bar{N}$  cargas positivas e  $|\nu_- z_-| \bar{N}$  cargas negativas.

A condutância das soluções eletrolíticas e a decomposição das mesmas pela passagem da corrente elétrica (eletrolise) são explicadas pela simples existência de íons. Aplicando um campo elétrico à solução, por intermédio de um par de eletrodos, os íons positivos (cátions) migram em direção ao eletrodo negativo (cátodo), enquanto os íons negativos (ânions) migram em direção ao eletrodo positivo (ânodo). Este transporte de íons de carga oposta em direções opostas equivale a um fluxo

de eletricidade negativa que vai, no interior da solução, do cátodo ao ânodo ou de eletricidade positiva que vai em direção oposta, e isso explica a condutância da solução.

Ao mesmo tempo, como resultado desta migração, cargas excedentes se acumulam junto aos eletrodos, onde são neutralizadas por meio de reações de redução no cátodo (elétrons são consumidos) e de oxidação no ânodo (elétrons são libertados). Essas reações junto aos eletrodos constituem o fenômeno da eletrólise, no qual produtos são depositados ou o próprio material do eletrodo é dissolvido.

Por outro lado, segundo Arrhenius, o aumento da condutividade molar,  $\Lambda$ , com a diluição é devido exclusivamente ao aumento do grau de dissociação do eletrólito, isto é, ao acréscimo do número de íons disponíveis para o transporte da corrente. Nessa ordem de ideias, deve-se ter a proporção

$$\frac{\Lambda}{\Lambda_0} = \frac{\alpha}{\alpha_0} = \alpha \quad (6.12)$$

onde  $\alpha_0 = 1$  porque, a diluição infinita, a dissociação é completa.

Em conclusão, o grau de dissociação do eletrólito, numa certa concentração, deve ser dado pela razão entre a condutividade molar que lhe corresponde e a condutividade molar limite, que é uma quantidade constante e característica do eletrólito na temperatura considerada.

$$\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda_0} \quad (6.13)$$

Sabe-se que as propriedades coligativas das soluções diluídas, não-eletrolíticas, dependem apenas do *número* de moléculas do soluto e não de sua natureza. Segundo Arrhenius, as atrações interiônicas se anulam e os íons se comportam como moléculas neutras. Cada molécula que se dissocia é substituída por dois ou mais íons, cada qual exercendo o mesmo efeito coligativo de uma molécula. A dissociação explica, portanto, o acréscimo das propriedades osmóticas das soluções eletrolíticas, medido pelo fator de van't Hoff. Como o grau de dissociação aumenta com a diluição, segue-se que o aumento do fator de van't Hoff com a diluição é devido *exclusivamente* ao acréscimo do número de íons na solução.

Seja um eletrólito cuja molécula se dissocia em  $v$  íons, isto é,

$$v = v_+ + v_-$$

e considerem-se os dois estados extremos do eletrólito em solução. No estado molecular,

$$\alpha = 0 \quad i = 1$$

mas, no estado de completa dissociação,

$$\alpha = 1 \quad i = v$$

pois o número de partículas em solução é  $v$  vezes maior e os valores das propriedades coligativas se tornam  $v$  vezes maiores que as de um soluto não-ionizável, de mesma concentração molecular. Nos estados intermediários,  $\alpha$  varia de  $0 \rightarrow 1$ , enquanto  $i$  varia de  $1 \rightarrow v$ . A teoria explica assim porque o fator de van't Hoff tende com a diluição para um valor limite inteiro,  $v = 2, 3, 4$ , conforme o eletrólito considerado.

A teoria permite estabelecer uma relação quantitativa entre o grau de dissociação e o fator de van't Hoff, de modo que a determinação deste permite calcular aquele. Para isso, se considere uma certa massa de eletrólito, que contém  $n$  moléculas antes da dissociação. Atingido o equilíbrio de dissociação, o número total de partículas  $\sum n_i$ , é a soma dos íons resultantes da dissociação e das moléculas não dissociadas. Mas, como o valor de uma propriedade coligativa só depende do número de partículas do soluto, deve-se ter para qualquer propriedade osmótica, tal como a depressão do ponto de congelamento,

$$i = \frac{\Delta T_f}{(\Delta T_f)_0} = \frac{\sum_i n_i}{n} \quad (6.14)$$

O número de moléculas não dissociadas é  $n(1 - \alpha)$ , enquanto o número de íons resultantes das moléculas dissociadas é  $n\alpha v$ , o que dá para o número total de partículas do soluto

$$\sum_i n_i = n(1 - \alpha) + n\alpha v = n[1 + \alpha(v - 1)]$$

Substituindo na equação (6.14)

$$i = 1 + \alpha(v - 1) \quad (6.15)$$

ou

$$\alpha = \frac{i - 1}{v - 1} \quad (6.16)$$

cujos valores extremos são  $\alpha = 0$ , quando  $i = 1$  e  $\alpha = 1$  quando  $i = v$ .

Para exemplificar, considere-se uma solução 0,01 molal de HCl, para a qual se encontrou  $\Delta T_f = 0,036^\circ\text{C}$ . Tem-se, então,

$$i = \frac{\Delta T_f}{(\Delta T_f)_0} = \frac{\Delta T_f}{1,86 \times m} = \frac{0,036}{1,86 \times 0,01} = 1,94$$

$$\alpha = \frac{i - 1}{v - 1} = \frac{1,94 - 1}{2 - 1} = 0,94 = 94\%$$

## 6.5 – ELETRÓLITOS FORTES E ELETRÓLITOS FRACOS

A determinação do grau de dissociação dos eletrólitos, quer utilizando as propriedades de condutividade [equação (6.13)], quer as propriedades osmóticas [equação (6.16)], dá para certos eletrólitos valores muito elevados e para outros valores muito baixos, em soluções de mesma concentração. Isso significa que os primeiros se encontram altamente dissociados, mesmo a concentrações consideráveis, enquanto os segundos se dissociam fracamente, mesmo a grandes diluições. Como os íons são as unidades quimicamente ativas das soluções eletrolíticas, os primeiros são considerados eletrólitos fortes, os outros, eletrólitos fracos.

Representantes típicos dos eletrólitos fortes são todos os sais, os hidróxidos alcalinos e alcalino-terrosos e certos ácidos minerais, como os ácidos clorídrico, nítrico, sulfúrico, iodídrico, bromídrico e perclórico. Entre os eletrólitos fracos temos um grande número de ácidos orgânicos, como os ácidos acético, propiônico e benzoico; ácidos inorgânicos, como os ácidos carbônico, sulfídrico, cianídrico, bórico e hipocloroso; bases, como os hidróxidos de amônio, de zinco e de chumbo.

É conveniente, ainda, por razões que em breve serão examinadas, classificar os eletrólitos fortes de acordo com a carga dos íons produzidos. Assim, os eletrólitos que dão dois íons univalentes, como o NaCl, são chamados eletrólitos uniunivalentes ou do tipo 1 – 1. Eletrólitos que se dissociam em cátions univalentes e ânions bivalentes, como o  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , são unibivalentes ou do tipo 1 – 2. Pela mesma razão,  $\text{BaCl}_2$  e  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  são biunivalentes ou do tipo 2 – 1, enquanto o  $\text{CuSO}_4$  é do tipo 2 – 2 e o  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  é do tipo 1 – 3.

## 6.6 – INSUFICIÊNCIA DA TEORIA DE ARRHENIUS

A teoria da dissociação eletrolítica permite interpretar satisfatoriamente as propriedades dos eletrólitos fracos, de modo que se pode considerá-la essencialmente válida para estes casos. Contudo, tratando-se de eletrólitos fortes, a teoria conduz a resultados tão divergentes da realidade que se pode afirmar que os seus postulados não estão de acordo com a natureza dos eletrólitos fortes.

Arrhenius mostrou que o grau de dissociação de um eletrólito pode ser determinado tanto em função da condutividade molar, segundo a equação (6.13) como por meio das propriedades coligativas segundo a equação (6.16). Os valores assim determinados deveriam coincidir nos limites do erro experimental, isto é,

$$\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda_0} = \frac{i-1}{v-1} \quad (6.17)$$

Isso é o que se verifica, com suficiente aproximação, no caso de eletrólitos fracos. No entanto, nos eletrólitos fortes, as divergências observadas são de tal ordem que excedem de muito os erros experimentais, como se percebe pelo exame da Tabela 6.2, referente ao cloreto de sódio.

Por outro lado, a quantidade

$$K_c = \frac{c\alpha^2}{1-\alpha} \quad (6.11)$$

deveria permanecer constante numa dada temperatura, qualquer que fosse a concentração do eletrólito. É o que se verifica com suficiente rigor com os eletrólitos fracos, enquanto nos eletrólitos fortes, a variação de  $K_c$  é considerável, como é mostrado na Tabela 6.3.

TABELA 6.2 – GRAU DE DISSOCIAÇÃO DO NaCl SEGUNDO A TEORIA DE ARRHENIUS (25 °C)

| $c$ (mol.L <sup>-1</sup> ) | $\frac{\Lambda}{\Lambda_0} \times 100$ | $\frac{i-1}{2-1} \times 100$ |
|----------------------------|--|------------------------------|
| 0,01                       | 93,5                                   | 93,8                         |
| 0,1                        | 85,2                                   | 87,5                         |
| 0,5                        | 77,4                                   | 81,5                         |
| 3,0                        | 54,6                                   | 95,5                         |
| 4,5                        | 43,4                                   | 115,1                        |

TABELA 6.3 – CONSTANTE DE DISSOCIAÇÃO  $K_c$  SEGUNDO A TEORIA DE ARRHENIUS (25 °C)

| $c$ (mol.L <sup>-1</sup> ) | CH <sub>3</sub> COOH    | KCl   |
|----------------------------|-------------------------|-------|
| 0,001                      | 1,80 x 10 <sup>-5</sup> | 0,049 |
| 0,01                       | 1,81 x 10 <sup>-5</sup> | 0,154 |
| 0,10                       | 1,82 x 10 <sup>-5</sup> | 0,58  |
| 0,20                       | 1,82 x 10 <sup>-5</sup> | 0,92  |

Estas e outras observações levam à conclusão que a teoria de Arrhenius, embora essencialmente válida para eletrólitos fracos, não representa a verdadeira situação dos eletrólitos fortes, cujas soluções apresentam concentrações iônicas muito mais elevadas que as soluções de eletrólitos fracos de mesma concentração molar.

São duas, essencialmente, as críticas que podem ser feitas à teoria de Arrhenius. A ideia central da teoria consiste em admitir um equilíbrio de dissociação na solução, entre moléculas e íons, e em referir a variação da condutividade e das propriedades coligativas exclusivamente à variação do número de íons presentes, sem qualquer consideração de possíveis ações eletrostáticas entre eles.

Está implícito, portanto, na teoria, que os íons se distribuem caoticamente na solução, tal como as moléculas de um gás ideal. Nessas condições, as ações eletrostáticas compensam-se e os íons comportam-se cinética e termodinamicamente como partículas *neutras*, embora possam se deslocar sob a ação de um campo elétrico.

Nisso está o grande equívoco de Arrhenius, pois é evidente que as consideráveis forças de atração interiônica devem ter grande influência sobre a mobilidade dos íons como também sobre sua distribuição na solução. Portanto, não se pode esperar que soluções iônicas se comportem como soluções moleculares. A variação das relações (6.13) e (6.16) com a concentração do eletrólito não pode ser atribuída exclusivamente à variação do número de partículas na solução, mas também à variação das forças interiônicas que dependem das cargas dos íons e da distância que os separa, em obediência à Lei de Coulomb (1785). De acordo com a Lei de Coulomb, a força exercida por uma carga elétrica,  $q_1$ , sobre uma segunda carga,  $q_2$ , separada por uma distância  $r$  no vácuo, é dada por

$$f = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{|q_1q_2|}{r^2}$$

onde  $\epsilon_0$  é a permissividade do vácuo ( $8,854 \times 10^{-12} \text{ J}^{-1}\text{C}^2 \text{ m}^{-1}$ ). A força será obtida em newtons quando as cargas forem expressas em coulombs e a distância em metros. Quando as cargas estiverem separadas por outro meio que não o vácuo, a constante  $\epsilon_0$  deve ser substituída pela permissividade do meio considerado,  $\epsilon$ . A Lei de Coulomb deve então ser escrita como:

$$f = \frac{1}{4\pi\epsilon} \frac{|q_1q_2|}{r^2}$$

A relação  $D = \epsilon / \epsilon_0$  é denominada permissividade relativa ou constante dielétrica. Assim, no caso de um eletrólito dissolvido num solvente de constante dielétrica  $D$ , cujos íons se encontram separados por uma distância  $r$  e apresentam cargas  $z_+e$  e  $z_-e$ , sendo  $e$  a carga do elétron ( $1,602 \times 10^{-19} \text{ C}$ ),

$$f = \frac{1}{4\pi\epsilon_0 D} \frac{|z_+z_-|e^2}{r^2} \quad (6.18)$$

Se a teoria de Arrhenius interpreta satisfatoriamente o comportamento dos eletrólitos fracos, é porque nessas soluções, a concentração iônica é tão pequena que a atração interiônica não influi de maneira marcante sobre as suas propriedades. Pode-se aceitar, portanto, que exista nos eletrólitos fracos um verdadeiro equilíbrio de dissociação entre moléculas e íons, caracterizado por uma constante de equilíbrio muito pequena. Nesse caso, qualquer das expressões (6.17) mede com suficiente aproximação o grau de dissociação, porque a variação da condutividade molar e do coeficiente de van't Hoff pode ser atribuída exclusivamente à variação do número de íons.

Arrhenius considera o solvente como um meio inerte, sem qualquer participação no processo de dissociação. Todavia, é difícil imaginar que a dissociação de moléculas em íons de carga oposta se faça sem uma forte interação entre soluto e solvente, capaz de dar conta da queda de energia de Gibbs que acompanha qualquer processo espontâneo, a temperatura e pressão constantes.

Não é sem razão que a água é o solvente por excelência dos eletrólitos. A água é uma substância polar com caráter anfiprótico, dotada de elevada constante dielétrica, pois  $D \approx 80$  a  $25^\circ\text{C}$ . Dessa forma, o solvente não só promove a dissociação do soluto como reduz as forças interiônicas, assegurando assim a estabilidade da solução formada.

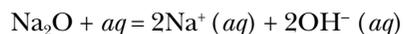
## 6.7 – A INTERAÇÃO SOLVENTE-SOLUTO NA GÊNESE DAS SOLUÇÕES ELETROLÍTICAS

Sabe-se, hoje, que as soluções eletrolíticas resultam de uma interação entre o solvente e o soluto, distinguindo-se dois mecanismos distintos de formação; um para eletrólitos iônicos e outro para eletrólitos moleculares.

A investigação da estrutura dos sólidos, mediante a difração de raios X, revelou, desde o início deste século, que as unidades que constituem os sais e os óxidos metálicos não são moléculas mas íons. Tais substâncias são, portanto, iônicas por sua natureza, de tal forma que os íons já existem antes mesmo que qualquer processo de dissolução. Essa é a razão pela qual os sais e os óxidos metálicos conduzem a corrente elétrica quando fundidos, sem qualquer intervenção do solvente.

As ligações iônicas num cristal são de natureza eletrostática e se propagam em todas as direções, de tal forma que o cristal iônico pode ser considerado como uma macromolécula. A força dessas ligações dá ao retículo iônico uma grande estabilidade e explica o elevado ponto de fusão dos sais e dos óxidos metálicos. Por isso as fórmulas NaCl, CuSO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>O, CaO etc. não representam moléculas mas as menores unidades “formais”, eletricamente neutras, que dão a composição do cristal.

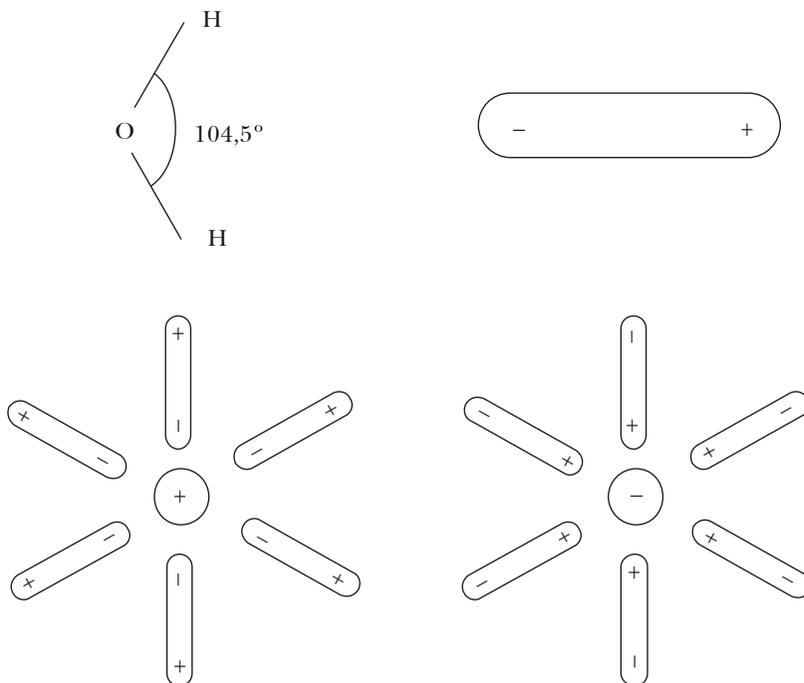
A dissolução de um sólido iônico consiste na simples desagregação do retículo sob a ação do solvente seguido da dispersão dos íons no seio da solução. Por *dissociação eletrolítica* entende-se, nesse caso, a dissociação do retículo iônico em unidades dispersas e o fenômeno deve ser interpretado como consequência de uma reação de hidratação dos íons. Tome-se, como exemplo, a dissolução de um sal e de um óxido:



A ligação íon – H<sub>2</sub>O, como qualquer ligação química, é de natureza elétrica e se deve à forte atração coulômbica entre os íons e as moléculas de água, que possuem elevada polaridade devido ao ângulo entre as ligações O – H (Figura 6.3).

A hidratação de um íon não lhe altera a carga, porque as moléculas de água são eletricamente neutras. No entanto, as propriedades do íon hidratado são distintas das do íon original. A dissolução de um sólido em outros solventes polares obedece a um mecanismo semelhante e os íons se dizem *sovatados*.

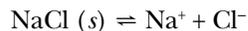
O número de moléculas de água ligadas a um íon e a intensidade deste vínculo não podem ser determinados com exatidão. Mas é certo que será tanto maior quanto maior for o potencial eletrostático do íon dado pela relação carga/raio.



**Figura 6.3** – Hidratação de íons

O valor relativo da hidratação iônica pode ser determinado numa escala em que se atribui o valor 1,0 ao íon  $H^+$  hidratado com uma molécula de água para formar o chamado íon hidrônio,  $H_3O^+$ . Tem-se, assim, para os íons alcalinos  $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$  e  $Cs^+$ , hidratações que correspondem aos valores 14,0, 8,4, 5,4 e 4,7, o que se justifica pelo fato do raio destes íons de mesma carga aumentar nessa ordem.

Na solução saturada de um eletrólito iônico, não se tem um equilíbrio entre moléculas e íons mas sim entre os íons do sólido e os íons solvatados e dispersos na solução. Ignorando a participação da água no processo, pode-se representar o equilíbrio de dissociação eletrolítica do NaCl por:



A constante termodinâmica deste equilíbrio será

$$K = \frac{a_{Na^+} a_{Cl^-}}{a_{NaCl}} \quad (6.19)$$

Mas, como a atividade de um sólido puro é igual à unidade, tem-se

$$K_s = a_{Na^+} a_{Cl^-} \quad (6.20)$$

onde  $K_s$  é chamada de constante do produto de solubilidade ou simplesmente produto de solubilidade.

Esta constante de equilíbrio está relacionada com a energia de Gibbs de solução segundo a isoterma

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_s \quad (6.21)$$

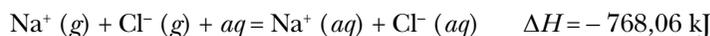
Portanto, a solubilidade de um sal é determinada pela queda de energia de Gibbs. Essa, por sua vez, depende de duas contribuições, pois

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (9.64)$$

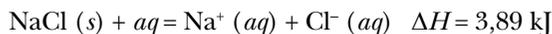
onde  $\Delta H^0$  e  $\Delta S^0$  possuem sinais opostos, competem na formação de  $\Delta G^0$  e determinam a solubilidade do sal.

O calor de solução,  $\Delta H^0$ , pode ser positivo ou negativo, mas o seu valor é relativamente pequeno. É que o calor de solução resulta da soma de dois efeitos térmicos de sinais opostos: o calor de sublimação do retículo, com formação de íons gasosos (chamado energia do retículo) e o calor de hidratação destes íons.

Assim, no caso do NaCl a 25 °C,



Somando as duas equações,



Portanto, é graças à reação de hidratação fortemente exotérmica que a entalpia de solução, embora positiva, assume valores compatíveis com um  $\Delta G^0 < 0$ .

Quanto à entropia de solução,  $\Delta S^0$ , ela também é o resultado líquido de duas variações opostas. De um lado, o processo de dissociação do retículo em íons dispersos na solução é acompanhado de um acréscimo de entropia. Por outro lado, o arranjo ordenado das moléculas de água em torno dos íons diminui a entropia do sistema. Os dois efeitos somados dão, em geral, um  $\Delta S^0 > 0$ , mas pode resultar também um  $\Delta S^0 < 0$ , principalmente quando o potencial dos íons é muito elevado.

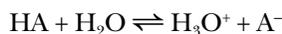
As substâncias iônicas são sempre eletrólitos fortes, pois se encontram sob forma iônica nas respectivas soluções, em todas as concentrações. É certo, contudo, que a concentrações elevadas, a proximidade dos íons é tal que não se pode excluir a possibilidade de formação de pares iônicos, que ora se desfazem ora se reconstituem sob a influência da agitação térmica das partículas, principalmente quando o potencial deles é elevado. Pares iônicos equivalem a moléculas não dissociadas, mas moléculas propriamente ditas que não existem nas soluções de eletrólitos fortes.

Percebe-se, então, que as equações (6.13) e (6.16) dão apenas um grau de dissociação *aparente* quando aplicadas aos eletrólitos fortes, porque as forças de atração interiônicas se fazem sentir, modificando tanto a condutividade elétrica como as propriedades coligativas. Se as forças fossem excluídas, o grau de dissociação seria igual à unidade em todas as concentrações.

Ao contrário do que acontece com as substâncias iônicas, as substâncias moleculares (ou covalentes) sofrem verdadeiro processo de ionização como resultado de uma reação química com o solvente.

Um solvente como a água é uma substância anfiprótica, capaz de receber prótons de um soluto mais protogênico ou de ceder prótons a um soluto mais protofílico. O solvente atua, pois, como base (próton receptor) quando o soluto tiver caráter mais ácido, e como ácido (próton doador) quando o soluto tiver caráter mais básico.

A ionização dos solutos moleculares é conseqüência, portanto, de uma *protólise*, cuja extensão é determinada pela força protogênica ou protofílica do soluto em relação ao solvente. Assim, a ionização de um ácido HA na água conduz ao equilíbrio de ionização



Quando o ácido for muito forte em relação à água, a ionização será *total* e o soluto se comporta como um eletrólito forte (HCl, HNO<sub>3</sub>, HClO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Se a força protogênica do ácido for pequena ou moderada, tem-se um verdadeiro equilíbrio de ionização, cuja constante termodinâmica será

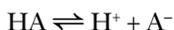
$$K = \frac{a_{H_3O^+} a_{A^-}}{a_{HA} a_{H_2O}} \quad (6.22)$$

A atividade da água líquida pura é igual à unidade e se a concentração do eletrólito for pequena em relação à da água (a concentração da água pura é 55,5 mol.dm<sup>-3</sup>), pode-se admitir, sem grande erro, que a atividade da água na solução permanece inalterável, de sorte que a constante (6.22) se reduz a

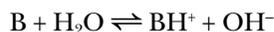
$$K = \frac{a_{H^+} a_{A^-}}{a_{HA}} \quad (6.23)$$

onde, para simplificar, o símbolo H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> foi substituído por H<sup>+</sup>.

A constante  $K_a$  é chamada constante de ionização do ácido e corresponde ao equilíbrio entre as moléculas do ácido e os íons correspondentes.



Analogamente, a ionização de uma base, *B*, na água se deve à reação



e, de maneira semelhante, a constante de ionização de uma base se reduz a

$$K_b = \frac{a_{BH^+} a_{OH^-}}{a_B} \quad (6.24)$$

## 6.8 – OS ELETRÓLITOS FORTES

Arrhenius considerava o estado molecular como o estado natural do eletrólito e a dissociação como um desvio deste estado. O fator de van't Hoff é uma medida deste desvio. Quanto mais *i* se afasta da unidade, tanto mais o eletrólito se afasta do estado molecular.

Todavia, pode-se adotar um enfoque diferente e mais lógico no estudo das soluções eletrolíticas, tomando-se como ponto de partida o eletrólito em estado de completa ionização e completa independência iônica, isto é, o eletrólito considerado como solução iônica ideal, na qual só existem íons e estes estão livres de forças eletrostáticas. Este estado iônico ideal se realiza a diluição infinita, quando a ionização é total e as distâncias entre os íons são tais que as forças de coulomb se anulam.

Para medir o desvio de um eletrólito em relação ao estado iônico ideal, Bjerrum (1907) propôs uma quantidade chamada coeficiente osmótico, definido como a razão entre o valor observado de uma propriedade osmótica e o valor que se observaria para a mesma solução em estado iônico ideal. Mas, para um eletrólito que produz *v* íons, a propriedade osmótica da solução iônica ideal será *v* vezes maior que a da solução molecular ideal de mesma concentração. Tem-se, então, para o coeficiente osmótico

$$g = \frac{\pi}{v(\pi)_0} = \frac{\Delta P}{v(\Delta P)_0} = \frac{\Delta T_e}{v(\Delta T_e)_0} = \frac{\Delta T_f}{v(\Delta T_f)_0} \quad (6.25)$$

Comparando com a equação (6.8) tem-se a relação entre o fator de van't Hoff e o coeficiente osmótico

$$g = \frac{i}{v} \quad (6.26)$$

Para um eletrólito no estado iônico ideal, tem-se

$$\pi = v(\pi)_0 \quad g = 1 \quad 1 - g = 0$$

e isto é o que acontece em qualquer eletrólito em extrema diluição, seja ele iônico ou de origem molecular. Mas, à medida que um eletrólito se afasta deste estado iônico ideal,

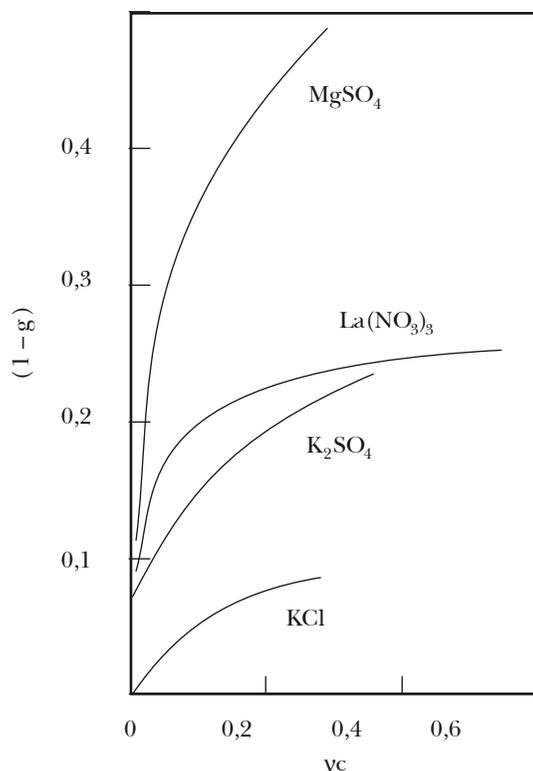
$$\pi < v(\pi)_0 \quad g < 1 \quad 1 - g > 0$$

Então, o acréscimo de  $(1 - g)$  à medida em que aumenta a concentração do eletrólito pode ser atribuído:

- a) exclusivamente a uma redução do grau de dissociação do eletrólito com formação de moléculas não dissociadas, de acordo com a Lei da Diluição, incluindo a eventual formação de pares iônicos;
- b) exclusivamente a uma redução da mobilidade iônica, por efeito das forças de coulomb, que se intensificam com a redução das distâncias interiônicas;
- c) a uma simultânea redução do grau de dissociação e da mobilidade iônica.

Medidas das propriedades osmóticas dos eletrólitos fortes mostraram que a lei de variação de  $(1 - g)$  com a concentração iônica,  $v_c$ , do eletrólito é determinada essencialmente pelo tipo de eletrólito forte segundo mostra o diagrama da Figura 6.4. Assim, as curvas correspondentes aos eletrólitos uniunivalentes coincidem com as do KCl; as dos eletrólitos unibivalente com as do  $K_2SO_4$  etc., embora a concentrações mais elevadas se notem divergências que devem ser atribuídas aos diferentes raios dos íons de mesma valência.

Conclui-se que os eletrólitos fortes se encontram completamente ionizados, mesmo a concentrações consideráveis, e que a variação das propriedades osmóticas (e de condutância) com a concentração se deve exclusivamente ao jogo das atrações iônicas.



**Figura 6.4** – Variação de  $(1 - g)$  com a concentração iônica

## 6.9 – A TEORIA DA ATRAÇÃO INTERIÔNICA

A primeira abordagem quantitativa da natureza das forças interiônicas e conseqüente interpretação das propriedades dos eletrólitos fortes é devido a Milner (1912). Mas foi só depois que Debye e Hückel (1923) apresentaram um tratamento mais acessível que a teoria da atração interiônica passou a ocupar um lugar predominante em todas as considerações sobre o comportamento cinético e termodinâmico das soluções eletrolíticas.

A idéia fundamental da teoria consiste em admitir que, devido às atrações eletrostáticas, cada íon na solução ocupa o centro de uma atmosfera iônica cuja carga líquida é igual e oposta à do íon central. Como os íons de carga oposta são atraídos e os de mesma carga são repelidos, o íon central fica aprisionado numa atmosfera de carga oposta, cuja densidade elétrica diminui do centro para a periferia.

O mesmo acontece evidentemente com qualquer íon da solução. Por isso, a distribuição dos íons na solução não é caótica, mas apresenta certa regularidade, talvez mesmo uma “estrutura”, semelhante à dos cristais iônicos, da qual se distingue pela maior dispersão e pela presença do solvente, que reduz consideravelmente as forças interiônicas. Debye e Hückel mostraram que as *propriedades do eletrólito são determinadas pela interação do íon central com a sua atmosfera iônica*. Mas, a natureza desta atmosfera é determinada, por sua vez, pelas *valências (ou cargas) dos íons na solução*,

sua concentração, temperatura e constante dielétrica do meio, e não pela natureza específica do eletrólito, pelo menos enquanto a concentração for pequena.

A concentração iônica não entra diretamente nas equações da teoria, mas sim por intermédio de uma quantidade chamada *força iônica* da solução. Esta grandeza foi introduzida por Lewis e Randall (1921), por razões de ordem empírica, tendo em vista sistematizar os dados relativos aos coeficientes de atividade de sais tanto puros como em presença de outros eletrólitos.

A força iônica é uma medida da intensidade do campo elétrico devido aos íons na solução. Ela é definida como a semi-soma dos termos que são obtidos multiplicando a molalidade de cada espécie iônica presente na solução pelo quadrado da respectiva carga.

$$I = \frac{1}{2} \sum_i m_i z_i^2 \quad (6.27)$$

Ao calcular a força iônica, deve-se usar a molalidade real de cada espécie iônica. No caso de eletrólitos fortes, como os sais, esta é dada pela molalidade do sal, mas, tratando-se de eletrólitos fracos, deve-se ter em conta o grau de ionização.

Lewis e Randall mostraram que, em soluções diluídas, o coeficiente de atividade média de um eletrólito forte é aproximadamente o mesmo em todas as soluções de determinada força iônica. Essa pode ser parcialmente devido à presença de outros sais, mas é a força iônica total que determina o coeficiente de atividade do eletrólito considerado.

Embora tivesse sido introduzido empiricamente, o conceito de força iônica tornou-se importante na teoria dos eletrólitos fortes de Debye-Hückel, como será visto.

Numa solução de um único sal,

$$I = \frac{1}{2} (m_+ z_+^2 + m_- z_-^2) \quad (6.28)$$

e se  $m$  for a molalidade do sal,

$$m_+ = \nu_+ m \quad m_- = \nu_- m$$

Por isso, somente em soluções de eletrólitos uniunivalentes a força iônica é igual à molalidade do eletrólito, como se vê nos exemplos a seguir:

$$\text{KCl} \quad I = \frac{1}{2} [m(1)^2 + m(-1)^2] = \frac{2m}{2} = m$$

$$\text{BaCl}_2 \quad I = \frac{1}{2} [m(2)^2 + 2m(-1)^2] = \frac{6m}{2} = 3m$$

$$\text{MgSO}_4 \quad I = \frac{1}{2} [m(2)^2 + m(-2)^2] = \frac{8m}{2} = 4m$$

$$\text{La}_2(\text{SO}_4)_3 \quad I = \frac{1}{2} [2m(3)^2 + 3m(-2)^2] = \frac{30m}{2} = 15m$$

Considere-se uma solução em que foram dissolvidos KCl e  $\text{K}_2\text{SO}_4$ , de modo que as molalidades resultantes são respectivamente 0,1  $m$  e 0,2  $m$ . A força iônica dessa solução será

$$I = \frac{1}{2} [0,5 \times (1)^2 + 0,1 \times (-1)^2 + 0,2 \times (-2)^2] = \frac{1,4}{2} = 0,7$$

A capacidade da teoria de Debye-Hückel em explicar o comportamento das soluções de eletrólitos fortes será apreciada em diversas oportunidades. Por ora, se assinala que, no caso de soluções diluídas de eletrólitos fortes, na temperatura de 0°C, a teoria conduz à expressão

$$1 - g = 0,375 |z_+ z_-| \sqrt{I} \quad (6.29)$$

A teoria prevê, portanto, uma variação linear de  $(1 - g)$  com a raiz quadrada da força iônica, dependendo a inclinação da reta unicamente do produto das cargas dos íons que constituem o eletrólito. O cálculo de  $(1 - g)$  segundo a equação (6.29) concorda satisfatoriamente com os valores experimentais, mas apenas na região de baixas concentrações, como era de se esperar.

## 6.10 – ATIVIDADE IÔNICA MÉDIA DE UM ELETRÓLITO

O potencial químico de um componente de uma solução qualquer é definido pela equação

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i \quad (6.30)$$

onde  $a_i$  é a atividade do componente e  $\mu_i^0$  é o potencial químico do componente no estado-padrão caracterizado por um valor unitário da atividade.

Numa solução diluída, o soluto obedece à Lei de Henry e a atividade pode ser substituída por uma variável de concentração (fração molar, molalidade, molaridade), cada variável definindo um estado-padrão próprio.

Assim, utilizando a molalidade, tem-se para o soluto

$$\mu = \mu^0 + RT \ln m \quad (6.31)$$

na qual o estado-padrão é o soluto de molalidade unitária obedecendo (hipoteticamente) à Lei de Henry.

Nas soluções mais concentradas, o soluto não obedece à Lei de Henry, de modo que a atividade é expressa pelo produto

$$a = \gamma m \quad (6.32)$$

onde  $\gamma$  é um fator empírico chamado *coeficiente de atividade*, que mede o desvio em relação ao comportamento que o soluto teria se cumprisse a Lei de Henry na concentração considerada. É claro que, numa dada temperatura, o coeficiente de atividade é função da concentração, mas se aproxima da unidade quando a concentração se aproxima de um valor nulo, isto é

$$\lim_{m \rightarrow 0} \gamma = 1 \quad \text{ou} \quad \lim_{m \rightarrow 0} a = m$$

Considere-se, agora, a solução de um eletrólito forte, completamente ionizado:



Duas espécies iônicas se encontram em solução em quantidades que não podem variar independentemente, pois a solução se mantém sempre eletricamente neutra. Os potenciais químicos respectivos são expressos por

$$\mu_+ = \mu_+^0 + RT \ln a_+ \quad \mu_- = \mu_-^0 + RT \ln a_- \quad (6.33)$$

Mas um mol do eletrólito produz  $v_+$  mols de cátions e  $v_-$  mols de ânions, ao todo  $v = v_+ + v_-$  mols de íons.

Por isso, o potencial químico do eletrólito

$$\mu = \mu^0 + RT \ln a \quad (6.34)$$

deve ser igual à soma das contribuições dos íons constituintes, isto é,

$$\mu = \nu_+ \mu_+ + \nu_- \mu_- = (\nu_+ \mu_+^0 + \nu_- \mu_-^0) + (\nu_+ RT \ln a_+ + \nu_- RT \ln a_-) \quad (6.35)$$

Todavia, não é possível determinar isoladamente o potencial químico de uma espécie iônica, porque não há como obter soluções separadas de cátions e ânions. Por isso, define-se um potencial químico iônico médio e uma atividade iônica média tais que, ao invés da soma anteriormente escrita, tem-se, para o potencial químico do eletrólito,

$$\mu = \nu \mu_{\pm} = \nu \mu_{\pm}^0 + \nu RT \ln a_{\pm} \quad (6.36)$$

onde

$$\mu_{\pm} = \mu_{\pm}^0 + RT \ln a_{\pm} \quad (6.37)$$

é o potencial químico iônico médio.

Portanto, em vez de

$$\mu = \mu^0 + RT \ln a$$

pode-se escrever para o potencial químico do eletrólito

$$\mu = \mu^0 + \nu RT \ln a_{\pm} \quad (6.38)$$

de modo que a atividade do eletrólito e a atividade iônica média guardam a relação

$$a = a_{\pm}^{\nu} \quad a_{\pm} = a^{1/\nu} \quad (6.39)$$

Por outro lado, comparando a equação (6.38) com a (6.35), tem-se a relação entre a atividade iônica média e as atividades dos íons constituintes:

$$\begin{aligned} \nu RT \ln a_{\pm} &= \nu_+ RT \ln a_+ + \nu_- RT \ln a_- \\ a_{\pm}^{\nu} &= a_+^{\nu_+} a_-^{\nu_-} \\ a_{\pm} &= (a_+^{\nu_+} a_-^{\nu_-})^{1/\nu} \end{aligned} \quad (6.40)$$

Portanto, a atividade iônica média de um eletrólito é a *média geométrica* das atividades dos íons constituintes. Entre as atividades iônicas e as respectivas molalidades, têm-se as relações:

$$\begin{aligned} a_+ &= \gamma_+ m_+ & a_- &= \gamma_- m_- \\ \gamma_+ &= \frac{a_+}{m_+} & \gamma_- &= \frac{a_-}{m_-} \end{aligned}$$

Por isso, para a atividade iônica média tem-se, segundo a equação (6.40),

$$a_{\pm} = (\gamma_+^{\nu_+} \gamma_-^{\nu_-} m_+^{\nu_+} m_-^{\nu_-})^{1/\nu} \quad (6.41)$$

Esta expressão pode ser escrita sob a forma

$$\begin{aligned} a_{\pm} &= (\gamma_{\pm}^{\nu} m_{\pm}^{\nu})^{1/\nu} \\ a_{\pm} &= \gamma_{\pm} m_{\pm} \end{aligned} \quad (6.42)$$

onde  $\gamma_{\pm}$  é o coeficiente de atividade iônica média e  $m_{\pm}$  é a molalidade iônica média do eletrólito, definidos pelas equações

$$\gamma_{\pm} = (\gamma_+^{v_+} \gamma_-^{v_-})^{1/v} \quad (6.43)$$

$$m_{\pm} = (m_+^{v_+} m_-^{v_-})^{1/v} \quad (6.44)$$

Note-se que

$$m_+ = v_+ m \quad m_- = v_- m$$

de sorte que

$$m_{\pm} = m (v_+^{v_+} v_-^{v_-})^{1/v} \quad (6.45)$$

Assim, a molalidade iônica média de uma solução 0,5 m de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  será

$$m_{\pm} = 0,5 \times [(2)^2 \times (1)^1]^{1/3} = 0,794$$

Como foi observado inicialmente, cada variável de concentração define uma forma própria de atividade e de coeficiente de atividade, isto é,

$$a_x = \gamma_x x \quad a_m = \gamma_m m \quad a_c = \gamma_c c$$

Tendo em vista as relações entre fração molar, molalidade e molaridade, demonstra-se que os três coeficientes de atividade iônica média de um eletrólito forte estão relacionados da seguinte forma, quando o eletrólito está completamente ionizado:

$$\gamma_x = \gamma_m \left(1 + 0,001 v m \bar{M}_1\right) = \gamma_c \frac{\rho + 0,001 v c \bar{M}_1 - 0,001 c \bar{M}_2}{\rho_0}$$

ou

$$\gamma_m = \gamma_c \frac{\rho - 0,001 c \bar{M}_2}{\rho_0} \quad (6.46)$$

onde  $\bar{M}_1$  e  $\bar{M}_2$  são as massas molares do solvente e do soluto, respectivamente.

A diluição infinita, como se vê, os três coeficientes  $\gamma_x$ ,  $\gamma_m$ ,  $\gamma_c$  são iguais entre si e iguais à unidade e, em soluções diluídas, não diferem apreciavelmente entre si.

## 6.11 – DETERMINAÇÃO EXPERIMENTAL DOS COEFICIENTES DE ATIVIDADE IÔNICA MÉDIA DE ELETRÓLITOS

Determinado o coeficiente de atividade iônica média de um eletrólito, fica conhecida a atividade iônica média correspondente a uma dada molalidade,  $m$ , do eletrólito.

Diversos métodos têm sido empregados na determinação experimental do coeficiente de atividade. Alguns se baseiam na medida de uma propriedade coligativa da solução, enquanto outros dependem da medida da solubilidade de sais ou da força eletromotriz de células galvânicas.

Aqui se descreve apenas o método da depressão do ponto de congelamento. Quando esta questão foi discutida, no Capítulo 5, se viu que numa solução diluída de soluto não-eletrolítico se tem:

$$\left(\frac{\partial \ln x_1}{\partial T}\right)_P = \frac{\Delta \bar{H}_f}{RT^2} \quad (5.20)$$

Tratando-se contudo de uma solução real qualquer, a fração molar do solvente,  $x_1$ , deve ser substituída pela respectiva atividade,  $a_1$ , de modo que

$$\left(\frac{\partial \ln a_1}{\partial T}\right)_P = \frac{\Delta \bar{H}_f}{RT^2} \quad (6.47)$$

ou

$$d \ln a_1 = \frac{\Delta \bar{H}_f}{RT^2} dT \quad (6.48)$$

Para obter a atividade do soluto, faz-se uso da equação de Gibbs-Duhem, segundo a qual

$$n_1 d\mu_1 = n_2 d\mu_2$$

Mas, como  $\mu = \mu^0 + RT \ln a$ , tem-se por diferenciação, a temperatura constante,

$$n_1 d \ln a_1 = n_2 d \ln a_2$$

Agora, para passar do número de mols para a molalidade, considere-se 1 kg de solvente no qual foram dissolvidos  $m$  mols de soluto. Nesse caso,  $n_2 = m$  e  $n_1 = 1/\bar{M}$  (sendo a massa molar do solvente expressa em  $\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ ). A equação torna-se, então,

$$\frac{d \ln a_1}{\bar{M}_1} = -m d \ln a_2 \quad (6.49)$$

Mas se o soluto for um eletrólito forte, a atividade do eletrólito e a atividade iônica média estão relacionadas pela equação (6.39)

$$a_2 = a_{\pm}^{\nu}$$

de modo que  $d \ln a_2 = \nu d \ln a_{\pm}$ . Substituindo na equação (6.49) e resolvendo para  $d \ln a_{\pm}$ , obtém-se

$$d \ln a_{\pm} = -\frac{d \ln a_1}{\bar{M}_1 m \nu} \quad (6.51)$$

Substituindo  $d \ln a_1$  pelo seu equivalente dado pela equação (6.48), tem-se

$$d \ln a_{\pm} = -\frac{\Delta \bar{H}_f}{\bar{M}_1 m \nu RT^2} dT$$

Tratando-se apenas de soluções diluídas, pode-se substituir  $T$  por  $T_0$  que é a temperatura de congelação do solvente puro. Além disso, a equação anterior se simplifica, introduzindo a constante crioscópica (5.26), que é dada por

$$K_f = \frac{\bar{M}_1 RT_0^2}{\Delta \bar{H}_f}$$

Isso leva a

$$d \ln a_{\pm} = -\frac{1}{K_f m \nu} dT \quad (6.51)$$

Esta relação pode ser expressa em função da depressão do ponto de congelação  $\Delta T = T_0 - T$ , notando-se que  $dT = -d(\Delta T)$ . Então,

$$d \ln a_{\pm} = \frac{1}{K_f m \nu} d(\Delta T) \quad (6.52)$$

Agora, para obter o coeficiente de atividade iônica média a uma dada molalidade, é preciso lembrar que

$$a_{\pm} = \gamma_{\pm} m_{\pm} \quad m_{\pm} = m \left( \nu_{+}^{\nu_{+}} \nu_{-}^{\nu_{-}} \right)^{1/\nu}$$

de modo que

$$d \ln a_{\pm} = d \ln \gamma_{\pm} + d \ln m \quad (6.53)$$

onde  $m$  é a molalidade do eletrólito.

Combinando a equação (6.53) com a (6.52), obtém-se

$$d \ln \gamma_{\pm} = \frac{1}{K_f m \nu} d(\Delta T) - d \ln m \quad (6.54)$$

Em princípio, se  $\Delta T$  for dado em função de  $m$ , a equação pode ser integrada. Mas, por razões de ordem matemática, é preferível introduzir uma nova variável antes de integrar. Para isso, deve-se lembrar que se a solução iônica fosse ideal

$$g = \frac{\Delta T}{K_f m \nu} = 1 \quad (6.55)$$

e o desvio em relação à idealidade poderia ser expresso por  $(1 - g)$  ou em termos de uma variável  $j$ , definida por

$$j = 1 - \frac{\Delta T}{K_f m \nu} \quad (6.56)$$

Desta equação se tira

$$\Delta T = K_f m \nu (1 - j)$$

que pode ser diferenciada, sendo  $m$  e  $j$  variáveis:

$$d(\Delta T) = K_f \nu [(1 - j) dm - mdj]$$

Esta é a expressão de  $d(\Delta T)$  é introduzida em (6.54), obtendo-se

$$\begin{aligned} d \ln \gamma_{\pm} &= (1 - j) \frac{dm}{m} - dj - d \ln m \\ d \ln \gamma_{\pm} &= -\frac{j}{m} dm - dj \end{aligned} \quad (6.57)$$

Esta equação é agora integrada, tomando-se como limite inferior a solução, a diluição infinita, para a qual

$$\begin{aligned} m \rightarrow 0 \quad \gamma_{\pm} \rightarrow 1 \quad j \rightarrow 0 \\ \int_1^{\gamma_{\pm}} d \ln \gamma_{\pm} = -\int_0^m \frac{j}{m} dm - \int_0^j dj \end{aligned} \quad (6.58)$$

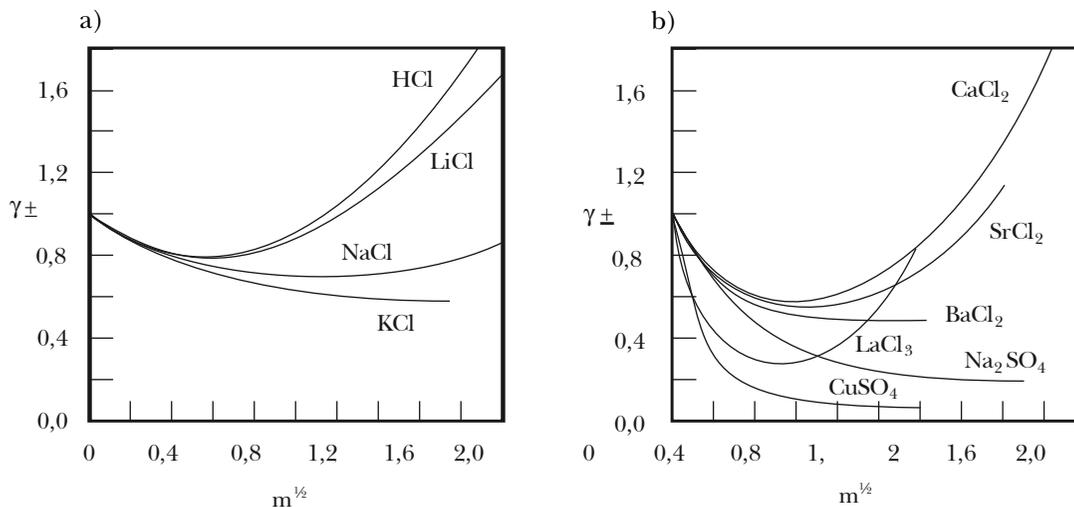
$$\ln \gamma_{\pm} = -\int_0^m \frac{j}{m} dm - j \quad (6.59)$$

A integral restante deve ser avaliada graficamente, determinando  $\Delta T$  para uma série de valores de  $m$ , prolongados até um valor tão baixo de  $m$  quanto seja experimentalmente realizável; calculando o valor de  $j$  para cada  $\Delta T$  e  $m$  pela equação (6.56); plotando  $j/m$  versus  $m$ ; extrapolando a curva até  $m = 0$  e determinando a área debaixo da curva desde  $m = 0$  até o valor de  $m$  desejado.

A Tabela 6.4 dá os coeficientes de atividade iônica média de eletrólitos representativos de diferentes valências, a diferentes concentrações. A representação gráfica da variação de  $\gamma_{\pm}$  com a raiz quadrada da molalidade é dada pelos diagramas (a) e (b) da Figura 6.5. Vê-se que, a diluição infinita,  $\gamma_{\pm} = 1$  para todos os eletrólitos, decrescendo com a concentração, passando por um mínimo e se elevando depois, podendo mesmo ultrapassar a unidade a concentrações mais elevadas se a solubilidade do eletrólito permitir. Outra característica importante destas curvas é que sua inclinação inicial depende apenas do tipo de valência do eletrólito, sendo tanto mais acentuada quanto maior for a carga dos íons constituintes. Só a concentrações maiores torna-se visível a influência da natureza química dos íons de mesma valência como mostra o diagrama (a) da Figura 6.5.

TABELA 6.4 – COEFICIENTES DE ATIVIDADE IÔNICA MÉDIA DE ELETRÓLITOS REPRESENTATIVOS (25°C)

| Molalidade                        | 0,00  | 0,01  | 0,05  | 0,10  | 0,30  | 0,50  | 1,00  | 1,50  | 2,00  | 3,00  | 5,00  | 16,00 |
|-----------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| HCl                               | 1,000 | 0,904 | 0,830 | 0,796 | 0,756 | 0,757 | 0,810 | 0,903 | 1,019 | 1,320 | 2,38  | 42,4  |
| HI                                | 1,000 | 0,908 | 0,845 | 0,818 | 0,811 | 0,839 | 0,963 | 1,136 | 1,356 | 2,015 | —     | —     |
| LiCl                              | 1,000 | 0,904 | 0,828 | 0,790 | 0,744 | 0,739 | 0,774 | 0,838 | 0,921 | 1,156 | 202   | 37,9  |
| NaOH                              | 1,000 | 0,901 | 0,816 | 0,766 | 0,708 | 0,690 | 0,678 | 0,689 | 0,709 | 0,784 | 1,077 | 11,58 |
| NaCl                              | 1,000 | 0,902 | 0,819 | 0,774 | 0,710 | 0,681 | 0,657 | 0,656 | 0,668 | 0,714 | 0,874 | —     |
| NaBr                              | 1,000 | 0,903 | 0,823 | 0,782 | 0,719 | 0,697 | 0,687 | 0,702 | 0,731 | 0,812 | —     | —     |
| NaI                               | 1,000 | 0,904 | 0,826 | 0,787 | 0,735 | 0,723 | 0,736 | 0,771 | 0,820 | 0,963 | —     | —     |
| KCl                               | 1,000 | 0,899 | 0,815 | 0,764 | 0,683 | 0,644 | 0,604 | 0,583 | 0,573 | 0,569 | —     | —     |
| RbCl                              | 1,000 | 0,901 | 0,813 | 0,764 | 0,675 | 0,634 | 0,583 | 0,559 | 0,546 | 0,536 | 0,546 | —     |
| CsCl                              | 1,000 | 0,900 | 0,809 | 0,756 | 0,656 | 0,606 | 0,544 | 0,513 | 0,495 | 0,478 | 0,474 | —     |
| NaNO <sub>3</sub>                 | 1,000 | 0,901 | 0,812 | 0,762 | 0,666 | 0,617 | 0,548 | 0,507 | 0,478 | 0,437 | 0,386 | —     |
| AgNO <sub>3</sub>                 | 1,000 | 0,897 | 0,798 | 0,734 | 0,606 | 0,536 | 0,429 | 0,362 | 0,316 | 0,252 | 0,181 | —     |
| CaCl <sub>2</sub>                 | 1,000 | 0,731 | 0,582 | 0,520 | 0,455 | 0,448 | 0,500 | 0,616 | 0,792 | 1,483 | 5,89  | —     |
| SrCl <sub>2</sub>                 | 1,000 | 0,729 | 0,571 | 0,512 | 0,442 | 0,430 | 0,461 | 0,547 | 0,670 | 1,126 | —     | —     |
| BaCl <sub>2</sub>                 | 1,000 | 0,723 | 0,554 | 0,500 | 0,419 | 0,397 | 0,395 | 0,426 | —     | —     | —     | —     |
| CuCl <sub>2</sub>                 | 1,000 | 0,728 | 0,576 | 0,508 | 0,429 | 0,411 | 0,417 | 0,439 | 0,466 | 0,520 | 0,621 | —     |
| FeCl <sub>2</sub>                 | 1,000 | 0,730 | 0,579 | 0,518 | 0,454 | 0,450 | 0,506 | 0,623 | 0,794 | —     | —     | —     |
| ZnCl <sub>2</sub>                 | 1,000 | 0,731 | 0,579 | 0,515 | 0,432 | 0,394 | 0,339 | 0,304 | 0,289 | 0,287 | 0,354 | 2,18  |
| H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>    | 1,000 | 0,544 | 0,340 | 0,266 | 0,183 | 0,156 | 0,132 | 0,126 | 0,128 | 0,142 | 0,208 | 1,30  |
| Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>   | 1,000 | 0,712 | 0,529 | 0,445 | 0,320 | 0,266 | 0,201 | 0,170 | 0,152 | 0,137 | —     | —     |
| CuSO <sub>4</sub>                 | 1,000 | 0,407 | 0,206 | 0,150 | 0,083 | 0,062 | 0,043 | 0,036 | —     | —     | —     | —     |
| ZnSO <sub>4</sub>                 | 1,000 | 0,421 | 0,216 | 0,155 | 0,083 | 0,063 | 0,043 | 0,037 | 0,035 | 0,041 | —     | —     |
| LaCl <sub>3</sub>                 | 1,000 | 0,560 | 0,388 | 0,320 | 0,263 | 0,266 | 0,342 | 0,513 | 0,825 | —     | —     | —     |
| Th(NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> | 1,000 | —     | —     | 0,279 | 0,203 | 0,189 | 0,207 | 0,257 | 0,326 | 0,486 | 0,791 | —     |



**Figura 6.5** – Curvas de variação de  $\gamma_{\pm}$  de alguns eletrólitos com  $\sqrt{m}$  (25 °C):  
 (a) eletrólitos 1–1; (b) eletrólitos 2–1, 1–2 etc.

## 6.12 – A TEORIA DE DEBYE-HÜCKEL E O COEFICIENTE DE ATIVIDADE IÔNICA

O coeficiente de atividade é uma grandeza termodinâmica, de caráter empírico. Interpretações microfísicas de grandezas termodinâmicas pertencem ao campo da Mecânica Estatística, como foi indicado brevemente quando se tratou da capacidade térmica e da entropia. Todavia, isso não impede que se mostre como a teoria de Debye-Hückel explica a origem do coeficiente de atividade iônica, permitindo mesmo o seu cálculo em soluções diluídas, sem qualquer recurso a medidas experimentais.

O potencial químico de uma espécie iônica é dado por

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i \quad (6.60)$$

e como a atividade pode ser substituída pelo produto da molalidade pelo coeficiente de atividade iônica,

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln m_i + RT \ln \gamma_i \quad (6.61)$$

Por outro lado, se numa solução diluída os íons perdessem a carga e se tornassem partículas neutras, o soluto assim obtido obedeceria à Lei de Henry e o potencial químico correspondente seria

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln m_i \quad (6.62)$$

Comparando as duas últimas equações, vê-se que a quantidade  $RT \ln \gamma_i$  é a parcela do potencial químico de um soluto iônico que tem a sua origem nas interações elétricas de  $N$  íons. Representando esta parcela por  $\mu_i$  (elétrico) tem-se

$$\mu_i \text{ (elétrico)} = RT \ln \gamma_i \quad (6.63)$$

As forças de coulomb que atuam entre os íons são forças de longo alcance e são responsáveis pelo comportamento das soluções eletrolíticas, tanto no que diz respeito à mobilidade iônica (seção 13.16), como no que se refere à atividade iônica. Esta última relação foi estabelecida por Debye e Hückel, combinando a Lei de Poisson (da eletrostática) com a Lei da Distribuição de Boltzmann.

Sob a ação simultânea das forças ordenadoras de natureza eletrostática e do movimento térmico desordenado, distribuem-se os íons numa solução de tal forma que, ao atingir-se o equilíbrio ter-

modinâmico, cada íon de carga  $+ze$  (ou  $-ze$ ) ocupa o centro de uma atmosfera iônica, de natureza estatística, cuja carga excedente é  $-ze$  (ou  $+ze$ ). É obvio que a concentração dos contra-íons na vizinhança do íon central é maior que a concentração dos isoíons. Mas, enquanto a primeira diminui do centro para a periferia, a segunda aumenta na mesma direção até que a uma certa distância se restabelece a eletroneutralidade da solução, e

$$n_+z_+e + n_-z_-e = 0 \quad (6.64)$$

onde  $n_+$  e  $n_-$  representam as concentrações iônicas de cada espécie (número de íons por unidade de volume).

A densidade de carga elétrica excedente distribuída na atmosfera iônica é máxima nas proximidades do íon central e diminui do centro para a periferia, o mesmo se verificando para o potencial que lhe corresponde. Num dado ponto da atmosfera iônica a densidade de carga excedente será

$$\rho = n_+z_+e + n_-z_-e = \sum_i n_i z_i e \quad (6.65)$$

Suponha-se que o íon central está na origem de um sistema de coordenadas. O potencial  $\psi$  num ponto situado a uma distância  $r$  do íon central está relacionado com a densidade de carga  $\rho$  neste ponto pela equação de Poisson

$$\nabla^2 \psi = -\frac{\rho}{\epsilon} \quad (6.66)$$

onde  $\nabla^2$  é o operador Laplaciano e  $\epsilon$  é a permissividade do solvente, considerado como um meio contínuo no qual os íons estão imersos.

Escrevendo o operador Laplaciano em coordenadas esféricas e considerando apenas a porção radial, uma vez que a distribuição de carga em torno do íon central tem simetria esférica fazendo com que  $\psi$  e  $\rho$  não possuam dependência angular, reduzimos a equação de Poisson a

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{d\psi}{dr} \right) = -\frac{\rho}{\epsilon} \quad (6.67)$$

Para integrar esta equação é necessário encontrar uma outra relação entre  $\psi$  e  $\rho$ , o que foi conseguido por Debye e Hückel a partir da Lei da Distribuição de Boltzmann.

A energia potencial de um íon de carga  $|z_i e|$  situado num ponto da atmosfera iônica em que o potencial é  $\psi$ , é igual a  $|z_i e| \psi$ . A Lei da Distribuição de Boltzmann nos diz que o número de íons,  $n_i$ , com energia igual a  $\epsilon_i$  é dado por

$$n_i = n_i^0 \exp(-\epsilon_i/kT)$$

onde  $n_i^0$  corresponde ao número de íons com energia igual a zero. Aplicando a Lei de Boltzmann para  $\epsilon_i = z_i e \psi$ , obtém-se o número de íons com energia potencial igual a este valor como sendo

$$n_i = n_i^0 \exp(-|z_i e| \psi/kT) \quad (6.68)$$

Introduzindo a equação (6.68) na (6.65), resulta

$$\rho = \sum_i n_i^0 z_i e \exp\left(-\frac{|z_i e| \psi}{kT}\right) \quad (6.69)$$

A forma exponencial desta equação oferece dificuldades para a resolução da equação diferencial (6.67). A situação se simplifica supondo que a energia potencial interiônica é muito menor que a energia térmica ( $|z_i e| \psi \ll kT$ ), o que equivale a admitir que os íons estão muito afastados uns dos outros ou que a solução é muito diluída. Nessas circunstâncias, o desenvolvimento em série da exponencial na equação (6.69) pode ser truncado no segundo termo, resultando

$$\rho = \sum_i n_i^0 z_i e \left( 1 - \frac{|z_i e| \Psi}{kT} + \dots \right) \quad (6.70)$$

$$\rho = e \sum_i n_i^0 z_i - \frac{e^2 \Psi}{kT} \sum_i n_i^0 z_i^2 \quad (6.71)$$

Como  $n_i^0$  é a concentração iônica na região em que  $\psi = 0$ , a eletroneutralidade da solução nesta região exige que  $n_+^0 z_+ + n_-^0 z_- = 0$ , ou  $\sum_i n_i^0 z_i = 0$ . A equação (6.71) se reduz a

$$\rho = -\frac{e^2 \Psi}{kT} \sum_i n_i^0 z_i^2 \quad (6.72)$$

A quantidade  $\sum_i n_i^0 z_i^2$  pode ser facilmente relacionada à força iônica da solução eletrolítica.

O número de íons por litro de solução é dado por

$$n_i^0 = c_i \bar{N} \quad (6.73)$$

Por outro lado, em soluções muito diluídas,  $c_i = m_i \rho_0$ , onde  $m_i$  é a molalidade do soluto e  $\rho_0$  é a densidade do solvente. Então

$$\sum_i n_i^0 z_i^2 = 2 \rho_0 \bar{N} \frac{1}{2} \sum_i m_i z_i^2 \quad (6.74)$$

Substituindo esta quantidade em (6.72), e considerando que a força iônica é definida por

$$I = \frac{1}{2} \sum_i m_i z_i^2 \quad (6.27)$$

obtém-se

$$\rho = -\frac{e^2 \Psi}{kT} 2 \bar{N} \rho_0 I \quad (6.75)$$

Este valor da densidade de carga pode ser agora introduzido na equação de Poisson (6.67) para dar

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{d\Psi}{dr} \right) = \frac{2 e^2 \bar{N} \rho_0 I}{\epsilon kT} \Psi \quad (6.76)$$

Substituindo as diversas quantidades, à direita, por um único parâmetro definido por

$$\kappa^2 = \frac{2 e^2 \bar{N} \rho_0 I}{\epsilon kT} \quad (6.77)$$

a equação (6.76) torna-se

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{d\Psi}{dr} \right) = \kappa^2 \Psi \quad (6.78)$$

que é a equação de Poisson-Boltzmann.

Fazendo  $\psi = \mu/r$  na equação (6.78), resulta

$$\frac{d^2 \mu}{dr^2} = \kappa^2 \mu \quad (6.79)$$

a equação diferencial cuja solução é

$$\mu = A e^{-\kappa r} + B e^{\kappa r} \quad (6.80)$$

ou

$$\Psi = A \frac{e^{-\kappa r}}{r} + B \frac{e^{\kappa r}}{r} \quad (6.81)$$

sendo  $A$  e  $B$  coeficientes a serem determinados pelas condições de contorno do problema.

Quando  $r \rightarrow \infty$ , a segunda parcela da direita na equação (6.78) tende ao infinito.<sup>5</sup> Como o potencial deve permanecer finito, esta segunda parcela não pode fazer parte da solução física, portanto,  $B = 0$ . Permanece, pois,

$$\Psi = A \frac{e^{-\kappa r}}{r} \quad (6.82)$$

Em soluções diluídas,  $\kappa$  tem um valor pequeno e a exponencial pode ser expandida em série usando-se apenas os dois primeiros termos<sup>6</sup>

$$\Psi = A \left( \frac{1 - \kappa r}{r} \right) = \frac{A}{r} + A \kappa \quad (6.83)$$

Se a força iônica for igual a zero,  $\kappa = 0$  e o potencial num ponto a uma distância  $r$  do íon central será simplesmente o potencial devido a este íon, ou seja,  $|z_i e| / 4\pi\epsilon r$ , o que substituído na equação (6.83) resulta

$$\frac{|z_i e|}{4\pi\epsilon r} = \frac{A}{r} \quad (6.84)$$

de onde se tira  $A = |z_i e| / 4\pi\epsilon$ , e a equação (6.83) pode então ser escrita

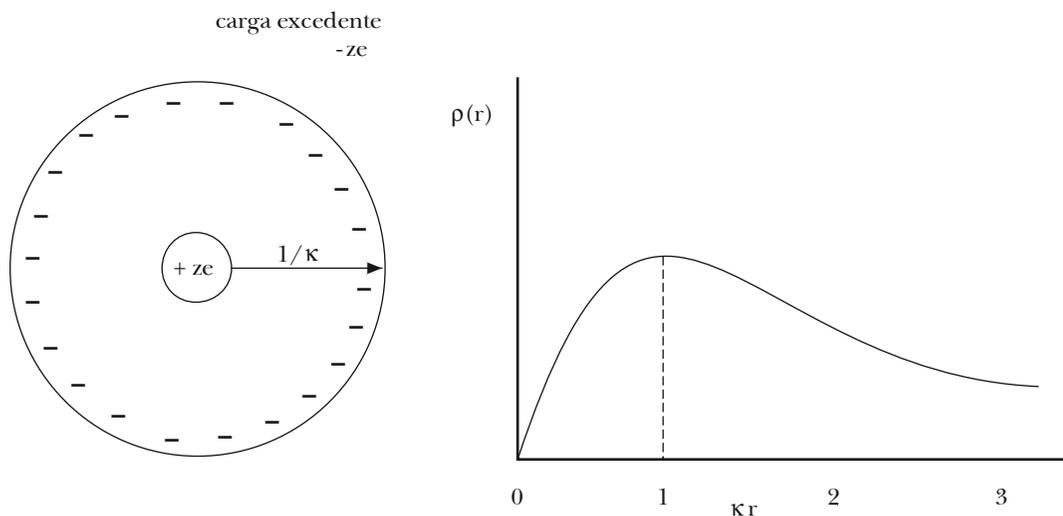
$$\Psi = \frac{|z_i e|}{4\pi\epsilon r} - \frac{|z_i e| \kappa}{4\pi\epsilon} \quad (6.85)$$

O primeiro termo é simplesmente o potencial devido ao íon central na ausência dos outros íons, enquanto o segundo é o potencial devido aos íons que formam a atmosfera iônica em torno do íon central. Pode-se também dizer que o segundo termo é o potencial que seria gerado por um único íon de carga  $-|z_i e|$  oposta à do íon central e situado a uma distância  $1/\kappa$  deste último.

A quantidade  $1/\kappa$  tem a dimensão de um comprimento e é conhecida como *comprimento de Debye*. Como o potencial é gerado por toda a atmosfera iônica, e não por um único íon, a quantidade  $1/\kappa$  é denominada também de *espessura* ou *raio efetivo* da atmosfera iônica, imaginando-se a carga  $-|z_i e|$  situada numa camada esférica de raio  $1/\kappa$ , como ilustra a Figura 6.6.

<sup>5</sup> Pode ser verificado aplicando a regra de L'Hôpital.

<sup>6</sup> Lembrar que  $e^x = 1 + x + \frac{x^2}{2!} + \frac{x^3}{3!} + \dots$



**Figura 6.6** – O raio efetivo da atmosfera iônica e a distribuição de carga

Note-se que  $\kappa$  é proporcional à raiz quadrada da força iônica e, portanto, à raiz quadrada da molalidade. Por isso, aumentando a concentração iônica,  $1/\kappa$  diminui e a atmosfera iônica se contrai em torno do íon central.

Finalmente, têm-se agora condições de calcular a quantidade

$$\mu_i \text{ (elétrico)} = RT \ln \gamma_i \quad (6.63)$$

que mede o desvio entre o potencial químico de um soluto iônico e o potencial químico de um soluto não-iônico, em solução diluída.

Admita-se que um íon da espécie  $i$  foi privado de sua carga  $Q = |z_i e|$ , mantendo-se intacta a carga dos íons que constituem a sua atmosfera iônica. Qual será o trabalho necessário para recarregá-lo? Seja  $a$  a menor distância de aproximação entre dois íons e  $\psi_a$  o potencial gerado pela atmosfera iônica a uma distância  $a$  do íon central. Este potencial é dado pelo segundo termo da equação (6.85) e o trabalho necessário para carregar o íon central será, pois,

$$w_i = \int_0^Q \psi_a dQ \quad (6.86)$$

$$w_i = - \int_0^Q \frac{Q\kappa}{4\pi\epsilon} dQ = - \frac{Q^2\kappa}{8\pi\epsilon}$$

$$w_i = - \frac{(z_i e)^2 \kappa}{8\pi\epsilon} \quad (6.87)$$

Para obter o trabalho necessário para carregar um mol de íons da espécie  $i$  multiplica-se a equação (6.87) pelo número de Avogadro. Como o processo é isotérmico e isobárico, o trabalho será igual ao acréscimo de energia de Gibbs por mol de íons

$$\mu_i \text{ (elétrico)} = RT \ln \gamma_i = - \frac{\bar{N}(z_i e)^2 \kappa}{8\pi\epsilon} \quad (6.88)$$

A equação (6.88) vale para qualquer espécie iônica  $i$  de carga positiva ou negativa. Introduzindo agora o valor de  $\kappa$  dado pela equação (6.77) e passando aos logaritmos decimais

$$\log \gamma_i = - \left[ \frac{F^3}{4\pi\bar{N} \ln 10} \left( \frac{\rho_0}{2\varepsilon^3 R^3 T^3} \right)^{1/2} \right] z_i^2 \sqrt{I} \quad (6.89)$$

onde  $F = \bar{N} e$  é o faraday, ou seja, a carga correspondente a um mol de elétrons.

A quantidade entre colchetes é formada por constantes universais e pelas propriedades  $\varepsilon = D\varepsilon$  e  $\rho_0$  do solvente na temperatura  $T$ . Portanto, para um dado solvente, numa dada temperatura, esta quantidade é uma constante  $A$ , o que permite escrever

$$\log \gamma_i = -A z_i^2 \sqrt{I} \quad (6.90)$$

Assim, para a água a 25 °C,  $D = 78,54$ ,  $\rho_0 = 997 \text{ kg.m}^{-3}$ ,  $T = 298,15 \text{ K}$ ,  $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}\text{mol}^{-1}$ ,  $F = 96485 \text{ C}$ ,  $\varepsilon_0 = 8,854 \times 10^{-12} \text{ J}^{-1}\text{C}^2\text{m}^{-1}$ , o que dá  $A = 0,509$ .

No entanto, não há método experimental que permita determinar o coeficiente de atividade de uma única espécie iônica. Todos os métodos conhecidos dão o valor médio para os dois íons do eletrólito e, para verificar os resultados da teoria, deve-se deduzir a partir da equação (6.90) uma expressão para o coeficiente de atividade iônica média.

Recordando que

$$\gamma_{\pm} = \left( \gamma_+^{v_+} \gamma_-^{v_-} \right)^{1/v} \quad (6.43)$$

$$v \log \gamma_{\pm} = v_+ \log \gamma_+ + v_- \log \gamma_- \quad (6.91)$$

Substituindo  $\log \gamma_+$  e  $\log \gamma_-$  pelos respectivos valores dados por (6.90), vem

$$v \log \gamma_{\pm} = -A \sqrt{I} (v_+ z_+^2 + v_- z_-^2) \quad (6.92)$$

Por outro lado,

$$v_+ z_+ = |v_- z_-|$$

$$\text{(multiplicando por } z_+ \text{): } v_+ z_+^2 = v_- |z_- z_+|$$

$$\text{(multiplicando por } z_- \text{): } v_- z_-^2 = v_+ |z_+ z_-|$$

$$\frac{v_+ z_+^2 + v_- z_-^2}{v_+ z_+^2 + v_- z_-^2} = |z_+ z_-| (v_+ + v_-) = |z_+ z_-| v$$

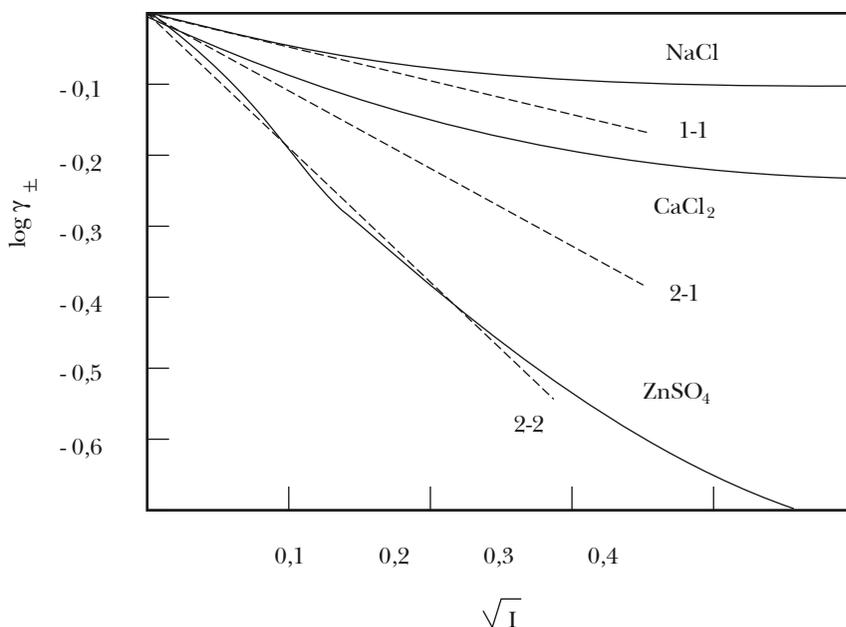
Este resultado é introduzido em (6.92) para obter

$$\log \gamma_{\pm} = -A |z_+ z_-| \sqrt{I} \quad (6.93)$$

no caso de soluções aquosas, a 25 °C, a equação (6.93) pode ser escrita

$$\log \gamma_{\pm} = -0,509 |z_+ z_-| \sqrt{I} \quad (6.94)$$

A equação (6.93) é conhecida como *Lei Limite de Debye-Hückel* porque, devido às aproximações e hipóteses feitas no curso de sua dedução, ela só é válida para soluções muito diluídas.



**Figura 6.7** – Verificação da Lei Limite de Debye-Hückel

A Lei Limite permite fazer as seguintes previsões quanto à atividade dos eletrólitos fortes, a grandes diluições:

- o logaritmo do coeficiente de atividade iônica média de um eletrólito deve ser uma função linear da raiz quadrada da força iônica da solução, sendo o coeficiente angular da reta proporcional ao produto  $|z_+z_-|$  das cargas dos íons que constituem o eletrólito, mas independente da natureza química destes mesmos íons;
- o logaritmo de  $\gamma_{\pm}$  é uma quantidade negativa, significando que  $\gamma_{\pm}$  é inferior à unidade, valor limite do qual se aproxima quando  $m \rightarrow 0$ ;
- o coeficiente  $\gamma_{\pm}$  refere-se a um particular eletrólito cujos íons possuem as cargas  $z_+$  e  $z_-$ , mas depende, entretanto, da força iônica  $I$  da solução que contém termos referentes a todas as espécies iônicas eventualmente presentes na solução.

O confronto entre essas previsões da teoria e os dados experimentais é apresentado no diagrama da Figura 6.7, onde as linhas tracejadas foram traçadas de acordo com a Lei Limite, enquanto as linhas cheias correspondem às medidas feitas. A concordância é excelente, como se vê, pelo menos na região de concentrações inferiores a  $0,01\ m$  para a qual a teoria é válida. Quanto à previsão feita no item (c), ela corresponde à verificação empírica feita por Lewis e Randall já referida na seção 6.9.

### Exemplo 6.1

Calcular o coeficiente de atividade iônica média:

- eletrólito 1-1 (NaCl, HCl etc.) numa molalidade  $0,01$

Nesse caso,  $|z_+z_-| = 1$ ;  $I = m = 0,01$

$$\log \gamma_{\pm} = -0,509 \times 1 \times \sqrt{0,01} = -0,0509$$

$$\gamma_{\pm} = 0,889 \text{ (valor experimental: 0,90);}$$

b) eletrólito 1-2 ou 2-1 ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{CaCl}_2$  etc.) numa molalidade 0,001

Nesse caso,  $|z_+z_-| = 2$ ;  $I = 3m = 0,003$

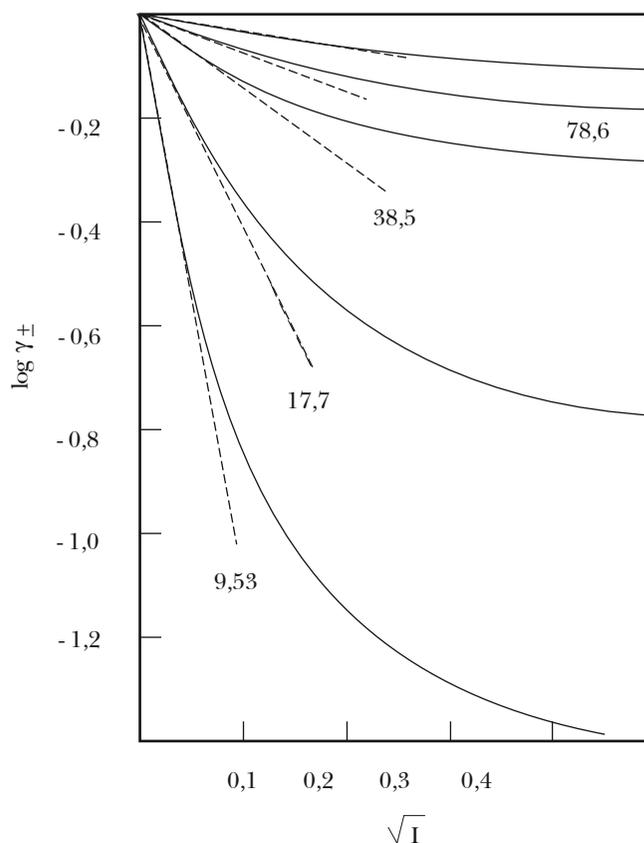
$$\log \gamma_{\pm} = -0,509 \times 2 \times \sqrt{0,003} = -0,0558$$

$$\gamma_{\pm} = 0,879 \text{ (valor experimental: 0,88)}$$

Outra maneira de testar a Lei Limite de Debye-Hückel é por meio da influência da constante dielétrica,  $D$ , do solvente sobre o coeficiente de atividade iônica média de um dado eletrólito.

Segundo a equação (6.89), a inclinação das retas que descrevem a variação de  $\log \gamma_{\pm}$  com  $\sqrt{I}$ , a grandes diluições, deve ser inversamente proporcional a  $D^{3/2}$  numa dada temperatura.

A Figura 6.8 refere-se ao HCl dissolvido em misturas dioxano-água, cuja constante dielétrica varia de 78,6 a 9,53 a 25 °C, de modo que o coeficiente angular da equação limite deve variar numa proporção de 1 para 23. Os resultados das medidas experimentais são comparados com os previstos pela teoria (linhas tracejadas) verificando-se excelente concordância na região de concentração em que é válida a Lei Limite (Harned, 1939).



**Figura 6.8** – Verificação da Lei Limite com HCl dissolvido em misturas de dioxano-água de constante dielétrica variável

## 6.13 – EQUAÇÃO DE DEBYE-HÜCKEL PARA SOLUÇÕES MAIS CONCENTRADAS

Os dados experimentais registrados nos diagramas da Figura 6.5 mostram que, a concentrações superiores a 0,01, a diminuição do coeficiente de atividade é menos acentuada, passa por um mínimo e cresce depois continuamente com a concentração.

Para dar à equação de Debye-Hückel uma forma condizente com este comportamento, duas alterações devem ser introduzidas na equação linear (6.93): a primeira consiste em levar em conta o efeito do diâmetro próprio dos íons, que tinha sido desprezado na dedução anterior; a segunda refere-se ao efeito de orientação das moléculas polares do solvente em torno de cada íon.

A introdução do primeiro efeito dá à equação de Debye-Hückel a seguinte forma:

$$\log \gamma_{\pm} = - \frac{A |z_+ z_-| \sqrt{I}}{1 + Ba\sqrt{I}} \quad (6.95)$$

onde  $B$  é uma constante, derivada teoricamente, que só depende, como  $A$ , da constante dielétrica do solvente e da temperatura (Tabela 6.5) e  $a$  é a distância média de menor aproximação dos íons (Tabela 6.6).

TABELA 6.5 – CONSTANTES DE DEBYE-HÜCKEL PARA A ÁGUA COMO SOLVENTE

| Temperatura (°C) | $D$   | $A$ (mol <sup>-1/2</sup> L <sup>1/2</sup> ) | $B$ (m <sup>-1</sup> mol <sup>-1/2</sup> L <sup>1/2</sup> ) |
|------------------|-------|---|---|
| 0                | 88,15 | 0,488                                       | 0,352 x 10 <sup>10</sup>                                    |
| 15               | 82,23 | 0,500                                       | 0,328 x 10 <sup>10</sup>                                    |
| 25               | 78,54 | 0,509                                       | 0,330 x 10 <sup>10</sup>                                    |
| 30               | 76,76 | 0,514                                       | 0,331 x 10 <sup>10</sup>                                    |
| 40               | 73,35 | 0,524                                       | 0,333 x 10 <sup>10</sup>                                    |
| 50               | 70,10 | 0,535                                       | 0,335 x 10 <sup>10</sup>                                    |

TABELA 6.6 — DISTÂNCIA MÉDIA DE MENOR APROXIMAÇÃO ENTRE ÍONS

| Eletrólito        | $a$ (m)                 | Eletrólito                                      | $a$ (m)                 |
|-------------------|-------------------------|---|-------------------------|
| HCl               | 5,3 x 10 <sup>-10</sup> | CaCl <sub>2</sub>                               | 5,2 x 10 <sup>-10</sup> |
| NaCl              | 4,4 x 10 <sup>-10</sup> | MgSO <sub>4</sub>                               | 3,4 x 10 <sup>-10</sup> |
| KCl               | 4,1 x 10 <sup>-10</sup> | K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>                  | 3,0 x 10 <sup>-10</sup> |
| CsNO <sub>3</sub> | 3,0 x 10 <sup>-10</sup> | La <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> | 3,0 x 10 <sup>-10</sup> |

Como os íons estão solvatados,  $a$  não é a distância interiônica obtida pela difração de raios X num cristal: ela deve ser deduzida empiricamente em função dos valores experimentais dos coeficientes de atividade. Como os íons possuem um diâmetro próximo a 10<sup>-10</sup> m, e  $B$  é da ordem de 10<sup>10</sup> m<sup>-1</sup>mol<sup>-1/2</sup>L<sup>1/2</sup>, o produto  $aB$  é próximo da unidade. Por isso, a equação (6.95) pode ser reduzida à forma

$$\log \gamma_{\pm} = - \frac{A |z_+ z_-| \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} \quad (6.96)$$

que dá bons resultados para concentrações até 0,1  $m$  especialmente com eletrólitos uniunivalentes.

### Exemplo 6.2

Calcular  $\gamma_{\pm}$  para um eletrólito do tipo 1-1, numa solução 0,1 m na água a 25 °C. Nesse caso,  $|z_+z_-| = 1$ ;  $I = m = 0,1$

$$\log \gamma_{\pm} = -\frac{0,509\sqrt{0,1}}{1 + \sqrt{0,1}} = -0,122$$
$$\gamma_{\pm} = 0,755$$

resultado este que pode ser comparado com os valores experimentais de 0,766 para NaOH, 0,769 para KCl e 0,778 para NaCl.

A concentrações mais elevadas, o  $\log \gamma_{\pm}$  passa por um mínimo e começa a crescer, impondo-se, então, a segunda correção na equação limite. Essa correção pode ser interpretada como o resultado da polarização das moléculas do solvente em torno dos íons, de modo a deslocar os demais da vizinhança de cada íon particular. O resultado desta orientação é equivalente a um aumento da constante dielétrica na vizinhança de cada íon, em comparação com o valor normal. Supondo-se agora que esta redução das forças interiônicas é proporcional à concentração da solução, um novo termo,  $C'I$ , deve ser adicionado ao membro direito da equação (6.95), que passa então a

$$\log \gamma_{\pm} = -\frac{A|z_+z_-|\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} + C'I \quad (6.97)$$

chamada, às vezes, de equação de Hückel.

Realizando-se, agora, a divisão do numerador pelo denominador, indicada pela fração, no membro direito da equação, e desprezando todos os termos da série potencial, à exceção dos que envolvem  $I$ , o resultado será

$$\log \gamma_{\pm} = -A|z_+z_-|\sqrt{I} + (aAB + C')I$$

ou

$$\log \gamma_{\pm} = -A|z_+z_-|\sqrt{I} + CI \quad (6.98)$$

onde  $C = aAB + C'$  é uma constante para um dado eletrólito.

Esta relação tem a mesma forma de uma relação empírica proposta por Brønsted e está, portanto, de acordo com a experiência. Por essa razão, a equação (6.98) é conhecida como equação de Debye-Hückel-Brønsted.

A segregação das moléculas do solvente em torno dos íons reduz a quantidade de solvente livre e está, portanto, de acordo com a experiência. Este é o fator responsável pelo *salting out*, ou seja, a redução da solubilidade de uma substância neutra pela adição de sal. Por esse motivo a constante  $C'$  é chamada constante de *salting out*. A constante  $C$  deve ser calculada a partir de dados experimentais, pois, embora dependa da natureza do eletrólito, nenhum método pôde ser estabelecido para o seu cálculo teórico. Para eletrólitos do tipo 1-1, as equações (6.97) e (6.98) dão resultados que concordam satisfatoriamente com a experiência em concentrações até 1 m.

Note-se que a equação (6.98) contém dois termos que dependem da força iônica mas possuem sinais opostos. A equação satisfaz, portanto, à condição de um mínimo para o coeficiente de atividade a uma certa força iônica. A pequenas concentrações, predomina o termo  $-A|z_+z_-|\sqrt{I}$  mas, à medida que cresce a concentração, o termo  $CI$  torna-se mais importante. Por isso, o coeficiente de atividade decresce com a força iônica na região de pequenas concentrações, mas cresce na região

de concentrações mais elevadas. O coeficiente  $\gamma_{\pm}$  pode tornar-se maior que a unidade, como se viu na seção 6.12 de tal forma que a atividade supera a concentração.

#### 6.14 – PROBLEMAS PROPOSTOS

**6.1)** A pressão osmótica do sangue humano, a 37 °C, é 780202 Pa. Deseja-se preparar um soro fisiológico isotônico com o sangue, que contenha apenas glicose e cloreto de sódio em água. Por razões médicas, a concentração de açúcar deve ser 0,1 mol.L<sup>-1</sup>. Calcule a massa de cloreto de sódio necessária para preparar um litro de soro isotônico, admitindo que  $i = 1,95$ .

**6.2)** Uma solução aquosa de KCl, de concentração 0,2 molal e  $\rho = 1000 \text{ kg.m}^{-3}$ , congela a -0,680 °C. Calcule o fator de van't Hoff e a pressão osmótica desta solução a 0 °C.

**6.3)** Calcule o ponto de congelação e a pressão de vapor, a 25 °C, de uma solução aquosa 2,0 molal de CoCl<sub>2</sub>. Considere  $i = 4,58$  e  $P_{H_2O}^{\circ} = 3160 \text{ Pa}$ .

**6.4)** Uma solução aquosa 0,01 molal de K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] congela a -0,062 °C. Qual é o seu grau de dissociação aparente? Qual é o seu coeficiente osmótico?

**6.5)** Uma solução aquosa 0,1 molal de um monoácido fraco congela a -0,208 °C. Calcule seu grau de dissociação.

**6.6)** Compare a força iônica de uma solução aquosa de concentração 0,1 molal de NaCl com a força iônica de uma solução aquosa de concentração 0,1 molal de AlCl<sub>3</sub>.

**6.7)** Uma solução é 0,5 molal em KCl, 0,1 molal em AlCl<sub>3</sub> e 0,1 molal em (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Qual é a sua força iônica total?

**6.8)** Calcule a força iônica de uma solução aquosa 0,1 mol.L<sup>-1</sup> de ácido acético a 25 °C. Nessa temperatura,  $K_c$  do ácido é  $1,8 \times 10^{-5}$ .

**6.9)** Calcule o coeficiente osmótico do NaCl em uma solução aquosa que é 0,001 mol.L<sup>-1</sup> em NaCl e 0,0001 mol.L<sup>-1</sup> em K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, a 0 °C, empregando a teoria de Debye-Hückel.

**6.10)** Uma solução de uréia e uma solução de um sal, ambas aquosas, são colocadas lado a lado, sob uma campânula, e ali deixadas até que se estabeleça o equilíbrio. Durante esse período, a água destila de uma solução para a outra, até que as duas atinjam a mesma pressão de vapor. As duas soluções são então analisadas. Verifica-se que a de uréia contém 4,35 % e a de sal, 5 % em peso dos respectivos solutos. Calcule o número de íons formados por fórmula mínima do sal, sabendo que sua massa molar mínima é 208,3 g.mol<sup>-1</sup>. Suponha dissociação total do sal.

**6.11)** O coeficiente de atividade iônica médio de uma solução aquosa 0,005 mol.L<sup>-1</sup> de cloreto de zinco, a 25 °C, medido por via eletroquímica, apresentou o valor 0,789. Calcule o coeficiente médio de atividade do cloreto de zinco, nessas mesmas condições, empregando a Lei Limite de Debye-Hückel, e verifique se essa equação ainda é válida para esse eletrólito naquela concentração.

**6.12)** O produto de solubilidade do AgCl em água, a 25 °C, é  $K_s = 1,71 \times 10^{-10}$ . Com base nessa informação:

a) calcule a atividade iônica média ( $a_{\pm}$ ) do AgCl em uma solução aquosa saturada;

b) considerando que a molalidade do AgCl em uma solução saturada possa ser considerada igual à sua atividade iônica média, calcule a força iônica dessa solução;

c) calcule o valor aproximado do coeficiente de atividade da prata ( $\gamma_{Ag^+}$ ) na solução saturada, a 25 °C, empregando a Lei Limite de Debye-Hückel.

**6.13)** Os principais íons presentes na água da superfície do mar e suas respectivas concentrações são dados na Tabela 6.7. Calcule a força iônica da água do mar.

TABELA 6.7 – CONCENTRAÇÃO DOS ÍONS PRESENTES NA ÁGUA DO MAR

| Íon                                 | Cl <sup>-</sup> | SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> | Na <sup>+</sup> | Mg <sup>2+</sup> | Ca <sup>2+</sup> |
|-------------------------------------|-----------------|-------------------------------|-----------------|------------------|------------------|
| Concentração (mol.L <sup>-1</sup> ) | 0,534           | 0,028                         | 0,456           | 0,055            | 0,010            |

**6.14)** Os principais íons presentes no plasma de sangue humano são: Na<sup>+</sup> (0,14 mol.L<sup>-1</sup>), Cl<sup>-</sup> (0,10 mol.L<sup>-1</sup>) e HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> (0,025 mol.L<sup>-1</sup>). A partir desses dados, calcule a força iônica do plasma sanguíneo.

**6.15)** Os principais íons presentes no fluido intercelular dos músculos são: K<sup>+</sup> (0,15 mol.L<sup>-1</sup>), Mg<sup>2+</sup> (0,04 mol.L<sup>-1</sup>) e HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (0,14 mol.L<sup>-1</sup>). A partir desses dados, calcule a força iônica do fluido intercelular dos músculos.

**6.16)** Calcule o coeficiente de atividade iônica média para uma solução aquosa 0,01 molal de [Cr(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, na temperatura de 25 °C, empregando a Lei Limite de Debye-Hückel. Admita dissociação total do eletrólito.

**6.17)** Um biólogo necessita manter uma câmara fechada na temperatura constante de 10 °C, com umidade relativa do ar igual a 70 %, para o crescimento de um certo tipo de microorganismo. Os manuais recomendam que, para manter a umidade relativa do ar constante, em ambiente confinado e isotérmico, sejam colocados em seu interior vários recipientes contendo solução aquosa de cloreto de sódio de concentração apropriada. Calcule a composição (em porcentagem ponderal) da solução de cloreto de sódio necessária para manter a umidade relativa do ar constante, da forma que o biólogo necessita.

Dados: NaCl:  $\bar{M} = 58,5 \text{ g.mol}^{-1}$ ;  $i = 1,85$ .

Pressão de vapor da água pura, a 10 °C: 12,0 mmHg.

**6.18)** Uma solução aquosa, a 25 °C, contém, em 2 litros, 2 g de cada um dos seguintes sais: NaCl, MgCl<sub>2</sub>, Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> e MgSO<sub>4</sub>.

- Empregando a Lei Limite de Debye-Hückel, calcule a atividade dos íons Mg<sup>2+</sup> nesta solução.
- Calcule o coeficiente de atividade dos íons cloreto nessa mesma solução.

**6.19)** Deseja-se preparar um soro isotônico ao sangue humano, que contenha, além de glicose, os seguintes sais, com as concentrações especificadas:

KCl: 0,05 mol.L<sup>-1</sup>  $i = 1,90$

NaCl: 0,02 mol.L<sup>-1</sup>  $i = 1,85$

Lactato de sódio: 0,01 mol.L<sup>-1</sup>  $i = 1,88$

Sabendo que a pressão osmótica do sangue, a 37 °C, é 780202 Pa, calcule a massa de glicose que se deve adicionar para obter 1 litro de soro isotônico.

**6.20)** Calcule o ponto de congelamento de uma solução que contém 0,002 mol de KNO<sub>3</sub> em 1 kg de água. Utilize a equação (6.29) para calcular o coeficiente osmótico.

## RESPOSTAS

6.1) 6,08 g

6.2) 1,83; 830718 Pa

6.3)  $-17\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; 2658 Pa

6.4)  $\alpha = 0,78$ ;  $g = 0,83$

6.5) 0,12

6.6)  $I_{\text{NaCl}} = 0,1$ ;  $I_{\text{AlCl}_3} = 0,6$

6.7) 1,4

6.8)  $1,33 \times 10^{-3}$

6.9) 0,986

6.10) 3

6.11) 0,750

6.12) a)  $a_{\pm} = 1,31 \times 10^{-5}$ ;

b)  $I = 1,31 \times 10^{-5}$

c)  $\gamma_{\text{Ag}^+} = 0,996$

6.13) 0,861

6.14) 0,1325

6.15) 0,225

6.16) 0,4226

6.17) 38,58

6.18) a)  $a_{\text{Mg}^{2+}} = 0,0057$ ;

b)  $\gamma_{\text{Cl}^-} = 0,688$

6.19) 51,95 g

6.20)  $-0,0073\text{ }^{\circ}\text{C}$



Equilíbrios entre fases em sistemas de vários componentes



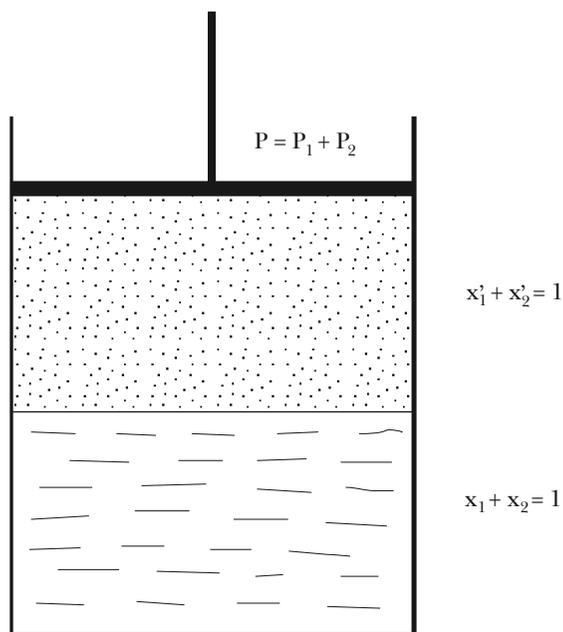
## 7.1 – INTRODUÇÃO

Considere-se o equilíbrio entre a solução de um gás num líquido e o próprio gás, a temperatura e pressão constantes (Figura 7.1). Se na temperatura considerada, a pressão de vapor do líquido for apreciável, ambas as fases serão constituídas de uma mistura de moléculas do gás e do líquido. Mas, como a solubilidade do gás é limitada, considera-se o gás como soluto (2) e o líquido como solvente (1). Além disso, o sistema é binário e a composição de cada fase é dada pela fração molar de um dos componentes apenas, pois, na fase líquida,

$$x_1 + x_2 = 1$$

e, na fase gasosa

$$x'_1 + x'_2 = 1$$



**Figura 7.1** – Equilíbrio da solução líquido-gás com o gás

Quanto à pressão total da fase gasosa, esta será igual à soma das pressões parciais do vapor do solvente e do gás.

$$P = P_1 + P_2$$

As propriedades intensivas que definem o estado do sistema são, assim, além da temperatura  $T$  e da pressão  $P$ , dois termos independentes de concentração como  $x_2$  e  $x_2'$ . Mas, segundo a regra das fases, apenas duas destas variáveis são independentes, pois

$$L = 2 + 2 - 2 = 2 \quad (7.1)$$

Isso significa que, fixando a pressão e a temperatura, ficam determinadas as frações molares  $x_2$  e  $x_2'$ , ou seja, a composição do sistema.

Conclui-se que a composição da solução ou a solubilidade do gás é função exclusiva de duas variáveis apenas: a pressão e a temperatura. Entretanto, numa dada temperatura, a pressão total,  $P$ , só depende da pressão parcial,  $P_2$ , do gás porque a pressão de vapor,  $P_1$ , do solvente fica determinada pela temperatura. Por isso, pode-se afirmar que a solubilidade do gás depende destes dois fatores: a pressão parcial,  $P_2$ , e a temperatura,  $T$ :

$$x_2 (P_2 T)$$

## 7.2 – INFLUÊNCIA DA PRESSÃO. LEI DE RAOULT E LEI DE HENRY

Se a temperatura for mantida constante, a composição da solução depende apenas da pressão,  $P_2$ , do gás. A solução de um gás num líquido pode ser considerada, do ponto de vista termodinâmico, como uma mistura de dois líquidos: o solvente e o gás liquefeito. O gás dissolvido guarda para o gás não dissolvido a mesma relação de um componente líquido para o seu vapor, podendo-se considerar a pressão gasosa,  $P_2$ , como a pressão parcial de vapor do gás liquefeitos, assim como  $P_1$  é a pressão parcial de vapor do solvente.

Considere-se, em primeiro lugar, o caso mais simples em que a solução resultante é *ideal*. A Lei de Raoult (seção 4.3) aplica-se, então, a qualquer dos componentes e, portanto, também ao soluto gasoso,

$$f_2 = x_2 f_2^\circ \quad (7.2)$$

onde  $f_2$  é a fugacidade do gás na solução;  $x_2$ , a sua fração molar na solução e  $f_2^\circ$ , a fugacidade do gás puro no estado líquido, na mesma temperatura e pressão que atua sobre a solução. Mas, num sistema em equilíbrio, a fugacidade de um componente é a mesma em todas as fases. Por isso,  $f_2$  dá a fugacidade do soluto também na fase gasosa e se este soluto puder ser considerado como um gás ideal, a fugacidade poderá ser substituída pela pressão, de modo que

$$P_2 = x_2 P_2^\circ \quad (7.3)$$

onde  $P_2$  é a pressão parcial do gás na fase gasosa;  $x_2$ , a sua fração molar na fase líquida (solubilidade) e  $P_2^\circ$ , a pressão de vapor do gás *liquefeito*, na mesma temperatura e pressão total da solução.

É claro que, numa dada temperatura,  $P_2^\circ$  é uma constante que só depende da natureza do soluto. Escrevendo a equação (7.3) sob a forma

$$x_2 = \frac{1}{P_2^\circ} P_2 \quad (7.4)$$

vê-se que, *a temperatura constante, a solubilidade de um gás ideal, num solvente com o qual forma uma solução ideal, é proporcional à sua pressão parcial sobre a solução, dependendo a constante de proporcionalidade só da natureza do soluto.*

A equação (7.4) permite calcular a solubilidade  $x_2$  de um gás ideal em função da sua pressão parcial  $P_2$ , numa temperatura inferior à temperatura crítica do gás, desde que seja conhecida a constante  $P_2^\circ$ , que é a pressão de vapor da forma líquida do soluto na temperatura considerada.

Assim, suponha-se que o soluto seja o etano, que no estado líquido apresenta uma pressão de vapor de 42 atm, na temperatura de 25 °C. A solubilidade do etano nesta temperatura, em qualquer solvente líquido com o qual forme uma solução ideal, será então

$$x_2 = \frac{1}{42} P_2 = 0,024 \times P_2$$

sob a pressão de 1 atm, a fração molar do etano na solução seria igual a 0,024.

É evidente que estas considerações só são válidas quando a solução formada for ideal e quando o soluto gasoso puder ser considerado como um gás ideal. Soluções ideais só são obtidas com componentes quimicamente semelhantes e, na verdade, a solubilidade do etano em hexano e heptano dá valores que não diferem muito dos fornecidos pela equação (7.4).

Numa dada temperatura, a constante  $1/P_2^\circ$ , que se pode chamar de coeficiente de solubilidade de Raoult, depende só da natureza do gás e quanto maior  $P_2^\circ$  menor será o coeficiente de solubilidade do gás. Gases de difícil liquificação (He, H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>,...) têm, numa dada temperatura, uma pressão de vapor maior que os gases de fácil liquificação (CO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, SO<sub>2</sub>,...). Por isso, aqueles devem ser menos solúveis do que estes em igualdade de condições. Ainda que esta conclusão se refira a soluções ideais, está qualitativamente de acordo com a observação geral (Tabela 7.1).

Quando a solução líquido-gás não é ideal, mas é diluída, isto é, quando a fração molar do gás na solução é pequena nas condições de pressão e temperatura consideradas, o soluto obedece à Lei de Henry (seção 4.17). Nesse caso, a fugacidade do soluto ainda é proporcional à sua fração molar na solução, mas a constante de proporcionalidade não é a fugacidade do soluto puro.

$$f_2 = x_2 k \quad (7.5)$$

Se, nas condições prescritas, o gás se comporta como aproximadamente ideal, pode-se substituir a sua fugacidade pela pressão parcial que exerce sobre a solução, ainda que a solução mesma não seja ideal.

$$P_2 = x_2 k \quad (7.6)$$

ou

$$x_2 = \frac{1}{k} P_2 \quad (7.7)$$

Portanto, segundo a Lei de Henry, *a solubilidade de um gás ideal num líquido, a temperatura constante, é proporcional à sua pressão parcial sobre a solução, se a solução for diluída nas condições da experiência.*

Numa dada temperatura, a constante de proporcionalidade,  $1/k$ , que se pode chamar de *coeficiente de solubilidade de Henry*, depende não só da natureza do soluto mas também do solvente. Ele representa a solubilidade do gás, expressa em fração molar, quando a pressão parcial do gás é de 1 atm, na temperatura considerada. Conhecido este coeficiente, a equação (7.7) permite calcular a solubilidade do gás a qualquer pressão.

Numa solução diluída, existe proporcionalidade entre as diversas formas de exprimir a concentração do soluto, de modo que, em vez de fração molar  $x_2$ , pode-se usar a molaridade ( $n_2/V$ ) ou a fração mássico-volúmica ( $M_2/V$ ). Acresce que, numa solução diluída, o volume,  $V$ , da solução e o volume,  $V_1$ , do solvente puro são praticamente idênticos. Por essas razões, pode-se dar à Lei de Henry as seguintes expressões:

$$\frac{n_2}{V_1} = KP_2 \quad \frac{M_2}{V_1} = K'P_2 \quad (7.8)$$

Além disso, a massa,  $M_2$ , de um gás ideal é proporcional ao volume  $(V_2)_0$  que o gás ocupa a  $0^\circ\text{C}$  e sob a pressão de uma atmosfera, o que permite exprimir a solubilidade do gás em unidades de volume de soluto dissolvido na unidade de volume do solvente, isto é,

$$\frac{(V_2)_0}{V_1} = \alpha P_2 \quad (7.9)$$

Nessa equação, a constante de proporcionalidade,  $\alpha$ , exprime o volume do gás, medido a  $0^\circ\text{C}$  e 1 atm que, numa dada temperatura, se encontra dissolvido na unidade de volume do solvente quando a pressão parcial o gás é de uma atmosfera. Esta constante  $\alpha$  é conhecida como *coeficiente de absorção ou coeficiente de solubilidade de Bunsen* (1857). A Tabela 7.1 dá os coeficientes de absorção de alguns gases, a  $20^\circ\text{C}$ , tanto na água como em alguns solventes orgânicos.

TABELA 7.1 – COEFICIENTES DE ABSORÇÃO DE GASES A  $20^\circ\text{C}$

| Gás              | Água  | Sulfeto de Carbono | Clorofórmio | Álcool etílico | Acetona | Éter etílico | Benzeno |
|------------------|-------|--------------------|-------------|----------------|---------|--------------|---------|
| He               | 0,009 | —                  | —           | 0,028          | 0,030   | —            | 0,018   |
| H <sub>2</sub>   | 0,017 | 0,031              | —           | 0,080          | 0,065   | 0,12         | 0,066   |
| N <sub>2</sub>   | 0,015 | 0,049              | 0,120       | 0,130          | 0,129   | 0,24         | 0,104   |
| O <sub>2</sub>   | 0,028 | —                  | 0,205       | 0,143          | 0,207   | 0,415        | 0,163   |
| CO               | 0,025 | 0,076              | 0,177       | 0,177          | 0,198   | 0,38         | 0,153   |
| CO <sub>2</sub>  | 0,88  | 0,83               | 3,45        | 3,0            | 6,5     | 5,0          | —       |
| H <sub>2</sub> S | 2,68  | —                  | —           | —              | —       | —            | —       |
| NH <sub>3</sub>  | 710,0 | —                  | —           | —              | —       | —            | —       |
| HCl              | 442,0 | —                  | —           | —              | —       | —            | —       |

Outra forma da Lei de Henry é obtida como segue. Se o soluto for um gás ideal, pode-se escrever para dois estados deste gás:

$$\frac{(P_2)_0 (V_2)_0}{T_0} = \frac{P_2 V_2}{T_2} \quad \text{ou} \quad (V_2)_0 = \frac{P_2 V_2 T_0}{(P_2)_0 T}$$

Substituindo na equação (7.9),

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{(P_2)_0}{T_0} \alpha T = \beta \quad (7.10)$$

Mas  $(P_2)_0$  e  $T_0$  são constantes, como constante é também  $\alpha$  numa dada temperatura. Por isso a quantidade  $\beta = V_2/V_1$ , conhecida como *coeficiente de solubilidade de Ostwald* (1888), é constante numa dada temperatura (como os demais coeficientes definidos anteriormente) e o seu emprego é às vezes mais conveniente que o de Bunsen.

O coeficiente de Ostwald  $(V_2/V_1)$  representa o volume do gás medido na temperatura  $T$  e pressão parcial  $P_2$ , que se encontra dissolvido na unidade de volume do solvente. Esta quantidade é independente da pressão  $P_2$ , numa dada temperatura, porque, se por um lado a massa do gás dissolvido *umenta* proporcionalmente à pressão, o volume *diminui* na mesma razão; o resultado é que o volume do gás dissolvido na unidade de volume do solvente se mantém constante quando medido na mesma pressão sob a qual se dissolve no líquido.

A Lei de Henry conduz à *Lei da Distribuição*, aplicada ao equilíbrio líquido-gás. Segundo esta lei, que será deduzida no próximo capítulo, é constante a razão entre as concentrações de um componente em duas fases em equilíbrio, numa dada temperatura, qualquer que seja o valor particular destas concentrações. Segundo a Lei de Henry (7.7), a fração molar,  $x_2$ , do gás na solução, na temperatura constante, será

$$x_2 = \frac{1}{k} P_2 \quad \text{ou} \quad \frac{x_2}{P_2} = \text{constante}$$

Por outro lado, se o gás for ideal, a sua pressão parcial,  $P_2$ , será proporcional à sua fração molar,  $x'_2$ , na fase gasosa. Por isso,

$$\frac{x_2}{x'_2} = \text{constante} \quad (7.11)$$

Mas, numa solução diluída, as frações molares são aproximadamente proporcionais às molaridades, de modo que é também constante a razão

$$\frac{c_2}{c'_2} = \text{constante} \quad (7.12)$$

numa dada temperatura e independente da pressão parcial do gás.

TABELA 7.2 – RAZÃO DA DISTRIBUIÇÃO DO CO<sub>2</sub> EM VÁRIOS SOLVENTES A – 59 °C

| P <sub>2</sub> (mmHg) | Álcool metílico | Acetona | Acetato de metila |
|-----------------------|-----------------|---------|-------------------|
| 100                   | 42,7            | 67,2    | 75,8              |
| 200                   | 42,7            | 68,0    | 77,1              |
| 400                   | 43,1            | 69,2    | 77,6              |
| 700                   | 43,3            | 72,8    | 79,0              |

A Tabela 7.2, referente à solubilidade do CO<sub>2</sub> em diversos solventes não-aquosos a – 59 °C, mostra que a razão de distribuição dada pela equação (7.12) permanece praticamente constante, apesar da pressão ter-se tornado sete vezes maior. É verdade, contudo, que as pressões são relativamente baixas, de modo que as concentrações são pequenas, como exige a Lei de Henry.

### 7.3 – INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA

Mantida constante a pressão do gás sobre a solução, a sua solubilidade diminui, em geral, com a temperatura. Gases se dissolvem na água, quase sempre, com liberação de calor ( $\Delta H_s < 0$ ) e, assim, de acordo com o Princípio de Le Chatelier, o aumento de temperatura determina a diminuição da solubilidade. Por esse motivo, gases são expelidos das soluções por aquecimento.

Uma relação quantitativa entre solubilidade de um gás e temperatura pode ser obtida considerando a equação

$$\left[ \frac{\partial \ln(x'_i / x_i)}{\partial T} \right]_P = \frac{\Delta \bar{H}_i}{RT^2} \quad (7.13)$$

que, segundo foi visto na seção 4.11, dá a influência da temperatura sobre a distribuição de um componente entre uma solução líquida e a solução gasosa em equilíbrio com ela, quando ambas as soluções são *ideais*. Aplicando a equação (7.13) ao soluto gasoso, tem-se:

$$\left[ \frac{\partial \ln(x'_2 / x_2)}{\partial T} \right]_P = \frac{\Delta \bar{H}_v}{RT^2} \quad (7.14)$$

No caso em que não só a pressão total,  $P$ , mas também a pressão parcial,  $P_2$ , do gás permanece constante, em todas as temperaturas, a fração molar,  $x'_2$ , na fase gasosa também permanece constante, resultando

$$\left( \frac{\partial \ln x_2}{\partial T} \right)_{P, P_2} = -\frac{\Delta \bar{H}_v}{RT^2} \quad (7.15)$$

onde  $\Delta \bar{H}_v$  é o calor molar de vaporização do gás liquefeito na temperatura  $T$  e pressão total  $P$ .

Cumprir notar que a quantidade  $-\Delta \bar{H}_v$  é o calor de liquefação do gás, o qual, por sua vez, pode ser considerado como sendo o calor de solução,  $\Delta \bar{H}_s$ , do gás. Pode-se imaginar a dissolução de um gás num líquido como constituída de duas operações. Na primeira, o gás é liquefeito na temperatura  $T$ , observando-se um desprendimento de calor, que é o calor de liquefação do gás,  $-\Delta \bar{H}_v$ . Na segunda, o gás assim liquefeito é misturado com o solvente, não se registrando nenhum efeito térmico se a solução resultante for *ideal*, como se está admitindo. Nessas condições, o calor de solução do gás é igual ao efeito térmico da primeira operação, ou seja, ao calor de liquefação do gás

$$\Delta \bar{H}_s = -\Delta \bar{H}_v \quad (7.16)$$

o que significa, no caso de uma solução *ideal*, que:

- o calor de solução do gás será sempre uma quantidade negativa (calor desprendido), pois  $\Delta \bar{H}_v$  é sempre positivo;
- o calor de solução do gás depende apenas da natureza do mesmo e não do solvente.

No caso de soluções *reais*, a igualdade (7.16) não é mais exata, porque se verifica uma interação entre o gás dissolvido e o líquido. Todavia, a lei de variação da solubilidade do gás com a temperatura obedece a uma equação de mesma forma da (7.15) e pode-se escrever:

$$\left( \frac{\partial \ln c}{\partial T} \right)_{P, P_2} = \frac{\Delta \bar{H}_s}{RT^2} \quad (7.17)$$

onde  $c$  é a concentração molar do gás na fase líquida.

Percebe-se que (7.17) tem a mesma forma da equação de van't Hoff (variação da constante de equilíbrio com a temperatura) e da equação de Clapeyron-Clausius (variação da pressão de vapor com a temperatura). Como  $\Delta \bar{H}_s$  é sempre *negativo* (salvo raras exceções), a equação (7.17) indica que a solubilidade de um gás *sempre diminui com a temperatura e esta influência é tanto mais acentuada quanto maior o calor de solução,  $\Delta \bar{H}_s$ .*

Integrando a equação (7.17) entre duas temperaturas entre as quais se admite a constância de  $\Delta \bar{H}_s$ ,

$$\ln \frac{c_2}{c_1} = \frac{\Delta \bar{H}_s}{R} \frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \quad (7.18)$$

onde  $c_1$  e  $c_2$  são as concentrações nas temperaturas  $T_1$  e  $T_2$  respectivamente. Mas é evidente que a concentração em mol.L<sup>-1</sup> é proporcional ao coeficiente de solubilidade de Bunsen. Então,

$$\ln \frac{\alpha_2}{\alpha_1} = \frac{\Delta \bar{H}_s}{R} \frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \quad (7.19)$$

equação que permite calcular o calor de solução de um gás, supostamente constante entre  $T_1$  e  $T_2$ , em função dos coeficientes de solubilidade nestas temperaturas.

TABELA 7.3 — COEFICIENTES DE ABSORÇÃO DE GASES EM ÁGUA

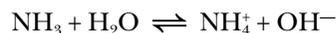
| Gases           | 0°C     | 10°C    | 25°C    | 50°C    | 100°C  |
|-----------------|---------|---------|---------|---------|--------|
| CO <sub>2</sub> | 1,713   | 1,194   | 0,759   | 0,436   | —      |
| H <sub>2</sub>  | 0,02148 | 0,01955 | 0,01754 | 0,01608 | 0,0160 |
| N <sub>2</sub>  | 0,02354 | 0,01861 | 0,01434 | 0,01088 | 0,0095 |
| O <sub>2</sub>  | 0,0489  | 0,03802 | 0,02831 | 0,02090 | 0,0170 |

A Tabela 7.3 dá o coeficiente de solubilidade de diversos gases em água, a diferentes temperaturas. Vê-se que a taxa de variação da solubilidade com a temperatura é maior no caso do CO<sub>2</sub>. Isso significa que o calor de solução do CO<sub>2</sub> é mais acentuado, devido ao fato desse gás reagir parcialmente com a água.

#### 7.4 – DESVIOS DA LEI DE HENRY

Um soluto só obedece à Lei de Henry quando a solução é diluída. Portanto, no caso de soluções de gases, a Lei de Henry só se verifica quando o coeficiente de *solubilidade do gás é pequeno, a pressão parcial do gás não é muito elevada e a temperatura não é muito baixa*.

Outra causa de consideráveis desvios do comportamento exigido pela Lei de Henry é a diferença de estado molecular do gás nas duas fases, assim como uma ação química entre soluto e solvente, da qual pode resultar a formação de complexos ou a ionização do soluto. Isso acontece porque a Lei de Henry, assim como a Lei da Distribuição, que se deriva dela, só se aplica a uma definida espécie molecular que participa das duas fases. Assim, por exemplo, na solução de amônia, que se afasta consideravelmente da Lei de Henry, verifica-se ionização por efeito de uma reação com a água:



Por isso, a razão entre as concentrações totais,  $c$  e  $c'$ , da amônia no líquido e no gás não é constante. Sendo  $\alpha$  a fração da amônia dissolvida que reagiu com a água, a parte intacta, ou fisicamente dissolvida, será  $c(1 - \alpha)$  e a razão  $c(1 - \alpha)/c'$  deve ser constante, porque se refere à mesma espécie molecular nas duas fases. Casos semelhantes se verificam com soluções de CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S e HCl, que também reagem com a água.

#### 7.5 – SOLUBILIDADE DE MISTURAS GASOSAS

Até aqui temos admitido que o gás em equilíbrio com a solução é uma substância pura. Estudando a solubilidade de misturas gasosas, Dalton (1805) mostrou que a Lei de Henry se aplica a cada um dos componentes, de modo que a solubilidade de cada gás não depende da presença dos outros mas apenas do seu particular coeficiente de solubilidade e da pressão *parcial* que exerce na mistura gasosa. Assim, a expressão (7.9) pode ser generalizada, escrevendo-se para um componente  $i$  qualquer da mistura gasosa,

$$\frac{(V_i)_0}{V_1} = \alpha_i P_i \quad (7.20)$$

Por outro lado, numa mistura de gases ideais, a pressão parcial de cada componente é proporcional à sua fração molar na mistura, de acordo com a Lei de Dalton:

$$P_i = x_i P \quad (7.21)$$

de modo que a composição do gás dissolvido dependerá da composição do gás não dissolvido e seria igual a esta se os coeficientes de solubilidade fossem os mesmos para todos os gases.

Tome-se como exemplo o ar que, livre de CO<sub>2</sub> e umidade, tem a seguinte composição:

|              | nitrogênio | oxigênio | argônio |
|--------------|------------|----------|---------|
| % em volume  | 78,06      | 21,00    | 0,94    |
| fração molar | 0,7806     | 0,2100   | 0,0094  |

Se a pressão total,  $P$ , for de 1 atm, as pressões parciais, expressas em atm, serão numericamente iguais às frações molares e a solubilidade dos diversos componentes na água a 0 °C será, de acordo com a equação (7.20), dada pelos produtos  $\alpha_i P_i$ , onde os coeficientes de solubilidade,  $\alpha_i$ , referem-se à temperatura de 0 °C:

|             |                                   |
|-------------|-----------------------------------|
| nitrogênio: | $0,0235 \times 0,7806 = 0,01834$  |
| oxigênio:   | $0,0489 \times 0,2100 = 0,01027$  |
| argônio:    | $0,0578 \times 0,0094 = 0,000543$ |

Os produtos dão os volumes dos diversos gases, medidos a 1 atm na temperatura de 0 °C, que se encontram dissolvidos na unidade de volume do solvente. A composição em volume do gás dissolvido é: 62,9 % de N<sub>2</sub>, 35,2 % de O<sub>2</sub> e 1,9 % de Ar. Vê-se que o ar dissolvido é mais rico em oxigênio do que o ar atmosférico porque o coeficiente de absorção do oxigênio é aproximadamente o dobro do coeficiente de absorção do nitrogênio. Enquanto no ar atmosférico a proporção de volume entre O<sub>2</sub> e N<sub>2</sub> é de 21,00/78,06 = 0,265, no ar dissolvido na água a proporção é de 35,2/62,9 = 0,559. Dessa forma, o gás expelido quando a água saturada de ar é aquecida contém mais oxigênio do que o ar original. O processo de dissolução do ar na água, seguido de expulsão, repetido diversas vezes, foi proposto como método de extração do oxigênio da atmosfera. Pode-se calcular que, após seis absorções e expulsões, o gás final deve conter cerca de 90 % de oxigênio, em volume.

## 7.6 – SOLUBILIDADE DE GASES EM SOLUÇÕES ELETROLÍTICAS

Em geral, a solubilidade de um gás em soluções aquosas de eletrólitos é inferior à solubilidade na água pura. Se  $s$  representar a solubilidade de um gás numa solução iônica e  $s_0$ , na água pura, então  $s < s_0$  e  $s/s_0 < 1$ . A Tabela 7.4 mostra que a redução relativa da solubilidade provocada por um eletrólito é praticamente independente da natureza do gás. A redução da solubilidade gasosa aumenta com a concentração,  $c$ , da solução salina aproximadamente de acordo com a expressão

$$\log \frac{s}{s_0} = kc \quad (7.22)$$

onde  $k$  é uma constante para um dado sal. A redução da solubilidade de um gás por adição de um eletrólito à solução é um caso particular do conhecido fenômeno de *salting out*. O *salting out* pode ser atribuído à solvatação dos íons pelo solvente polar, como é o caso da água. Dessa forma, as moléculas do solvente que se encontram ligadas eletrostaticamente aos íons não ficam disponíveis para dissolver o gás cuja solubilidade diminui. Verifica-se que, em igualdade de concentração iônica,

este efeito aumenta com o *potencial* dos íons e, portanto, será tanto maior quanto maior for a carga dos íons e quanto menor o seu raio.

TABELA 7.4 – *SALTING OUT* DE GASES DAS SOLUÇÕES AQUOSAS ( $S/S_0$ )

| Solução  | H <sub>2</sub> | N <sub>2</sub> | CO <sub>2</sub> | H <sub>2</sub> S |
|--|----------------|----------------|-----------------|------------------|
| LiCl (1 mol.L <sup>-1</sup> )                              | 0,84           | 0,79           | 0,83            | —                |
| Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (0,5 mol.L <sup>-1</sup> ) | 0,73           | 0,70           | 0,68            | 0,73             |

## 7.7 – PROBLEMAS PROPOSTOS

**7.1)** A 30 °C, 244 mL de água dissolvem 2,265 mL de hélio, medidos a 30 °C e 1 atm. Calcule o coeficiente de Bunsen para o hélio nessa temperatura.

**7.2)** A solubilidade do argônio em água é 0,00515 g em 100g de H<sub>2</sub>O, a 25 °C e 1 atm de pressão de gás. Expresse a solubilidade deste gás em água, nesta temperatura, por meio dos coeficientes de Bunsen e de Ostwald, considerando a densidade da água igual a 1000 kg.m<sup>-3</sup>.

**7.3)** A solubilidade do oxigênio em etanol, a 19 °C, expressa em coeficiente de Bunsen, é 0,143. Nessa temperatura, a pressão de vapor do etanol puro é 40 mmHg. Determine o número de mols de oxigênio que estão dissolvidos em 1 litro de etanol exposto ao ar atmosférico, que contém 21 % de oxigênio em volume.

**7.4)** Calcule o volume de CO<sub>2</sub> liberado ao se abrir uma garrafa de 0,50 L de água mineral gaseificada a 20 °C. Considere que a pressão parcial do CO<sub>2</sub> no interior da garrafa fechada é 1,20 atm e que, depois de aberta, a água fica exposta ao ar, no qual a porcentagem de CO<sub>2</sub> é 0,03 mol %, sob pressão de 1 atm. A 20 °C, a solubilidade do CO<sub>2</sub> na água, expressa em coeficiente de Bunsen, é 0,880.

**7.5)** Suponha um recipiente fechado, contendo 250 mL de água saturada de CO<sub>2</sub>. A pressão total de vapor sobre a solução é de 2 atm a 25 °C. A pressão de vapor da água, nessa temperatura, é 23,7 mmHg.

a) Sabendo que o coeficiente de Bunsen para o CO<sub>2</sub> é 0,76, calcule o volume de gás, medido a 25 °C e sob pressão de 1 atm, que se encontra dissolvido naquele volume de água.

b) Sabendo que 0,25 % das moléculas de CO<sub>2</sub> dissolvidas na água reagem de acordo com a equação  $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$ , calcule o pH da água saturada de CO<sub>2</sub>, conforme dados do item a).

**7.6)** O ar do ambiente de um biotério onde são criadas cobaias para laboratório contém um pequeno teor de vapor de amônia, o qual, no entanto, é suficiente para provocar corrosão nas grades metálicas das gaiolas das cobaias. Uma amostra de água destilada, mantida nesse biotério até atingir o equilíbrio, apresentou pH 10,1 a 25 °C. Calcule a pressão parcial da amônia no ar do biotério nessas condições.

Dados:

- composição média do ar atmosférico sob pressão de 1 atm = 20 % de O<sub>2</sub> e 80 % de N<sub>2</sub>, em volume;
- $\alpha_{\text{NH}_3}$  a 25 °C = 710 L/L água/atm;
- ionização da amônia em água =  $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$
- $K_b = 1,8 \times 10^{-5}$  (a 25 °C).

**7.7)** A Organização Mundial de Saúde (OMS), após considerar os resultados de estatísticas sobre o alto índice de mortalidade de instrutores de natação em piscinas cobertas, recomendou que tais profissionais não fumassem em serviço. A razão para tal recomendação é que tais profissionais, se fumantes, ficam expostos a níveis perigosos de fosgênio, formado pela seguinte reação do cloro da piscina com o CO presente nos alvéolos do fumante:  $\text{CO} (g) + \text{Cl}_2 (g) \rightleftharpoons \text{COCl}_2 (g)$ . O limite máximo de  $\text{COCl}_2$  estabelecido pela OMS para a pressão parcial deste composto no ar é de  $10^{-7}$  atm, pois a pressão considerada letal é de  $10^{-5}$  atm. Para verificar se a medida da OMS foi acertada, determine a pressão parcial de  $\text{COCl}_2$  no ar dos alvéolos de um instrutor de natação, quando fuma, comparando-a com o limite estabelecido.

Dados:

- coeficiente de absorção de Bunsen a  $25^\circ\text{C}$  é  $\alpha = 0,028$ ;
- concentração média de  $\text{Cl}_2$  dissolvido na água de uma piscina =  $1,25 \times 10^{-9} \text{ mol.L}^{-1}$ ;
- concentração média de CO no ar alveolar de um fumante (expressa em pressão parcial) =  $10^{-6}$  atm;
- energias de Gibbs de formação a 298 K:  $\text{CO} (g) = -137 \text{ kJ.mol}^{-1}$  e  $\text{COCl}_2 (g) = -205 \text{ kJ.mol}^{-1}$ .

**7.8)** Deseja-se criar um certo tipo de peixe em laboratório. O peixe pertence a uma espécie cujo habitat natural é o Mar do Norte, onde as águas têm temperatura média de  $0^\circ\text{C}$ . No laboratório, entretanto, a temperatura é de  $30^\circ\text{C}$ . Calcule a pressão parcial de oxigênio no ar que deve ser empregada no aquário para manter, a  $30^\circ\text{C}$ , o teor de  $\text{O}_2$  dissolvido na água salgada igual ao teor de  $\text{O}_2$  dissolvido a  $0^\circ\text{C}$  na água do Mar do Norte.

Dados:

- composição média do ar atmosférico sob pressão de 1 atm = 20 % de  $\text{O}_2$  e 80 % de  $\text{N}_2$ , em volume;
- $\alpha_{\text{O}_2}$  a  $0^\circ\text{C} = 0,243 \text{ L/L}$  água do mar/atm;
- $\Delta H_s$  médio para  $\text{O}_2$  em água do mar =  $-14877 \text{ J.mol}^{-1}$ .

**7.9)** Calcule a variação de concentração de oxigênio na água a que está exposto um peixe que sai do mar e avança para dentro da Lagoa dos Patos para desovar. Considere as temperaturas da água do mar e da Lagoa constantes e iguais a  $20^\circ\text{C}$  e a pressão de 1 atm.

Dados:

- composição média do ar atmosférico sob pressão de 1 atm = 20 % de  $\text{O}_2$  e 80 % de  $\text{N}_2$ , em volume;
- $\alpha_{\text{H}_2}$  a  $20^\circ\text{C} = 0,028 \text{ L/L}$  água pura/atm;
- $K = 0,1462 \text{ L/mol}$  para  $\text{O}_2$  (constante da equação 7.22);
- concentração de sal na água do mar =  $0,7 \text{ mol.L}^{-1}$ .

**7.10)** Saturar-se água pura com uma mistura de  $\text{H}_2$  e  $\text{O}_2$ , na proporção volumétrica de 2:1, sob pressão total de 5 atm, a  $25^\circ\text{C}$ . Ferve-se, a seguir, a água e recolhe-se o gás. Calcule a composição volumétrica do gás expelido após a secagem.

Dados:

- $\alpha_{\text{H}_2} = 0,017 \text{ litro/litro de solução/atm}$ ;
- $\alpha_{\text{O}_2} = 0,028 \text{ litro/litro de solução/atm}$ .

**7.11)** A solubilidade do nitrogênio em água, a 1 atm e a  $0^\circ\text{C}$ , é  $23,5 \text{ mL.L}^{-1}$  e a do oxigênio,  $48,9 \text{ mL.L}^{-1}$ . Calcule:

a) a solubilidade do  $N_2$  e do  $O_2$  em água exposta ao ar (79 % de  $N_2$  e 21 % de  $O_2$  em volume) sob pressão de 1 atm;

b) admitindo que os gases dissolvidos se comportem como solutos não-voláteis, em torno de  $0^\circ C$ ), calcule a diferença entre o ponto de congelamento da água saturada de ar e da água pura.

**7.12)** As solubilidades do CO e do NO em água são, respectivamente, 0,757 e 0,530, expressas em coeficientes de Bunsen. A solubilidade do CO em solução 1,0 molal de  $Mg(NO_3)_2$  é 0,559. Calcule a solubilidade do NO em solução 1,0 molal de  $Mg(NO_3)_2$ .

**7.13)** Calcule a massa de hidrogênio que se dissolve em 1 litro de água, a  $40^\circ C$ , quando a pressão parcial do gás sobre a água é de 300 mmHg, sabendo que o coeficiente de solubilidade de Henry para esse gás é  $7,63 \times 10^4$  atm nesta temperatura.

**7.14)** A constante de Henry para o metano dissolvido em benzeno, a  $5^\circ C$ , é  $31,4 \times 10^6$  mmHg. Se, para um dado sistema, a pressão parcial do  $CH_4$  sobre 1 kg de benzeno for de 2 atm, a  $5^\circ C$ , calcule qual será a depressão do ponto de congelamento do benzeno, provocada pela dissolução do metano nessas condições.

Dados:

- temperatura padrão de fusão do benzeno =  $5,6^\circ C$ ;
- constante crioscópica do benzeno é  $K_f = 5,12$  grau.mol $^{-1}$ .

**7.15)** Na temperatura de  $0^\circ C$ , 15,03 mL de gás metano (medidos nas CNTP) dissolvem-se em 500 mL de  $H_2O$  quando a pressão parcial do metano sobre a água é de 1 atm. Qual é a pressão parcial de  $CH_4$  que deve ser aplicada para que se dissolvam 0,001 mol de  $CH_4$  em 300 mL de água, nessa mesma temperatura?

**7.16)** Dois balões de 10 L cada um estão conectados por um tubo de volume desprezável. O balão n. 1 contém 1 L de água e o balão n. 2 contém oxigênio gasoso, sob pressão de 5 atm. A temperatura do sistema é  $0^\circ C$ . O coeficiente de solubilidade de Henry para o oxigênio em água, nessa temperatura, é  $1,19 \times 10^7$  mmHg. Calcule a massa de oxigênio que estará dissolvida na água, se a válvula que separa o conteúdo dos dois balões for aberta e o equilíbrio no sistema se estabelecer a  $0^\circ C$ .

**7.17)** A  $20^\circ C$ , o coeficiente de solubilidade de Henry para o  $CO_2$  vale  $6,95 \times 10^{-4}$  atm $^{-1}$ , enquanto, a  $40^\circ C$ , vale  $4,09 \times 10^{-4}$  atm $^{-1}$ . Se uma garrafa explode com uma pressão de mais de 2 atm de gás no seu interior, qual é a máxima pressão de  $CO_2$  a  $20^\circ C$  que é segura para que um refrigerante engarrafado nessa temperatura possa ser exposto a  $40^\circ C$ ?

**7.18)** Uma mistura de  $H_2$  e  $N_2$  é comprimida sobre 100 g de água a  $40^\circ C$ . No ponto de equilíbrio, verifica-se que a pressão total da fase gasosa é 790 mmHg, e que a composição do gás na fase gasosa, após secagem, é de 40 % de  $H_2$  em volume. Admitindo-se que a pressão de vapor da água na fase gasosa é a mesma da água pura, a  $40^\circ C$ , isto é, 55,3 mmHg, calcule as massas de  $H_2$  e  $N_2$  dissolvidas.

Dados:

- $k'_{H_2} = 1,31 \times 10^{-5}$  atm $^{-1}$ ;
- $k'_{N_2} = 1,00 \times 10^{-5}$  atm $^{-1}$ .

**7.19)** Quantos gramas de  $H_2$ , CO e  $N_2$ , componentes de uma mistura contendo 45 %  $H_2$ , 45 % CO e 10 %  $N_2$  em volume, serão dissolvidos em 1 m $^3$  de água, na pressão total de 1 atm e temperatura de  $20^\circ C$ ? As constantes de Henry nesta temperatura são:  $k'_{H_2} = 6,83 \times 10^4$  atm;  $k'_{N_2} = 8,04 \times 10^4$  atm;  $k'_{CO} = 5,36 \times 10^4$  atm.

## RESPOSTAS

7.1)  $8,33 \times 10^{-3} \text{ atm}^{-1}$

7.2)  $\alpha = 0,0288$ ;  $\beta = 0,0314$

7.3)  $1,27 \times 10^{-3}$

7.4) 0,566 L

7.5) a) 0,408 L;

b) 3,78

7.6)  $3,177 \times 10^{-5} \text{ atm}$

7.7) 0,831 atm

7.8) 0,383 atm

7.9)  $1,68 \times 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$

7.10)  $\text{H}_2 = 54,76 \%$ ;  $\text{O}_2 = 45,24 \%$

7.11) a)  $\text{N}_2 = 18,6 \text{ mL/L}$ ;  $\text{O}_2 = 10,3 \text{ mL/L}$ ;

b)  $\Delta T_f = 2,40 \times 10^{-3} \text{ }^\circ\text{C}$

7.12) 0,391

7.13)  $5,67 \times 10^{-4} \text{ g}$

7.14) 0,00318  $^\circ\text{C}$

7.15) 2,478 atm

7.16) 0,2986 g

7.17) 1,18 atm

7.18)  $m_{\text{H}_2} = 5,62 \times 10^{-5} \text{ g}$ ;  $m_{\text{N}_2} = 9,02 \times 10^{-4} \text{ g}$

7.19)  $m_{\text{H}_2} = 0,732 \text{ g}$ ;  $m_{\text{CO}} = 13,06 \text{ g}$ ;  $m_{\text{N}_2} = 1,93 \text{ g}$

## 8.1 – GENERALIDADES

Serão estudados, neste capítulo, os equilíbrios entre líquido e vapor em sistemas binários e consideradas três classes de sistemas:

- a) os líquidos são *completamente* miscíveis ou formam soluções líquidas em todas as proporções;
- b) os líquidos são *parcialmente* miscíveis ou formam soluções líquidas dentro de intervalos limitados de composição;
- c) os líquidos são *imiscíveis* ou não formam soluções líquidas em qualquer proporção.

O grau de miscibilidade de dois líquidos depende de sua natureza e também da temperatura. Em geral, dois líquidos são tanto mais miscíveis quanto maior for sua semelhança química. Assim, benzeno e tolueno, água e álcool, água e acetona são miscíveis sem restrições, ao passo que água e nitrobenzeno ou água e clorobenzeno são imiscíveis. Em geral, a solubilidade recíproca de dois líquidos aumenta com a temperatura, podendo mesmo tornar-se total acima de certa temperatura, como é o caso do sistema água-fenol.

Alguns aspectos termodinâmicos dos equilíbrios entre líquidos completamente miscíveis e o respectivo vapor já foram considerados no Capítulo 14. O objetivo agora é mais simples: se trata de um estudo descritivo dos equilíbrios líquido-vapor sob o ponto de vista da regra das fases.

## 8.2 – PROPRIEDADES GERAIS DOS DIAGRAMAS DE FASE

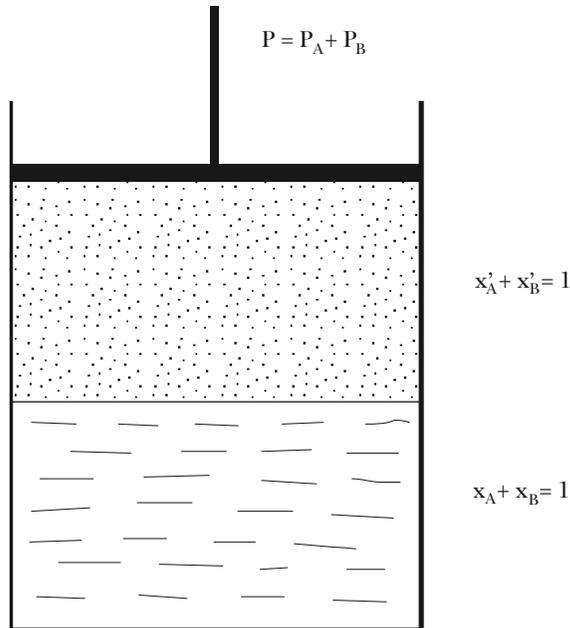
Se um sistema for constituído de dois líquidos, *A* e *B*, miscíveis em todas as proporções, nunca haverá mais de uma única fase em equilíbrio com o vapor (Figura 8.1). Cumpre distinguir entre a composição do sistema globalmente considerado e a composição das fases em que o sistema se encontra dividido. Se a composição for expressa sob forma de fração molar, tem-se:

$$\text{sistema global} \quad x_A(\text{gl}) + x_B(\text{gl}) = 1$$

$$\text{fase líquida} \quad x_A + x_B = 1$$

$$\text{fase vapor} \quad x'_A + x'_B = 1$$

Note-se que as frações molares do sistema global heterogêneo não são variáveis de estado, mas tão-somente as frações molares das fases constituintes.



**Figura 8.1** – Equilíbrio líquido-vapor em sistemas binários

Observe-se também que, num sistema em equilíbrio, tem-se igualdade entre a pressão,  $P$ , do sistema e a pressão externa,  $\hat{P}$ , e, da mesma forma, entre a temperatura,  $T$  do sistema e a temperatura externa,  $\hat{T}$ . Estas duas variáveis do sistema são chamadas variáveis externas porque são impostas ao sistema pelo meio externo, ao passo que as variáveis de composição são variáveis internas.

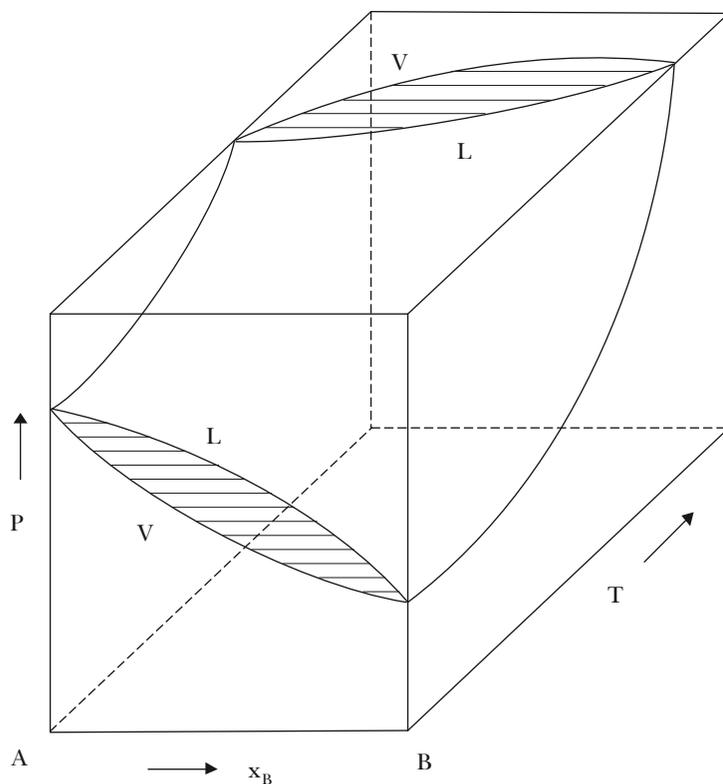
Para componentes quimicamente inertes, a regra das fases dá

$$L = c + 2 - \phi \quad (8.1)$$

de modo que para um sistema de dois componentes

$$L = 4 - \phi \quad (8.2)$$

Um sistema binário será, no máximo, trivariante ( $L = 3$ ). Portanto, a representação geométrica dos estados do sistema deverá ser feita mediante pontos de um volume de estado (Figura 8.2) cujas coordenadas são a temperatura,  $T$ , a pressão,  $P$ , e a composição,  $x$ .

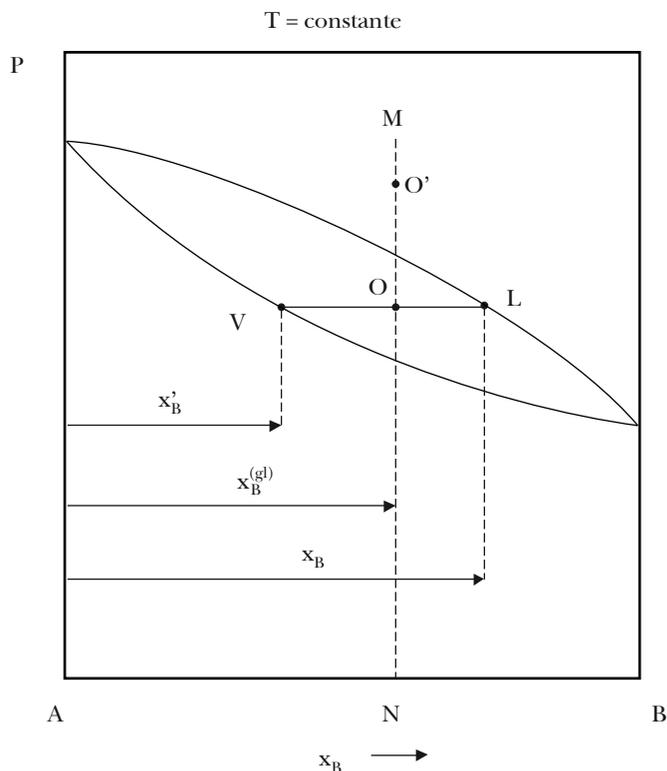


**Figura 8.2** – Descrição dos equilíbrios líquido-vapor em sistemas binários de líquidos completamente miscíveis mediante um diagrama de estado

Quando o sistema é bifásico ele ainda será globalmente representado por um ponto no espaço. Mas este espaço está agora limitado por superfícies curvas, que são o lugar geométrico dos pontos representativos das fases em que o sistema está dividido, sendo uma superfície correspondente ao líquido, outra ao vapor. Essas superfícies são chamadas superfícies conjugadas e as fases ou soluções que elas representam são chamadas conjugadas.

Note-se que as fases conjugadas são fases em equilíbrio e, como tais, encontram-se na mesma temperatura e na mesma pressão, embora possam possuir diferentes composições. Por isso as fases conjugadas são representadas por pontos das superfícies conjugadas situados nas extremidades de uma linha isotérmica e isobárica chamada *linha de junção*. Assim, os pontos *L* e *V* representam, respectivamente, uma solução líquida e uma solução gasosa em equilíbrio isotérmico e isobárico. A linha de junção, *LV*, contém, necessariamente, o ponto *O*, representativo do sistema global.

A representação de estados de equilíbrio mediante um volume de estado apresenta as dificuldades inerentes aos diagramas tridimensionais. Todavia, se o número de graus de liberdade for reduzido de uma unidade mediante a fixação da temperatura ou da pressão, todos os estados de equilíbrio podem ser representados pelos pontos de uma superfície de estado cujas coordenadas são a pressão e a composição, se a temperatura for mantida constante, ou então, a temperatura e a composição, se a pressão for mantida constante (Figura 8.3).



**Figura 8.3** – Linha de junção (VL) e a linha isopleta (MN)

Com a supressão de uma variável externa, a regra das fases (8.2) passa à expressão reduzida, válida para superfícies de estado:

$$L^* = 3 - \varphi \quad (8.3)$$

Sistemas homogêneos ( $\varphi = 1$ ) tornam-se então divariantes e podem ser representados pelos pontos de uma área, distinguindo-se uma área para os estados líquidos e outra para os estados gasosos. Sistemas bifásicos ( $\varphi = 2$ ) são monovariantes nessas condições e são globalmente representados por pontos de uma área limitada por duas curvas conjugadas, a primeira constituída pelos pontos representativos da fase líquida, a outra pelos pontos representativos da fase vapor.

Dois tipos de diagramas, resultantes de seções planas do volume de estado, podem ser utilizados no estudo do equilíbrio líquido-vapor: diagramas isotérmicos, onde a temperatura é mantida constante e diagramas isobáricos, onde a pressão é mantida constante.

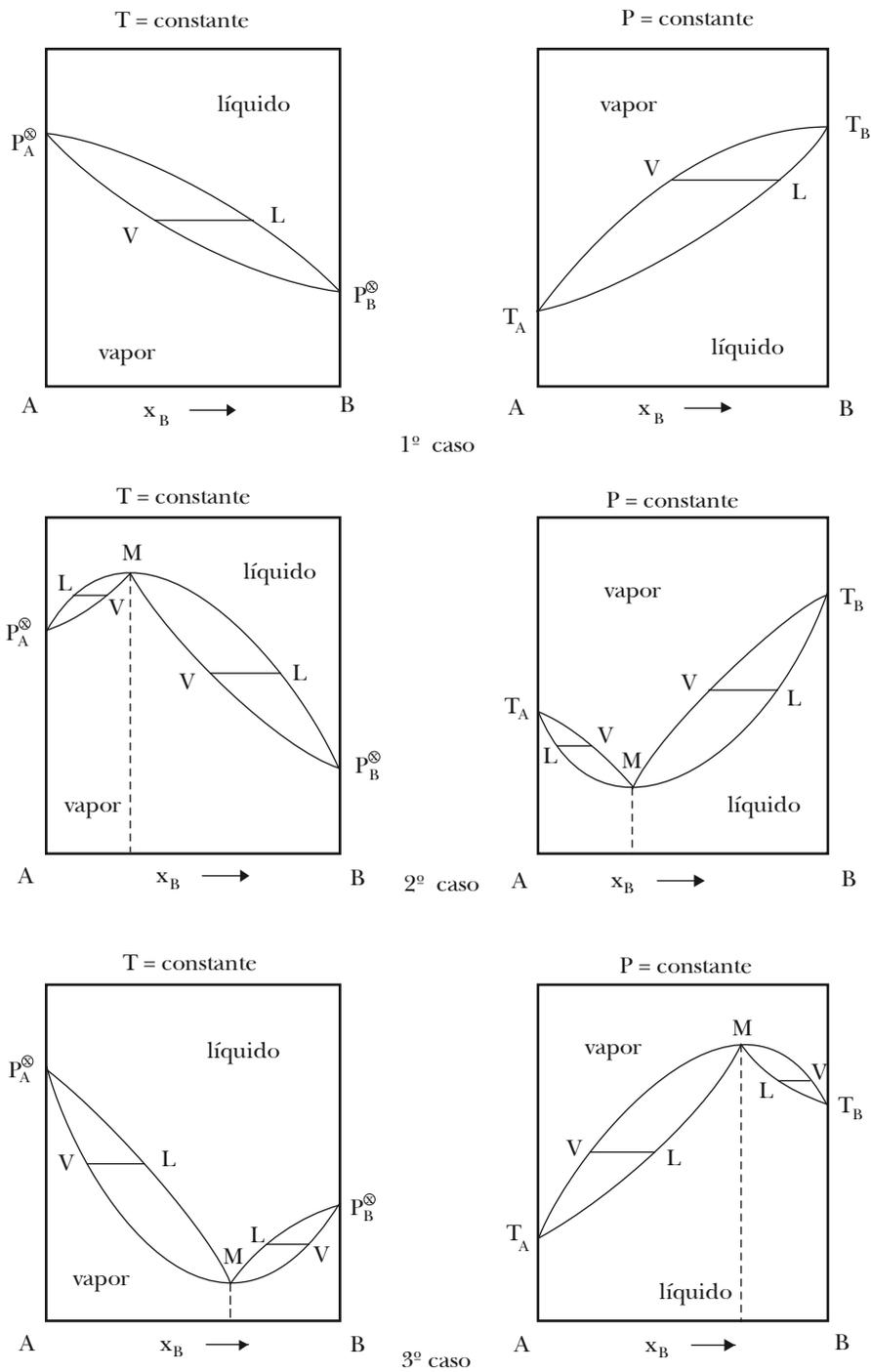


Figura 8.4 – Equilíbrios de misturas líquidas binárias com o vapor, a temperatura e pressão constantes

Os diagramas isotérmicos (Figura 8.4) têm por coordenadas a pressão de vapor e a composição. Tais diagramas resultam de seções planas normais ao eixo das temperaturas e todos os pontos do plano assim obtido correspondem a estados de mesma temperatura. Nos diagramas isotérmicos, as curvas conjugadas são a expressão das funções

$$P(x_B) \quad \text{e} \quad P(x'_B)$$

que dão a variação da pressão de vapor com a composição do líquido e com a composição do vapor respectivamente. Por essa razão, estas curvas se denominam “curva do líquido” e “curva do vapor”. Uma isóbara  $VL$  traçada entre elas é uma linha de junção cujos pontos extremos definem a composição do vapor e a composição do líquido em equilíbrio, sob a mesma pressão de vapor.

Nos diagramas isobáricos, as coordenadas são a temperatura e a composição. A temperatura de equilíbrio líquido-vapor sob pressão constante (geralmente 1 atm) chama-se temperatura de ebulição do líquido sob a pressão considerada. Tais diagramas (Figura 8.4) resultam de seções planas, normais ao eixo de pressão, e todos os pontos do plano assim obtido correspondem a estados de mesma pressão. Nos diagramas isobáricos, as curvas conjugadas são a expressão das funções

$$T(x_B) \quad \text{e} \quad T(x'_B)$$

que dão a variação da temperatura de ebulição com a composição do líquido e com a composição do vapor respectivamente. Essas curvas são freqüentemente denominadas *curvas de ebulição*, distinguindo-se a “curva do líquido” e a “curva do vapor”. Uma isoterma,  $LV$ , traçada entre elas é uma linha de junção, cujos extremos definem a composição do líquido e a composição do vapor em equilíbrio numa dada temperatura de ebulição.

Em qualquer dos diagramas, uma linha  $MON$ , perpendicular ao eixo da composição é uma isopleta (do grego *iso*, igual + *plethos*, quantidade), porque seus pontos representam sistemas de igual composição (Figura 8.3). Se o ponto representativo do sistema global cair fora das curvas conjugadas (ponto  $O'$ ), o sistema será homogêneo, mas se cair entre duas curvas conjugadas (ponto  $O$ ), o sistema será heterogêneo. Nesse caso, deve-se distinguir entre a composição global do sistema heterogêneo, dada pelo ponto  $O$ , e a composição das fases em equilíbrio, dada pelos pontos  $V$  e  $L$  da linha de junção que passa pelo ponto  $O$ . Como se vê, o eixo da composição permite registrar a composição do sistema global, assim como a composição de cada uma das fases em que o sistema global se encontra dividido.

A linha de junção mostra ainda que, em dadas condições de temperatura e pressão, a composição do sistema heterogêneo pode variar entre os limites marcados pelos pontos  $V$  e  $L$ , enquanto a composição global das fases permanece inalterada. O que se altera com a composição global do sistema são as quantidades relativas das fases em equilíbrio. À medida que a composição global se aproxima da composição do líquido, aumenta a quantidade de líquido e diminui a quantidade de vapor até que em  $L$  só exista líquido. O inverso se verifica quando a composição global se aproxima da composição de vapor. A relação entre as quantidades de líquido e de vapor em equilíbrio é dada pela regra da alavanca:

$$nOL = n'OV$$

$$\frac{n}{n'} = \frac{OV}{OL} \quad (8.4)$$

onde  $n$  é o número de mols do líquido e  $n'$  é o número de mols do vapor, em equilíbrio, porque o eixo  $AB$  dá a composição em fração molar. Quando a composição for dada em fração mássica, a relação  $OV/OL$  dá a relação entre as massas do líquido e do vapor em equilíbrio. A relação (8.4) pode ser facilmente deduzida, considerando os dados da Figura 8.3. Em primeiro lugar se pode escrever

$$(1) \quad OL = x_B - x_B(\text{gl}) = \frac{n_B}{n} - \frac{n_B(\text{gl})}{n(\text{gl})}$$

$$(2) \quad OV = x_B(\text{gl}) - x'_B = \frac{n_B(\text{gl})}{n(\text{gl})} - \frac{n'_B}{n'}$$

Multiplicando, agora,  $OL$  pelo número de mols do líquido ( $n$ ) e  $OV$  pelo número de mols do vapor ( $n'$ ), obtém-se

$$(3) \quad OL \, n = n_B - \frac{n_B(\text{gl})}{n(\text{gl})} n$$

$$(4) \quad OV \, n' = \frac{n_B(\text{gl})}{n(\text{gl})} n' - n'_B$$

Subtraindo (3) de (4)

$$OV \, n' - OL \, n = \frac{n_B(\text{gl})}{n(\text{gl})} (n' + n) - (n'_B + n_B)$$

$$OV \, n' - OL \, n = n_B(\text{gl}) - n_B(\text{gl}) = 0$$

$$nOL = n'OV$$

### 8.3 – CLASSIFICAÇÃO DOS EQUILÍBRIOS LÍQUIDO-VAPOR

Três casos podem ser considerados, no estudo dos equilíbrios líquido-vapor, nos sistemas resultantes de dois líquidos completamente miscíveis. Esses casos estão representados na Figura 8.4 e são a seguir caracterizados.

- 1º caso – a temperatura constante, a pressão de vapor é *intermediária* entre as pressões de vapor dos componentes puros; a pressão constante, a temperatura de ebulição é *intermediária* entre as temperaturas de ebulição dos componentes puros.

Esse caso compreende soluções ideais e soluções reais com desvio positivo ou negativo pouco acentuado. Note-se que, nas soluções ideais, a pressão de vapor varia linearmente com a composição do líquido, isto é, a curva do líquido é uma reta. O mesmo não acontece com a variação da temperatura de ebulição com a composição do líquido, já que, neste diagrama, a curva do líquido nunca é uma reta.

- 2º caso – a temperatura constante, a pressão de vapor passa por um *máximo*; a pressão constante, a temperatura de ebulição passa por um *mínimo*.

Esse caso compreende soluções reais com desvio positivo acentuado. A mistura que possui pressão de vapor máxima ou o ponto de ebulição mínimo (ponto  $M$ ) chama-se mistura azeotrópica (= inseparável). Tal mistura não se deixa separar em seus componentes por destilação, porque o vapor possui a mesma composição da mistura líquida. A mistura azeotrópica possui um ponto de ebulição inalterável sob uma dada pressão externa, o que dá a impressão de se tratar de uma combinação química entre  $A$  e  $B$ . Contudo, alterando a pressão altera-se não apenas o ponto de ebulição, como é natural, mas também a composição do azeótropo, deslocando-se o ponto  $M$  paralelamente ao eixo da composição. No caso considerado, o azeótropo é a mistura líquida de mais alta pressão de vapor e portanto, a que possui o mais baixo ponto de ebulição. Uma isopleta que passe pelo ponto  $M$  divide os diagramas deste tipo em dois diagramas do primeiro tipo.

- 3º caso – a temperatura constante, a pressão de vapor passa por um *mínimo*; a pressão constante, a temperatura de ebulição passa por um *máximo*.

Esse caso compreende soluções reais com desvio negativo acentuado. A mistura azeotrópica é a que possui pressão de vapor mínima ou o ponto de ebulição máximo (ponto *M*). Aqui também uma isopleta que passe por *M* divide os diagramas em dois diagramas do primeiro tipo.

Os diagramas isotérmicos e isobáricos da Figura 8.4 apresentam certas propriedades comuns. Verifica-se, em primeiro lugar, que, em cada caso, os diagramas  $P(x_B)$  e  $T(x_B)$  guardam entre si uma relação inversa, obtendo-se a forma do segundo por rotação do primeiro em torno do eixo *AB* da composição. Isso acontece porque o componente ou o azeótropo que possui a pressão de vapor mais elevada (a temperatura constante), possui o mais baixo ponto de ebulição (a pressão constante). Esta relação inversa se traduz, também, na posição dos campos do líquido e do vapor: nos diagramas  $P(x_B)$  a curva do vapor passa por baixo da curva do líquido enquanto nos diagramas  $T(x_B)$  ela passa por cima.

A regra de Konowaloff, já referida na seção 4.16, pode ser enunciada de maneiras distintas, conforme se tratar de vaporização isotérmica ou isobárica. Comparando as posições dos pontos *L* e *V* de um diagrama isotérmico, vê-se que o componente que adicionado à solução *eleva* a pressão de vapor estará sempre em maior proporção no vapor *V* que no líquido *L* em equilíbrio. Examinando, da mesma forma, um diagrama isobárico, percebe-se que o componente que adicionado à solução *baixa* o ponto de ebulição estará sempre em maior proporção no vapor *V* que no líquido *L*. O componente que produz este efeito será sempre o mais volátil quando se tratar de misturas líquidas compreendidas no 1º caso, o mesmo não acontecendo com misturas que apresentam azeótropos nas quais será o mais volátil ou o menos volátil, conforme a composição da solução esteja situada de um ou de outro lado da composição azeotrópica dada pelo ponto *M*.

Durante a destilação de uma mistura líquida, o resíduo torna-se cada vez menos volátil. Por isso, a destilação isotérmica é sempre acompanhada de diminuição da pressão de vapor e a destilação isobárica é sempre acompanhada de aumento da temperatura de ebulição.

## 8.4 – VOLATILIDADE RELATIVA

Considere-se uma solução líquida binária, contida num cilindro limitado por um pistão móvel por meio do qual se exerce sobre o líquido uma pressão constante (1 atm, por exemplo). Comunica-se calor ao sistema e, ao atingir-se uma determinada temperatura, chamada temperatura de ebulição, forma-se a primeira porção de vapor. A composição desta solução gasosa é diferente da composição da solução líquida, pois a espécie que for mais volátil se transfere para a fase gasosa em maior quantidade que a espécie menos volátil. Por isso, a temperatura de ebulição sempre aumenta durante a destilação e o resíduo líquido se enriquece cada vez mais na espécie menos volátil.

A influência da temperatura sobre a distribuição de um componente entre o líquido e o vapor, a pressão constante, é dada pela equação (4.53), válida para o caso em que as duas soluções são ideais:

$$\left[ \frac{\partial \ln(x'_i/x_i)}{\partial T} \right]_P = \frac{\Delta \bar{H}_v}{RT^2} \quad (4.53)$$

A razão  $x'/x_i = k_i$  denomina-se volatilidade do componente e para uma mistura líquida de componentes *A* e *B*, tem-se a chamada volatilidade relativa definida por

$$\frac{k_A}{k_B} = \frac{x'_A/x_A}{x'_B/x_B}$$

Quando líquido e vapor são soluções ideais, deduz-se facilmente que, numa dada temperatura

$$\frac{k_A}{k_B} = \frac{P_A^\circ}{P_B^\circ}$$

Ao mesmo tempo, obtém-se da equação (14-53) que a influência da temperatura sobre a volatilidade relativa será

$$\left[ \frac{\partial \ln(k_A/k_B)}{\partial T} \right]_T = \frac{(\Delta \bar{H}_v)_A - (\Delta \bar{H}_v)_B}{RT^2} \quad (8.5)$$

Se o componente *A* for o mais volátil, o seu calor molar de vaporização numa dada temperatura será inferior ao do componente *B* (conferir com a regra de Trouton). Nesse caso, o membro à direita será negativo, significando que a volatilidade relativa *diminui* quando aumenta a temperatura. Daí a vantagem da destilação sob pressão reduzida que, baixando a temperatura de ebulição, favorece a separação dos componentes.

## 8.5 – DESTILAÇÃO ISOBÁRICA: 1º CASO

Considerem-se, em primeiro lugar, soluções ideais ou reais com desvio positivo ou negativo moderado. Nesse caso, a temperatura de ebulição das misturas líquidas é sempre intermediária entre as temperaturas de ebulição dos componentes puros (Figura 8.5), sendo possível separar integralmente os componentes da mistura por destilação fracionada.

Para construir o diagrama de equilíbrio entre as soluções conjugadas, é necessário determinar o ponto de ebulição dos componentes puros e de diversas soluções líquidas de composição intermediária. Além disso, é necessário determinar a composição do vapor que está em equilíbrio com cada uma das soluções líquidas na sua temperatura de ebulição.

Assim, uma quantidade apreciável de solução líquida de composição  $x_B$  é levada gradualmente à temperatura de ebulição,  $T$ , num balão provido de condensador de refluxo e de um termômetro imerso no líquido. O vapor formado reflui sob forma condensada, de modo a não alterar significativamente a composição do líquido. Conhecidas assim as coordenadas  $x_B$  e  $T$  fica determinado o ponto  $l$  na curva do líquido. A composição do vapor  $v$  em equilíbrio com o líquido  $l$  é determinada removendo e analisando uma pequena amostra do condensado. Aproveita-se, para isso, alguma propriedade da mistura que varia apreciavelmente com a composição, tal como o índice de refração ou a densidade.

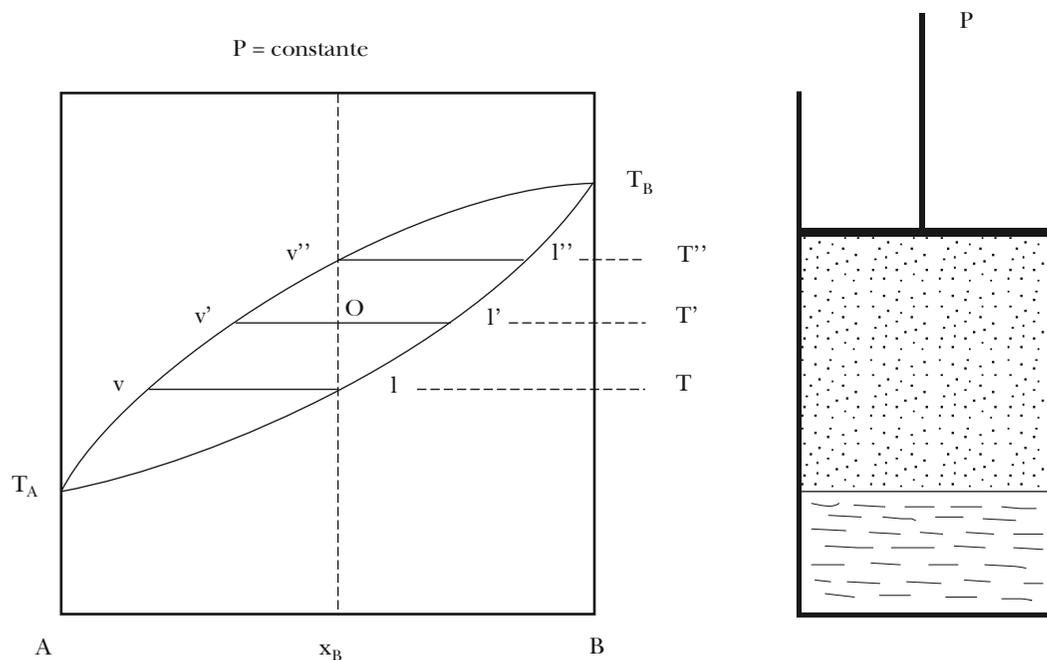


Figura 8.5 – Destilação em equilíbrio

Obtidas, assim, as curvas conjugadas do líquido e do vapor, pode-se interpretar dois processos distintos de destilação: a destilação em sistema fechado e a destilação em sistema aberto ou destilação fracionada. Trata-se, no primeiro caso, de uma *destilação em equilíbrio*, percorrendo os estados do sistema global os pontos de uma isopleta (Figura 8.5).

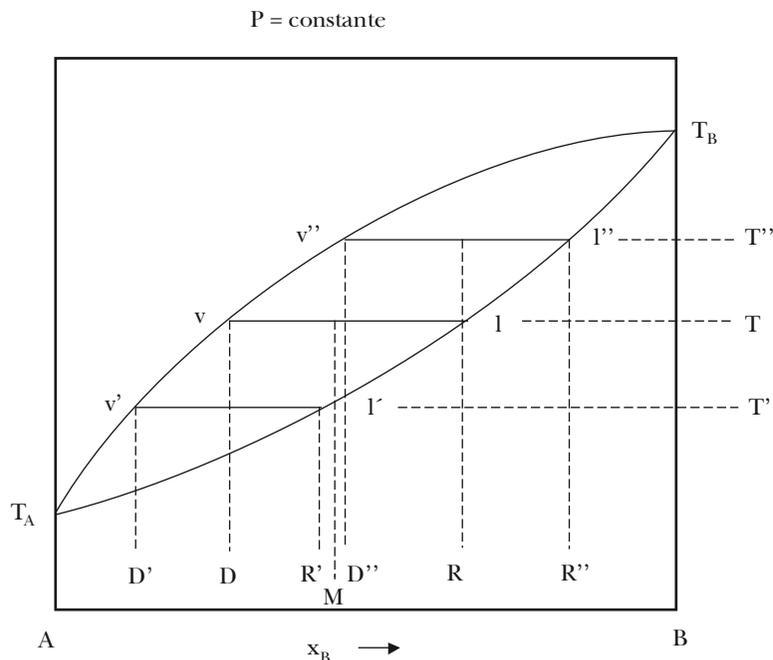
Líquido e vapor estão em equilíbrio no interior de um cilindro limitado por um pistão móvel, por meio do qual se mantém constante a pressão enquanto se altera o volume. Uma mistura líquida de composição  $x_B$  é aquecida e, ao atingir-se a temperatura de ebulição,  $T$ , a primeira porção de vapor despreendido possui a composição correspondente ao ponto  $v$ . Sendo o vapor mais rico no componente mais volátil,  $A$ , do que o líquido, este se torna mais rico no componente  $B$ , menos volátil, e sua temperatura de ebulição aumenta continuamente. Ao atingir-se a temperatura  $T'$ , o sistema global está dividido entre um líquido de composição  $l'$  e um vapor de composição  $v'$  na proporção dada pela razão  $ov'/ol'$ . Na temperatura  $T''$ , o sistema se encontra todo sob a forma de vapor  $v''$  em equilíbrio com a última gota de líquido  $l'$ . Em outras palavras, o vapor possui, agora, a composição  $x_B$  do líquido original.

O sistema que era inteiramente líquido nas temperaturas inferiores a  $T$  é completamente gasoso acima da temperatura  $T''$ , mas apresenta-se heterogêneo entre estas temperaturas, ou seja, entre os pontos  $l$  e  $v''$  as curvas conjugadas que limitam a zona heterogênea.

Transformações inversas ocorrem quando se esfria um vapor de composição  $x_B$ . A condensação tem início, sob forma de neblina, quando se atinge a temperatura  $T''$  e a primeira porção líquida formada tem a composição  $l'$ . Por esse motivo a curva de vapor é freqüentemente denominada curva de condensação ou de “neblina”.

Entretanto, a separação dos componentes  $A$  e  $B$  da mistura líquida só é possível mediante *destilação fracionada*. Nesse caso, o vapor é condensado fora do sistema e o líquido assim obtido é

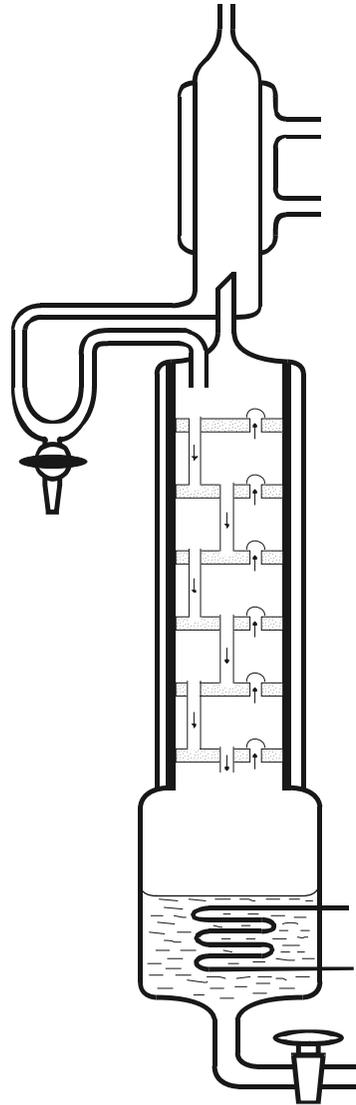
redestilado, repetindo-se a operação de destilação e condensação tantas vezes quantas forem necessárias para obter, por fim, uma fração rica no componente mais volátil e outra rica no componente menos volátil.



**Figura 8.6** – Destilação fracionada

Considere-se (Figura 8.6) uma mistura líquida  $M$ . Na temperatura  $T$ , as soluções conjugadas em equilíbrio são o vapor  $v$  e o líquido  $l$ , o primeiro mais rico no componente  $A$  (mais volátil) e o segundo mais rico no componente  $B$  (menos volátil) que a mistura original  $M$ . O vapor  $v$  é separado por condensação e dá o destilado  $D$ . Esse é aquecido e dá, na temperatura  $T'$  o vapor  $v'$  e o líquido  $l'$ . Novamente o vapor  $v'$  é condensado dando o destilado  $D'$  mais rico em  $A$  que o destilado  $D$ . Repetindo a operação com os sucessivos destilados, obtém-se, por fim, um produto próximo de  $A$  puro. Se o primeiro resíduo líquido,  $R$ , for aquecido a  $T'$ , obtém-se um destilado  $D'$  e um resíduo  $R'$  mais rico em  $B$  que o resíduo  $R$ . Quanto ao destilado  $D'$ , sua composição é tão próxima do resíduo  $R'$  que ambos podem ser misturados e submetidos à destilação. Repetindo-se a operação com os sucessivos resíduos, obtém-se, por fim, um resíduo próximo de  $B$  puro.

A destilação fracionada descrita é um processo descontínuo e extremamente oneroso em tempo e trabalho. Todavia, pode ser conduzida de maneira *contínua* numa coluna de fracionamento em que se obtém um regime permanente de quase equilíbrio entre as soluções conjugadas em temperaturas constantes que vão decrescendo da base ao topo da coluna (Figura 8.7).

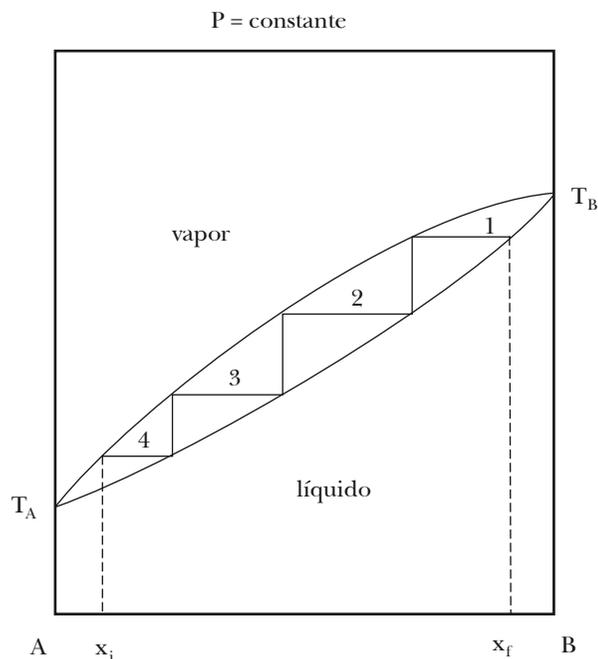


**Figura 8.7** – Coluna de fracionamento com pratos de borbulha

A instalação compreende três partes superpostas: uma caldeira, ou alambique, na base, em contato com uma fonte de calor; a coluna de fracionamento propriamente dita, termicamente isolada, e, por fim, um condensador de refluxo que permite uma remoção parcial ou total do último destilado.

Uma destilação estacionária de quase equilíbrio entre soluções conjugadas a temperaturas decrescentes, desde a caldeira na base até o refluxo no topo, pode ser obtida mediante pratos de borbulha ou mediante enchimento da coluna com peças sólidas de vidro ou de cerâmica, que proporcionam íntimo contato entre o líquido descendente e o vapor ascendente. A alimentação do aparelho com o líquido a ser fracionado se faz, em geral, à meia altura da coluna, a fração mais leve sendo removida no topo e o resíduo mais pesado sendo periodicamente removido da caldeira.

Um determinado prato é mantido em temperatura constante porque recebe um líquido mais frio, proveniente do prato superior, e um vapor mais quente, proveniente do prato inferior. Este vapor borbulha no líquido e condensa parcialmente. A fração condensada é mais rica em *B*, enquanto o vapor emergente é mais rico em *A*. Deslocando-se em direção ao topo da coluna, os sucessivos vapores são cada vez mais ricos em *A*, enquanto os líquidos descendentes são cada vez mais ricos em *B*.



**Figura 8.8** – Curvas de destilação isobárica (1º caso)

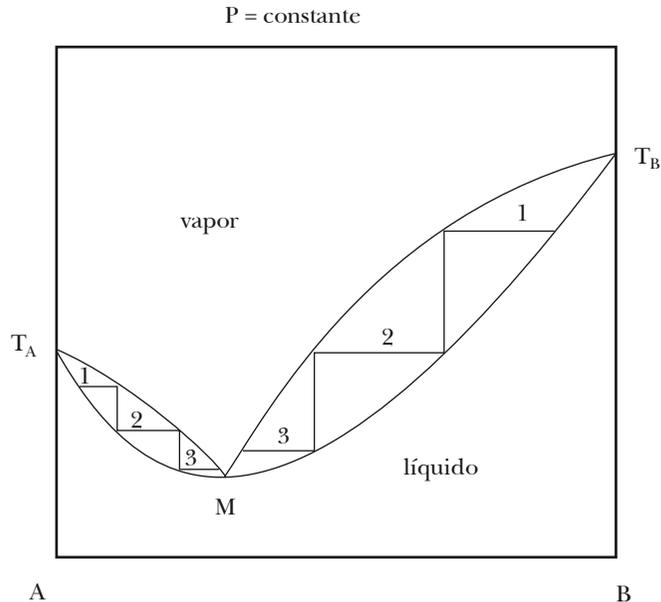
Dá-se o nome de prato teórico a cada uma das linhas de junção do diagrama de equilíbrio, necessárias para alcançar o ponto representativo do destilado final, partindo do ponto representativo do líquido inicial. Assim, no caso da Figura 8.8, seriam necessários quatro pratos teóricos para se obter um destilado de composição  $x_f$  a partir de uma mistura inicial de composição  $x_i$ . Tal situação corresponderia, aproximadamente, à de uma coluna funcionando em regime de refluxo total, com três pratos, uma vez que o quarto seria a própria superfície do líquido na caldeira.

A eficiência de uma coluna de destilação, seja ela constituída de pratos ou de enchimento sólido, mede-se pela altura equivalente a um prato teórico (AEPT), quantidade que se obtém dividindo a altura real da coluna pelo número de pratos teóricos que seriam necessários para obter o mesmo efeito. É evidente que a eficiência de uma coluna será tanto maior quanto menor for a altura equivalente a um prato teórico.

São frequentes os casos de misturas líquidas binárias que podem ser separadas em seus componentes por destilação fracionada, podendo-se citar, como exemplos, os pares oxigênio e nitrogênio, dissulfeto de carbono e benzeno, benzeno e tolueno, acetona e água, acetona e éter, clorofórmio e tetracloreto de carbono, clorobenzeno e bromobenzeno. Quanto maior for a diferença entre os pontos de ebulição dos componentes puros tanto mais fácil será a sua separação por destilação fracionada.

## 8.6 – DESTILAÇÃO ISOBÁRICA: 2º CASO

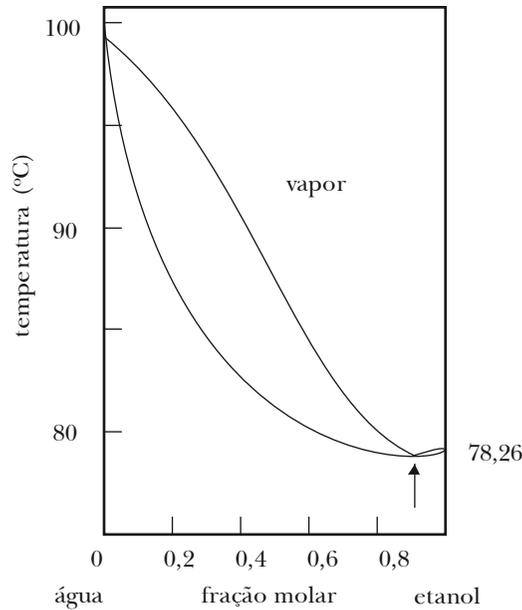
Considere-se, em segundo lugar, a destilação fracionada de soluções reais com acentuado desvio positivo. Neste caso, a temperatura de ebulição das misturas líquidas passa por um *mínimo* entre as temperaturas de ebulição dos componentes puros (Figura 8.9).



**Figura 8.9** – Curva de destilação isobárica com um ponto de ebulição mínimo (2º caso)

A mistura de ponto de ebulição mínimo,  $M$ , é uma mistura azeotrópica, isto é, inseparável nos seus componentes. Tal mistura ferve a temperatura constante sob uma dada pressão e destila sem alteração da composição. Por isso, no ponto  $M$ , as curvas do líquido e do vapor se encontram.

Traçando no diagrama as linhas de junção representativas dos pratos teóricos de uma coluna de destilação, vê-se que a destilação fracionada leva a vapores ascendentes de temperatura decrescente cuja composição se aproxima cada vez mais da mistura azeotrópica, enquanto a composição dos líquidos descendentes de temperatura crescente se aproxima do componente  $A$  puro ou do componente  $B$  puro, conforme a composição do líquido original estiver à esquerda ou à direita da composição da mistura azeotrópica. Portanto, a destilação fracionada não permite, neste caso, a separação completa dos componentes, obtendo-se quando muito um dos componentes puros no resíduo e a mistura azeotrópica  $M$  como destilado final.



**Figura 8.10** – Curvas de destilação de misturas água-álcool

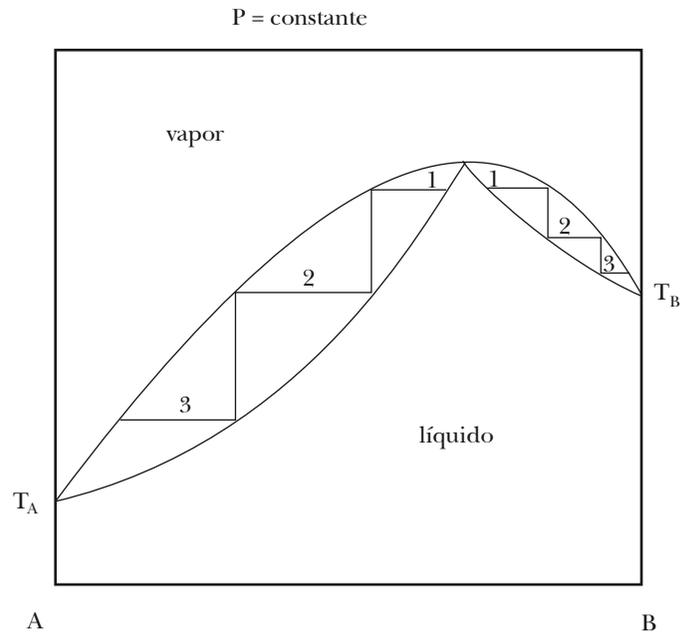
São conhecidos mais de 400 casos de misturas líquidas binárias com curvas de ponto de ebulição mínimo (Tabela 8.1). Trata-se, muitas vezes, de misturas de uma substância hidroxílica com um líquido apolar. Água e álcool formam um azeótropo que ferve a 78,15 °C sob a pressão de uma atmosfera e contém álcool na proporção de 0,89, em fração molar ou 0,95 em fração mássica (Figura 8.10). A obtenção de soluções com menos de 5 % de água a partir de soluções pobres em álcool exige destilação sob pressão reduzida inferior a 90 mmHg, sob a qual desaparece o mínimo da curva de ebulição. Outro recurso é a adição de benzeno com o que se obtém um sistema ternário cuja destilação permite obter álcool anidro.

TABELA 8.1 – PONTO DE EBULIÇÃO E COMPOSIÇÃO DE MISTURAS AZEOTRÓPICAS DE PONTO DE EBULIÇÃO MÍNIMO

| A                     | B                  | Ponto de ebulição (°C) | % B   |
|-----------------------|--------------------|------------------------|-------|
| água                  | álcool etílico     | 78,15                  | 95,57 |
| água                  | álcool n-propílico | 88,1                   | 71,8  |
| álcool etílico        | benzeno            | 67,8                   | 67,6  |
| ácido acético         | benzeno            | 80,05                  | 98,0  |
| dissulfeto de carbono | acetato de etila   | 46,1                   | 3,0   |
| piridina              | água               | 92,6                   | 43,0  |

## 8.7 – DESTILAÇÃO ISOBÁRICA: 3º CASO

Soluções reais com acentuado desvio negativo podem apresentar um máximo na curva de ebulição (Figura 8.11). Neste caso, como no anterior, as curvas do líquido e do vapor encontram-se no ponto  $M$  onde as duas fases possuem a mesma composição. O líquido  $M$  é, portanto, uma mistura azeotrópica de ponto de ebulição máximo que destila sem mudança de composição numa temperatura constante sob uma dada pressão.



**Figura 8.11** – Curvas de destilação isobárica com um ponto de ebulição máximo (3º caso)

Traçando, no diagrama, as linhas de junção correspondentes aos pratos teóricos de uma coluna de destilação, vê-se que a destilação fracionada conduz a um resíduo de ponto de ebulição máximo que é a mistura azeotrópica e um destilado que pode ser  $A$  puro ou  $B$  puro, conforme a composição original se situe à esquerda ou à direita da composição correspondente à mistura azeotrópica. Portanto, também neste caso, apenas um dos componentes pode ser separado por destilação fracionada e sempre aquele que estiver em excesso em relação à composição azeotrópica.

Não são muito freqüentes os sistemas binários com um máximo na curva de ebulição. Solutos que tendem a reagir com a água formam soluções aquosas com azeótropos. Assim acontece com a solução aquosa de ácido clorídrico cuja fervura deixa um resíduo com uma temperatura de ebulição constante de 108,58 °C sob a pressão de 760 mmHg. Essa mistura contém exatamente 20,222 % de HCl em fração mássica e, por isso, pode servir para a preparação de soluções padronizadas para a análise volumétrica. Os dados da Tabela 8.2 mostram o efeito da pressão sobre o ponto de ebulição e a composição do azeótropo  $H_2O$ -HCl.

TABELA 8.2 – INFLUÊNCIA DA PRESSÃO SOBRE A COMPOSIÇÃO DO AZEÓTROPO H<sub>2</sub>O-HCl

| Pressão (mmHg) | Temperatura de ebulição (°C) | % HCl  |
|----------------|------------------------------|--------|
| 400            | 92,08                        | 21,235 |
| 500            | 97,58                        | 20,916 |
| 600            | 102,21                       | 20,638 |
| 700            | 106,42                       | 20,360 |
| 760            | 108,58                       | 20,222 |
| 800            | 110,01                       | 20,155 |

### 8.8 – LÍQUIDOS PARCIALMENTE MISCÍVEIS

Tratou-se, até agora, de sistemas constituídos de líquidos miscíveis em todas as proporções, de modo a formar-se sempre uma única fase líquida. Entretanto, se for muito acentuado o desvio positivo de uma solução em relação à Lei de Raoult, pode ocorrer miscibilidade parcial, ou seja, a formação de duas fases ou camadas líquidas distintas, de composição inalterável, numa dada temperatura, uma com predominância do componente *A*, outra com predominância do componente *B*.

Esse resultado está implícito na equação de Margules, referida na seção 4.18, segundo a qual a variação da pressão parcial de vapor de um componente de uma solução binária com a composição, numa dada temperatura, é expressa por uma equação exponencial da forma

$$P_A = x_A P_A^\circ e^{\frac{1}{2}\beta(1-x_A)^2} \quad P_B = x_B P_B^\circ e^{\frac{1}{2}\beta(1-x_B)^2}$$

A quantidade  $\beta$  é nula no caso de soluções ideais mas positiva quando o desvio é positivo. Ela é constante para um dado par de líquidos, numa dada temperatura, mas aumenta por um *decréscimo* de temperatura.

Para tornar comparáveis os resultados, as curvas da Figura 8.12 dão a variação da pressão de vapor relativa,  $P_B/P_B^\circ$ , do componente *B* com a respectiva fração molar, para diversos valores de  $\beta$ . Curvas semelhantes são obtidas, naturalmente, para o componente *A*.

A linearidade destas curvas nos segmentos extremos corresponde ao comportamento previsto pela Lei de Henry ( $x_B \rightarrow 0$ ) e pela Lei de Raoult ( $x_B \rightarrow 1$ ). Quando  $\beta = 4$ , a curva apresenta um ponto de inflexão, *C*, de tangente horizontal e, para valores superiores de  $\beta$ , as curvas têm uma forma sigmoide com um máximo e um mínimo. Isso significa a existência de três misturas líquidas (*a*, *o*, *b*) com idêntica pressão de vapor, capazes de coexistir em equilíbrio numa dada temperatura. Todavia, a regra das fases exige que, num sistema binário, a temperatura constante,

$$L^* = 3 - \phi \quad (8.3)$$

o que limita a três o número das fases em equilíbrio, uma das quais é o vapor. Como consequência, não mais de duas soluções líquidas podem existir em equilíbrio com o vapor numa dada temperatura. Tal como acontece com as isotermas de van der Waals, o ponto *o* não pode ser realizado, apresentando-se um patamar entre *a* e *b* na curva obtida experimentalmente.

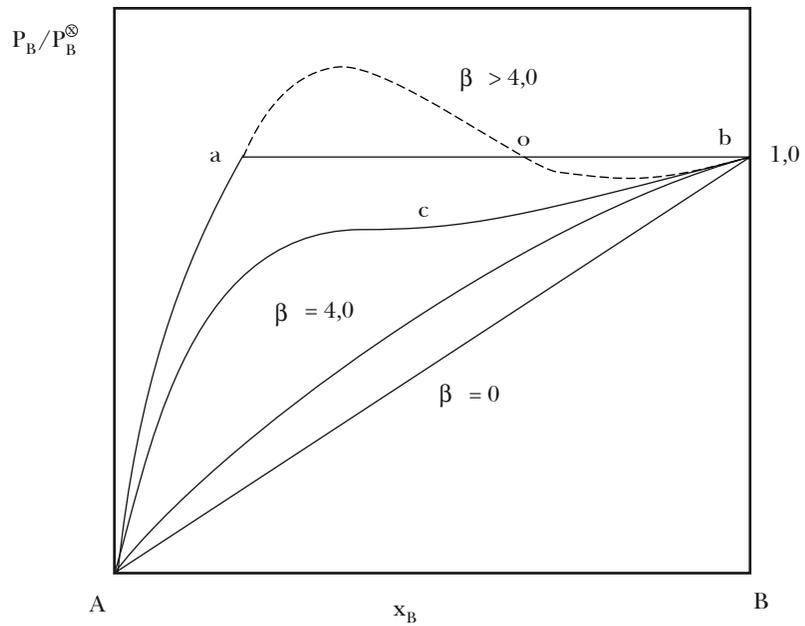


Figura 8.12 — Desvio positivo e miscibilidade parcial

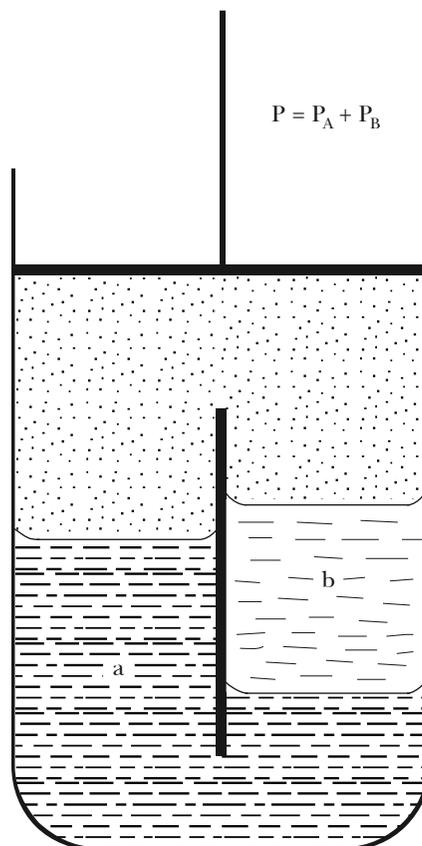


Figura 8.13 – Equilíbrio de soluções líquidas conjugadas com o vapor

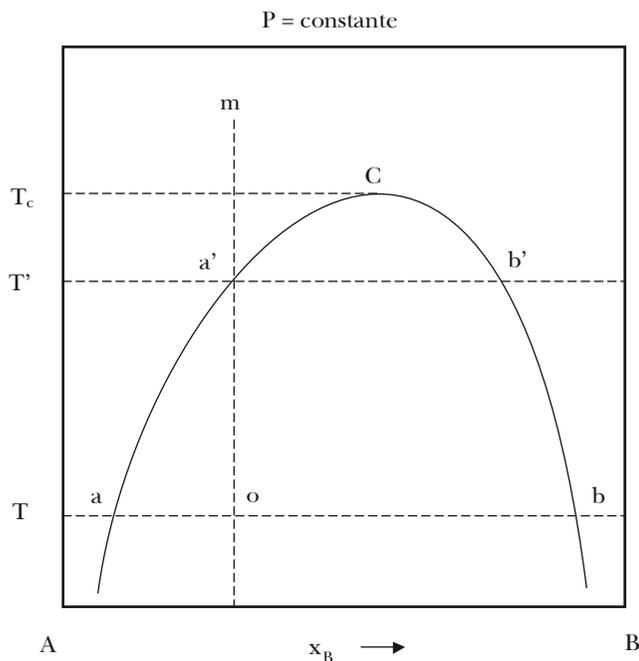
Trata-se, portanto, de uma lacuna de miscibilidade, pois apenas duas soluções conjugadas,  $a$  e  $b$ , de composição inalterável, podem coexistir em equilíbrio, quando a composição global varia entre estes pontos. Nesse intervalo, as pressões parciais,  $P_A$  e  $P_B$ , assim como a pressão total de vapor permanecem invariáveis e o mesmo acontece com a composição do vapor (Figura 8.13).

Como se vê, desvios positivos consideráveis ( $\beta > 4,0$ ) conduzem à miscibilidade parcial entre dois líquidos. O ponto de inflexão,  $C$ , na terceira curva corresponde à temperatura crítica de miscibilidade para o sistema considerado. Abaixo desta temperatura tem início a lacuna de miscibilidade, acima a miscibilidade é completa.

Desvios positivos acentuados ocorrem geralmente em soluções cujos componentes possuem polaridade muito diversa, como se verifica com água e fenol, água e éter, água e anilina. As forças  $A-B$  são muito fracas e a fugacidade dos componentes é superior à prevista pela Lei de Raoult.

## 8.9 – SOLUÇÕES LÍQUIDAS CONJUGADAS

A miscibilidade parcial entre dois líquidos,  $A$  e  $B$ , pode ser observada em recipiente aberto, sob pressão atmosférica, e na temperatura constante,  $T$ , de um termostato. Parte-se de uma quantidade apreciável do líquido  $A$  e adicionam-se, sob agitação contínua, quantidades crescentes do líquido  $B$ , de modo que o ponto representativo do sistema percorre uma isoterma paralela ao eixo da composição num diagrama como o da Figura 8.14.



**Figura 8.14** – Miscibilidade parcial

A princípio, o líquido  $B$  dissolve-se completamente no líquido  $A$  mas, ao atingir uma certa composição  $a$ , aparece uma turbidez indicando o aparecimento de uma segunda fase. Deixando

repousar a mistura, separam-se duas camadas de composição inalterável, indicadas pelos pontos  $a$  e  $b$ , a primeira rica em  $A$  e a segunda rica em  $B$ .

Posteriores adições de  $B$  não alteram a composição das soluções conjugadas, variando apenas as quantidades relativas destas soluções. À medida que a composição global se desloca entre  $a$  e  $b$ , diminui a camada  $a$  e aumenta a camada  $b$  até que, a partir de  $b$ , tem-se novamente uma única fase. Note-se que a camada  $b$  cresce em detrimento da camada  $a$  que acaba desaparecendo, quando a composição global atinge o ponto  $b$ .

A mesma isoterma pode ser percorrida partindo de  $B$  e adicionando  $A$ , sendo observados os mesmos fenômenos em ordem inversa. É claro que, à esquerda de  $a$ , tem-se uma série de soluções de  $B$  em  $A$ , enquanto à direita de  $b$  tem-se uma série de soluções de  $A$  em  $B$ . Mas entre  $a$  e  $b$  apenas duas soluções são possíveis.

A experiência pode ser repetida a uma temperatura superior,  $T'$ , na qual as soluções conjugadas possuem composições  $a'$  e  $b'$  mais próximas, indicando que o acréscimo de temperatura diminui a lacuna de miscibilidade. Constroem-se assim duas curvas conjugadas que se encontram em  $C$ , ponto em que as duas soluções conjugadas se reduzem a uma única. Ao ponto  $C$  correspondem duas coordenadas: a temperatura crítica de solubilidade ou temperatura de co-dissolução, acima da qual todas as misturas de  $A$  e  $B$  são homogêneas. Esses dados, para alguns pares de líquidos, se encontram na Tabela 8.3.

TABELA 8.3 – TEMPERATURA CRÍTICA DE SOLUBILIDADE E COMPOSIÇÃO DE CO-DISSOLUÇÃO EM FRAÇÃO MÁSSICA

| A       | B                  | $t_c$ (°C) | % B |
|---------|--------------------|------------|-----|
| água    | fenol              | 65,9       | 34  |
| anilina | hexano             | 59,6       | 48  |
| metanol | ciclo-hexano       | 49,1       | 71  |
| metanol | sulfeto de carbono | 40,5       | 80  |
| benzeno | enxofre            | 163        | 65  |
| água    | anilina            | 167        | 85  |

A regra da alavanca aplica-se também aqui para determinar a proporção das soluções conjugadas em equilíbrio numa dada temperatura. Segundo a Figura 8.14, representando o ponto  $o$  a composição do sistema global, tem-se:

$$\frac{\text{quantidade de } a}{\text{quantidade de } b} = \frac{ob}{oa} \quad (8.6)$$

Estas quantidades são expressas em número de mols ou unidades de massa, conforme a composição registrada no eixo  $AB$  for expressa em fração molar ou fração mássica.

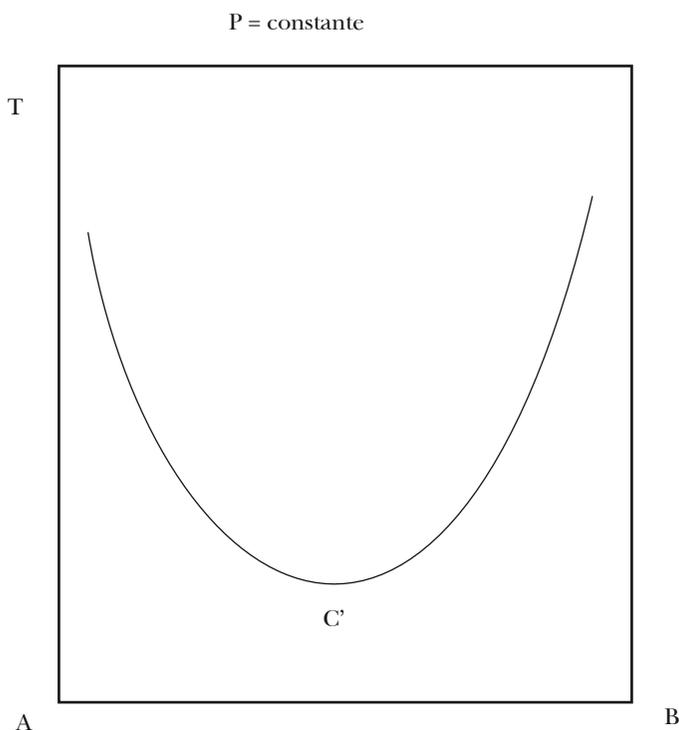
É também possível construir as curvas conjugadas, submetendo o sistema a sucessivas transformações isopléticas ao invés de transformações isotérmicas. Tomemos uma mistura de composição conhecida representada pelo ponto  $m$ . Se tal solução for resfriada lentamente, verifica-se turbidez numa determinada temperatura  $T'$  devido à formação de uma pequena quantidade de solução  $b'$  conjugada de  $a'$ . Determinada assim a temperatura  $T'$ , fica determinado o ponto  $a'$  da curva conjugada, pois a composição global é conhecida. Se a temperatura continuar baixando, varia a composição das soluções conjugadas, a primeira ao longo de  $a'a$ , a segunda ao longo de  $b'b$ ; ao mesmo tempo, varia a proporção entre as duas camadas, pois enquanto diminui a camada rica em

A aumenta a camada rica em B. Se a experiência descrita for repetida com diferentes isopletras, obtém-se uma série de “pontos de turbidez” cuja união perfaz as curvas conjugadas.

Como se vê, todos os sistemas representados por pontos externos às curvas conjugadas são homogêneos, enquanto os representados por pontos situados na área limitada pelas curvas conjugadas são constituídos por duas soluções conjugadas cuja composição é dada pelas extremidades da linha de junção isotérmica que passa pelo ponto representativo do sistema global. Essas observações estão de acordo com a regra das fases, pois sob pressão constante, num sistema de dois componentes, tem-se

$$L^* = 3 - \varphi \quad (8.3)$$

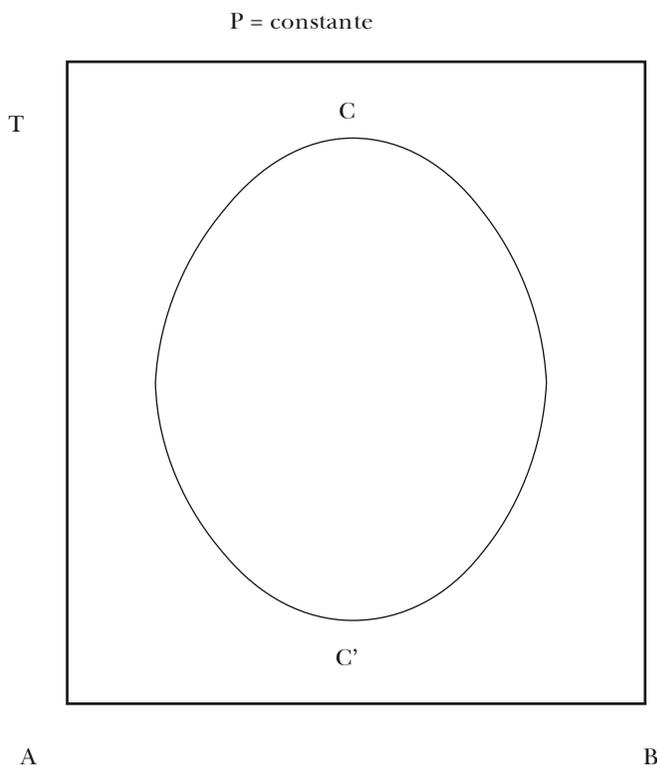
Mas, em temperaturas em que a pressão de vapor dos dois líquidos é pequena em relação à pressão externa constante que atua sobre o sistema, o vapor não está em equilíbrio com as fases condensadas e o sistema se chama *condensado*. Nesse caso,  $\varphi$  representa o número de fases condensadas. Assim, quando tiver um único líquido, o sistema é divariante, sendo necessário fornecer a composição e a temperatura para que fique determinado o estado do sistema. É o que acontece com todos os pontos externos às curvas conjugadas. Mas sempre que o sistema se encontrar dividido em duas camadas líquidas, sua variança é igual à unidade. Nesse caso basta fixar a temperatura para que fique determinada a composição das duas fases, ou basta dar a composição de uma única fase para que fique determinada a temperatura e a composição da outra fase.



**Figura 8.15** – Miscibilidade parcial com temperatura crítica de solubilidade inferior

Acontece, às vezes, que misturados dois líquidos a temperatura ambiente, sua miscibilidade diminui quando aquecidos, de modo que as curvas conjugadas assumem a forma invertida, representada na Figura 8.15, na qual aparece uma temperatura crítica de solubilidade inferior. Assim, por exemplo, trietilamina e água são completamente miscíveis a temperaturas inferiores a 18,5°C, mas tornam-se parcialmente miscíveis a temperaturas superiores. Comportamento semelhante apresentam os líquidos dimetilamina-água e paraldeído-água.

O decréscimo da miscibilidade com a ascensão da temperatura vai, em geral, até um certo ponto, depois do qual a miscibilidade aumenta. Se o sistema for estudado sob uma pressão suficientemente alta, é possível alcançar uma temperatura crítica de solubilidade superior, desde que essa esteja abaixo da temperatura crítica de qualquer dos líquidos.



**Figura 8.16** – Miscibilidade parcial com duas temperaturas críticas de solubilidade

Assim, o sistema nicotina-água apresenta uma curva fechada de miscibilidade (Figura 8.16), cujas temperaturas críticas de solubilidade são 61 °C e 208 °C, sob a pressão de uma atmosfera. Os pontos da área circunscrita pela curva representam sistemas bifásicos; os externos correspondem a sistemas homogêneos.

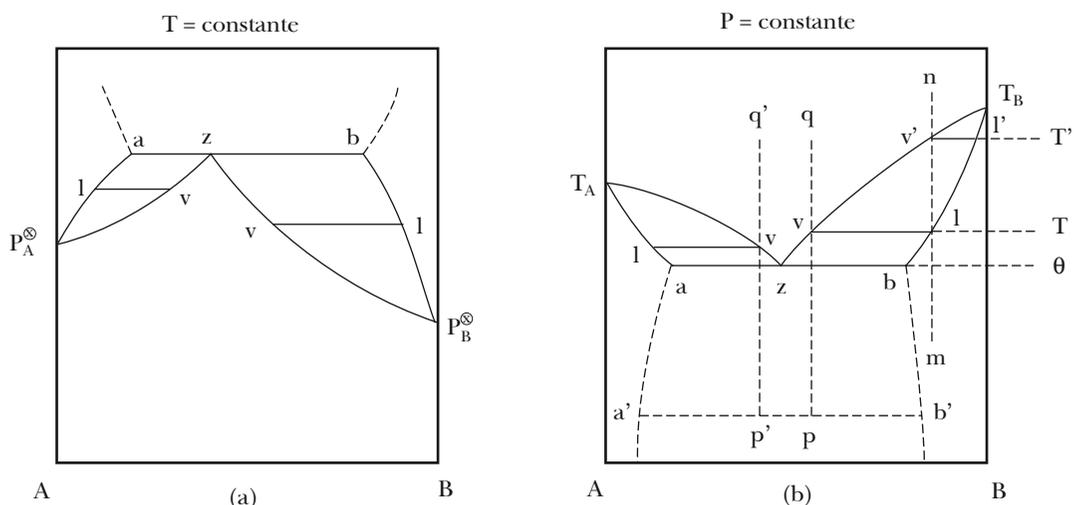
Sistemas com temperatura crítica de solubilidade inferior possuem também uma temperatura crítica de solubilidade superior, sob uma pressão suficientemente elevada. Uma elevação da pressão eleva o ponto  $C'$  e rebaixa o ponto  $C$  de tal forma que a área limitada pela curva fechada pode anular-se, tornando completa a miscibilidade dos dois líquidos.

O aumento da miscibilidade abaixo da “linha equatorial” da curva fechada indica que o desvio positivo, em relação à Lei de Raoult, converte-se em desvio negativo devido, sem dúvida, à formação

de composto entre os dois líquidos em grau tanto maior quanto mais baixa for a temperatura. Sistemas que possuem uma temperatura crítica de solubilidade inferior são quase sempre constituídos por uma substância hidrofílica e de uma amina ou de uma substância hidrofílica e outra portadora de um grupo cetônico. A formação de composto consiste provavelmente na formação de ligações hidrogênicas que se tornam tanto mais numerosas quanto mais baixas as temperaturas.

### 8.10 – EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR, A TEMPERATURA CONSTANTE E A PRESSÃO CONSTANTE, DE LÍQUIDOS PARCIALMENTE MISCÍVEIS

Mostrou-se, na seção 8.8, que, como consequência de um acentuado desvio positivo ( $\beta > 4$ ), a curva de pressão de vapor apresenta um patamar horizontal na região de composição em que se formam duas camadas líquidas.



**Figura 8.17** – Equilíbrios de líquidos parcialmente miscíveis com o vapor, a temperatura constante e a pressão constante

O diagrama (a) da Figura 8.17 dá a variação da pressão total de vapor com a composição do líquido (curva do líquido) e com a composição do vapor (curva do vapor), a temperatura constante, de um sistema constituído por dois líquidos parcialmente miscíveis.

Partindo de A puro, cuja pressão de vapor é  $P_A^{\otimes}$ , observa-se uma elevação da pressão de vapor ao adicionar-se o componente B. Este acréscimo continua até atingir-se o ponto a, representativo de uma solução saturada de B em A. Analogamente, partindo de B puro, de pressão de vapor  $P_B^{\otimes}$ , a adição de A produz uma elevação da pressão de vapor até atingir-se o ponto b, representativo da solução saturada de A em B.

Vê-se que, enquanto a composição se situa à esquerda de a ou à direita de b, soluções não saturadas estão em equilíbrio com vapores de composição variável, segundo o comportamento descrito para líquidos completamente miscíveis. Entretanto, sempre que a composição se situar na região de miscibilidade parcial, duas camadas líquidas, a e b, estão em equilíbrio com o *mesmo* vapor de composição z.

Em outras palavras, três fases conjugadas encontram-se sobre a linha de junção isotérmica e isobárica. Estes fatos são previstos pela regra das fases, pois, mantida constante a temperatura, tem-se

$$L^* = 3 - \varphi \quad (8.3)$$

de modo que o sistema será monovariante quando houver em equilíbrio apenas um líquido com o vapor, mas será invariante quando forem três as fases em equilíbrio (dois líquidos e um vapor).

Nesse último caso, a composição das três fases conjugadas permanece inalterada, embora possam variar as quantidades relativas destas fases. Outra consequência é que, havendo um único vapor em equilíbrio com as duas soluções líquidas, a pressão parcial de vapor de cada componente é a mesma nas duas camadas, pois se assim não fosse haveria destilação do componente de uma a outra fase, alterando sua composição (Figura 8.13).

O diagrama (b) da Figura 8.17, obtido por uma rotação do diagrama (a) em torno do eixo  $AB$ , dá a variação da temperatura de ebulição com a composição do líquido (curva do líquido) e com a composição do vapor (curva do vapor), a pressão constante, de um sistema constituído de líquidos parcialmente miscíveis.

Partindo de um componente  $A$  puro, cuja temperatura de ebulição é  $T_A$ , o acréscimo de  $B$  baixa a temperatura de ebulição até atingir-se o ponto  $a$ , representativo da solução saturada de  $B$  em  $A$ . Da mesma forma, partindo do componente  $B$  puro, cuja temperatura de ebulição é  $T_B$ , o acréscimo de  $A$  baixa a temperatura de ebulição até o ponto  $b$ , representativo da solução saturada de  $A$  em  $B$ . Este comportamento é análogo ao verificado para líquidos completamente miscíveis com um azeótropo de ponto de ebulição mínimo (Figura 8.9). Todavia, sempre que a composição se situar na região de miscibilidade parcial, formam-se duas soluções saturadas,  $a$  e  $b$ , em equilíbrio com o *mesmo* vapor  $z$ , possuindo ambas a mesma temperatura de ebulição.

O diagrama (b) da Figura 8.17 deve ser interpretado abaixo e acima da isoterma  $ab$ . Considere-se, em primeiro lugar, o comportamento do sistema ao longo da isopleta  $mn$ , situada na região das soluções não saturadas. À medida que calor é transmitido ao sistema, sua temperatura se eleva. A ebulição começa na temperatura  $T$ , desprendendo-se um vapor  $v$  mais rico em  $A$  que o líquido  $l$ . O líquido torna-se, portanto, mais rico em  $B$  e sua temperatura de ebulição se eleva até  $T'$ , quando o vapor  $v'$  está em equilíbrio com a última gota do resíduo  $l'$ . A temperaturas superiores o sistema se encontra totalmente sob a forma de vapor.

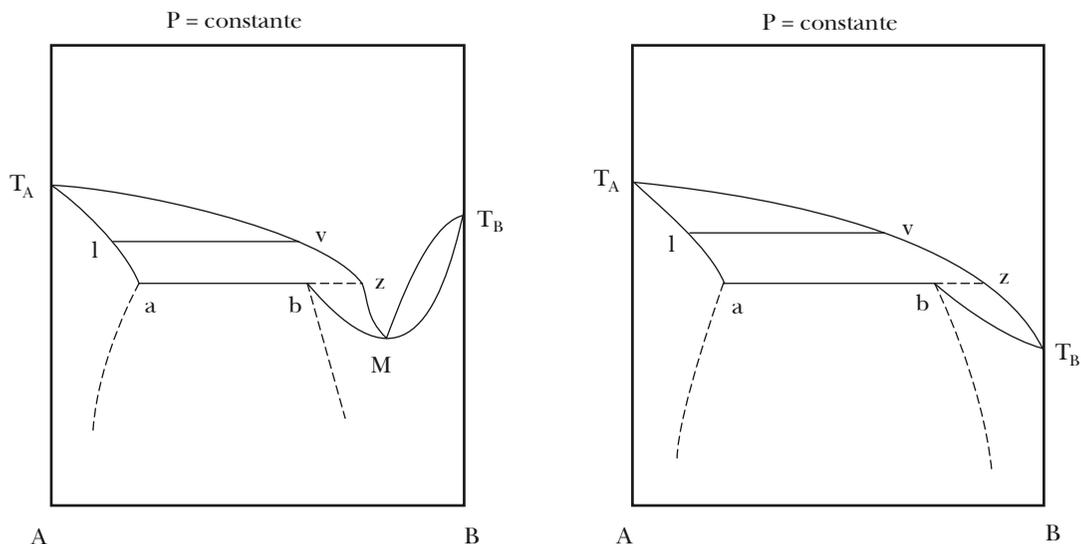
A segunda isopleta,  $pq$ , situa-se na região de miscibilidade parcial. O ponto  $p$  representa um sistema dividido entre as duas camadas líquidas,  $a'$  e  $b'$ . O aquecimento leva à temperatura de ebulição,  $\theta$ , quando as soluções líquidas conjugadas,  $a$  e  $b$ , estão em equilíbrio com o vapor  $z$ . O sistema agora é invariante e o calor comunicado não eleva a temperatura, mas produz mais vapor  $z$  em detrimento das camadas líquidas. Entretanto, o vapor  $z$  é mais rico em  $A$  que o sistema original. Por isso, a camada  $a$  vaporiza de preferência até que permaneça a camada  $b$ . Mas o sistema, agora, é monovariante outra vez; a temperatura se eleva, enquanto a composição do líquido varia ao longo de  $bl$  e a do vapor ao longo de  $zv$ . Por fim, quando a composição do vapor é idêntica à do sistema global, no ponto  $v$ , a destilação atinge o seu fim, de sorte que em  $q$  o sistema se encontra todo sob forma de vapor.

No caso da isopleta ficar situada entre  $a$  e  $z$ , repetem-se os mesmos fenômenos, mas é a camada  $b$  que destila preferencialmente na temperatura  $\theta$ , deixando como resíduo a camada  $a$ . Mais uma vez o sistema se torna monovariante, a temperatura se eleva, enquanto a composição do líquido varia ao longo de  $al$  e a do vapor ao longo de  $zv$ .

Todos os sistemas cuja composição global se situa à direita de  $z$  vão dar, por destilação fracionada, o líquido  $B$  no resíduo e um destilado de composição  $z$  dividido entre as camadas  $a$  e  $b$ . Da

mesma forma, quando a composição global se situa à esquerda de  $z$ , a destilação fracionada dá o líquido  $A$  no resíduo e um destilado  $z$ , como anteriormente.

Portanto, o ponto  $z$  tem propriedades semelhantes à de um azeótropo de ponto de ebulição mínimo. Qualquer mistura de composição  $z$  destila sem variação da composição, sendo impossível separar dela qualquer dos componentes. Sistemas que exibem tal comportamento são, por exemplo, água e anilina, água e acetato de etila, água e álcool amílico.



**Figura 8.18** – Outras modalidades de equilíbrios de líquidos parcialmente miscíveis com o vapor a pressão constante

Existem ainda duas variantes do caso apresentado na Figura 8.17. Essas são indicadas na Figura 8.18 em diagramas de destilação isobárica.

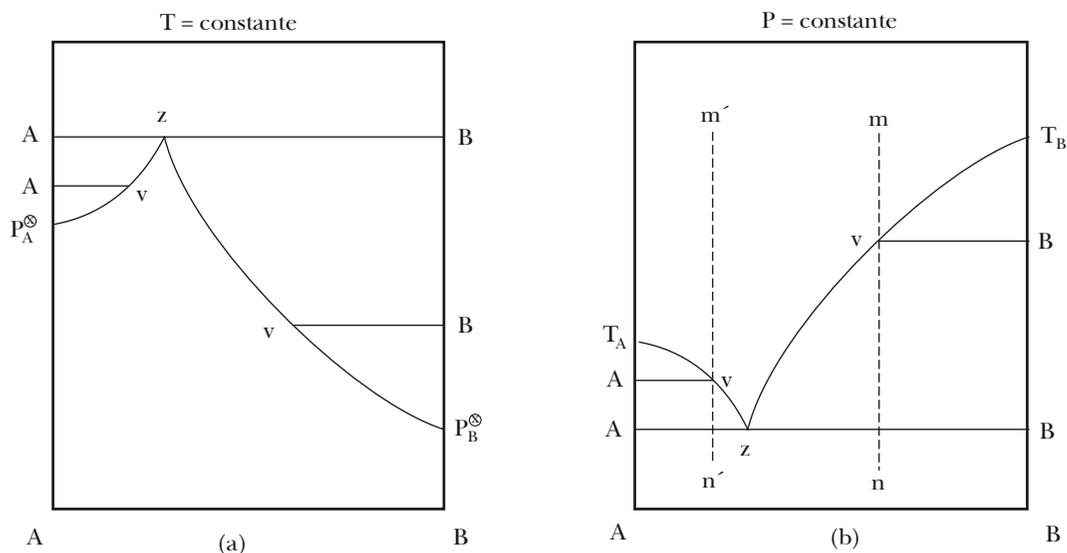
A primeira delas consiste numa combinação de uma destilação de soluções diluídas no intervalo à esquerda de  $a$ , destilação de duas camadas no intervalo  $ab$ , com destilado de composição fixa  $z$ , e uma destilação com azeótropo  $M$  de ponto de ebulição mínimo no intervalo situado à direita de  $b$ . A destilação fracionada leva aos líquidos  $A$  puro no resíduo e à mistura  $M$ , de ponto de ebulição mínimo, no destilado. Água e fenol ou água e metiltilcetona são exemplos desta variante.

Na segunda, o componente  $B$  tem o ponto de ebulição mais baixo do que qualquer mistura. Por isso é possível a separação entre os componentes por destilação fracionada, não obstante a formação de duas camadas entre  $a$  e  $b$ . Nesse caso, o primeiro destilado tem a composição  $z$  e o resíduo é  $A$  puro. O destilado  $z$  pode, então, ser destilado para produzir  $B$  puro, deixando um segundo resíduo constituído de  $A$  puro.

### 8.11 – EQUILÍBRIOS LÍQUIDO-VAPOR, A TEMPERATURA CONSTANTE E A PRESSÃO CONSTANTE, DE LÍQUIDOS IMISCÍVEIS

Embora não haja líquidos absolutamente imiscíveis, pode-se admitir uma imiscibilidade virtual em alguns pares deles. Os equilíbrios de líquidos imiscíveis,  $A$  e  $B$ , com o vapor, a temperatura constante

e a pressão constante, são descritos nos diagramas (a) e (b) da Figura 8.19. Esses se derivam dos diagramas da Figura 8.17, afastando os pontos *a* e *b* da linha de junção até as posições correspondentes aos líquidos imiscíveis *A* e *B* em equilíbrio com o vapor *z* de composição constante.



**Figura 8.19** – Equilíbrios líquido-vapor a temperatura constante e a pressão constante no caso de imiscibilidade total

Considere-se, em primeiro lugar, o diagrama (a) da Figura 8.19. Dois líquidos imiscíveis só podem coexistir em equilíbrio com um vapor cuja pressão será necessariamente

$$P = P_A^{\otimes} + P_B^{\otimes} \quad (8.7)$$

pois, sendo imiscíveis, cada qual exerce a mesma pressão de vapor que exerceria sozinho, quaisquer que sejam as suas quantidades relativas.

Além disso, admitindo-se que este vapor se comporta como uma mistura de gases ideais, a sua composição *z* será determinada necessariamente pela volatilidade relativa dos líquidos, pois

$$\frac{x'_A}{x'_B} = \frac{P_A^{\otimes}}{P_B^{\otimes}} \quad \text{ou} \quad \frac{n'_A}{n'_B} = \frac{P_A^{\otimes}}{P_B^{\otimes}} \quad (8.8)$$

Assim, por exemplo, água e sulfeto de carbono são praticamente imiscíveis na temperatura ambiente. A 26,87 °C as pressões de vapor desses líquidos são, respectivamente, 26,3 mmHg e 388,7 mmHg, cuja soma perfaz 415 mmHg. A medida da pressão de vapor em equilíbrio com estes líquidos, na mesma temperatura, resulta em 412,3 mmHg, muito próxima da soma. Por outro lado, a composição deste vapor está deslocada, obviamente, a favor do sulfeto na proporção de 388,7/26,3, em fração molar. O comportamento descrito está de acordo com a regra das fases, pois, a temperatura constante,

$$L^* = 3 - \varphi \quad (8.3)$$

e, como são três as fases em equilíbrio, o sistema é invariante. É o que mostra a linha de junção *AzB*, entre os pontos representativos das três fases, sob uma pressão constante *P*, que é a pressão de vapor *z*.

O diagrama (a) pode ser examinado, agora, abaixo da linha *AzB*. Partindo de *A*, cuja pressão de vapor é  $P_A^{\otimes}$ , e acrescentando *B* aos poucos, este volatiliza integralmente, formando com o vapor de

A um vapor  $v$  que vai se enriquecendo em  $B$  até atingir a composição  $z$ . Nesse momento, o líquido  $B$  adicionado vai formar uma terceira fase e o sistema torna-se invariante. Descrição semelhante pode se dar ao processo que ocorre quando se parte de  $B$  puro e, gradualmente, acrescenta-se  $A$ .

Passando agora ao diagrama ( $b$ ) da Figura 8.19, onde a linha de junção  $AzB$  representa os líquidos  $A$  e  $B$  em equilíbrio com o vapor  $z$ , sob pressão constante, a temperatura  $\theta$  de equilíbrio chama-se agora temperatura de ebulição do sistema. Mas, em virtude da equação (8.7), o sistema global é mais volátil que qualquer dos componentes e sua temperatura de ebulição  $\theta$  é, por isso, inferior às temperaturas de ebulição,  $T_A$  e  $T_B$ , dos componentes puros. Como o sistema é invariante, esta temperatura  $\theta$  se mantém inalterada, assim como a composição  $z$  do vapor em equilíbrio, quaisquer que sejam as quantidades dos líquidos  $A$  e  $B$  presentes.

Seja o sistema constituído de água ( $A$ ) e anilina ( $B$ ), cujas temperaturas de ebulição se situam, respectivamente, a  $100^\circ\text{C}$  e  $184,4^\circ\text{C}$ , sob pressão de 1 atm. Verifica-se que, independentemente da proporção entre os dois líquidos, a temperatura de ebulição do sistema é de  $98,5^\circ\text{C}$ , inferior não só à temperatura de ebulição da anilina como à da própria água. Nessa temperatura, as pressões parciais de vapor devem somar 1 atm, isto é,

$$P = P_A^\circ + P_B^\circ = 717 + 43 = 760 \text{ mmHg}$$

A proporção dos componentes no vapor  $z$  é dada pela equação (8.8). Para se obter essa proporção em unidades de massa, basta lembrar que

$$n'_A = M'_A / \bar{M}_A \quad n'_B = M'_B / \bar{M}_B$$

de sorte que a relação (8.8) dá

$$\frac{M'_A}{M'_B} = \frac{P_A^\circ \bar{M}_A}{P_B^\circ \bar{M}_B} \quad (8.9)$$

Se este vapor for condensado, obtém-se um destilado de mesma composição, no qual se separam duas camadas líquidas na proporção dada por (8.9). Assim, no caso citado, tem-se a seguinte fração mássica dos componentes no destilado:

$$\frac{M'_A}{M'_B} = \frac{717 \times 18,02}{43 \times 93,13} = \frac{12917,5}{4004,6} = \frac{3,22}{1}$$

Isso significa que de um total de 4,22 unidades de massa destilada uma é de anilina ou, dito de outra forma, o destilado contém 23 % de anilina e 77 % de água, em camadas distintas que podem ser facilmente separadas num funil separador.

A destilação de líquidos imiscíveis é utilizada no laboratório e na indústria para a purificação de líquidos orgânicos cuja temperatura de ebulição é muito elevada, ou que tendem a se decompor quando aquecidos à sua temperatura de ebulição, sob a pressão atmosférica. O segundo líquido é geralmente a água e, por isso, o processo é conhecido como destilação a vapor. O sistema líquido orgânico-água é destilado, seja por aquecimento direto, seja por injeção de vapor de água no seio do líquido orgânico, seguida de condensação dos vapores desprendidos.

A destilação de líquidos imiscíveis pode ser utilizada para a determinação aproximada da massa molar de um líquido, quando conhecida a do outro, assim como as pressões de vapor de ambos na temperatura de ebulição do sistema. Seja o sistema água ( $A$ ) e clorobenzeno ( $B$ ) que ferve a  $90,2^\circ\text{C}$  sob a pressão de 740,2 mmHg, obtendo-se no destilado a proporção de 1/2,47 entre a massa de água e a de clorobenzeno. Nessa temperatura, a pressão de vapor da água é de 530,1 mmHg e a do clorobenzeno deverá ser  $740,2 - 530,1 = 210,1$  mmHg. A equação (8.9) nos dá, para a massa molar do clorobenzeno,

$$\bar{M}_B = \frac{M'_B P_A^\circ}{M'_A P_B^\circ} \bar{M}_A = \frac{2,47}{1} \times \frac{530,1}{210,1} \times 18,02 = 112,3$$

enquanto o valor calculado pela soma das massas atômicas é 112,6.

O diagrama (*b*) deve ser interpretado nas regiões situadas abaixo e acima da linha de junção *AzB*. Considere-se, para isso, a evolução do sistema ao longo da isopleta *mn*, enquanto recebe calor do meio externo. Em *n* os dois líquidos encontram-se a uma temperatura inferior à de ebulição e o vapor inexistente. Mas na temperatura de ebulição  $\theta$ , os líquidos *A* e *B* estão em equilíbrio com o vapor de composição *z*. O sistema é invariante e todo o calor é empregado na vaporização dos líquidos. No entanto, como o vapor *z* é mais rico em *A* que o sistema global, é o líquido *A* que destila preferentemente deixando, por fim, o líquido *B* como resíduo. Tendo perdido uma fase, o sistema torna-se monovariante. Enquanto a temperatura sobe, é o resíduo *B* que destila de modo que a composição do vapor se altera, diluindo-se com *B* ao longo de *zv*. Na temperatura *T*, todo o sistema está sob forma de vapor *v* em equilíbrio com a última gota do líquido *B*. Finalmente, em *m* o sistema encontra-se todo sob forma de vapor, que é divariante.

Evolução semelhante segue um sistema que recebe calor ao longo de uma isopleta situada à esquerda de *z*. Mas agora é o líquido *A* que fica no resíduo e é a destilação deste que dilui o vapor ao longo de *zv*.

## 8.12 – LEI DA DISTRIBUIÇÃO

Tratando-se de sistemas constituídos de líquidos imiscíveis, é oportuno incluir o estudo da Lei da Distribuição, ou Repartição. Conforme já havia observado Berthelot (1872), um soluto adicionado a dois líquidos imiscíveis, ou fracamente miscíveis, distribui-se entre eles de tal sorte que as concentrações do soluto nas duas fases guardam entre si uma razão constante, numa dada temperatura, independente do valor destas concentrações, isto é,

$$\frac{C^{(1)}}{C^{(2)}} = \text{constante} \quad (8.10)$$

onde  $C^{(1)}$  é a concentração do soluto no líquido (1) e  $C^{(2)}$  é a concentração no líquido (2).

A experiência mostra que esta razão, chamada constante ou coeficiente de distribuição, só se mantém inalterável no intervalo de pequenas concentrações, isto é, quando as soluções resultantes são diluídas. Se a solubilidade da substância adicionada for muito pequena, as soluções saturadas ainda são diluídas e a relação (8.10) se aplica também às soluções saturadas, isto é,

$$\frac{C^{(1)}}{C^{(2)}} = \frac{S^{(1)}}{S^{(2)}} = \text{constante} \quad (8.11)$$

onde  $S^{(1)}$  e  $S^{(2)}$  são as solubilidades da substância nos dois líquidos.

A Lei de Henry, que trata da influência da pressão na solubilidade de um gás num líquido (seção 7.2) é um caso particular da Lei da Distribuição, devendo-se considerar o gás como distribuído entre o espaço vazio e o solvente, numa razão constante.

A Lei da Distribuição está implícita na regra das fases. Note-se que duas camadas líquidas em equilíbrio, sob a pressão atmosférica, constituem um sistema condensado, pois o vapor está excluído do equilíbrio. Como são três os componentes,

$$L = c + 2 - \varphi = 3$$

Mas, a temperatura e pressão constantes, dois graus de liberdade estão excluídos e o sistema é monovariante. Isso significa que, dada a concentração do soluto numa solução, a sua concentração na outra solução fica determinada e determinada fica a razão entre ambas.

Uma expressão mais geral da Lei da Distribuição, válida tanto para soluções diluídas como concentradas, é obtida da condição geral de equilíbrio. Como se viu, num sistema heterogêneo em equilíbrio, a temperatura e pressão constantes, o potencial químico de cada componente é o mesmo em todas as fases de que participa. Portanto, para o soluto distribuído entre duas fases,

$$\mu^{(1)} = \mu^{(2)} \quad (8.12)$$

$$\begin{aligned} \mu^{0(1)} + RT \ln a^{(1)} &= \mu^{0(2)} + RT \ln a^{(2)} \\ \mu^{0(2)} - \mu^{0(1)} &= RT \ln \frac{a^{(1)}}{a^{(2)}} \end{aligned} \quad (8.13)$$

Mas a diferença à esquerda é uma constante, numa dada temperatura, e, como consequência, tem-se

$$\frac{a^{(1)}}{a^{(2)}} = \text{constante} \quad (8.14)$$

que é a expressão exata da Lei da Distribuição, válida para todas as concentrações.

Se as soluções forem diluídas (seção 4.19), as atividades na equação (8.14) podem ser substituídas pelas frações molares, isto é,

$$\frac{x^{(1)}}{x^{(2)}} = \text{constante} \quad (8.15)$$

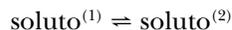
Por outro lado, em soluções diluídas, verifica-se proporcionalidade entre fração molar, molaridade e molalidade do soluto. Chega-se, assim, por via termodinâmica, à expressão empírica (8.10), válida apenas para soluções diluídas.

$$\frac{C^{(1)}}{C^{(2)}} = \text{constante} \quad (8.10)$$

É interessante notar que a expressão (8.13) é simplesmente a conhecida relação entre a energia de Gibbs padrão de reação e a constante de equilíbrio químico

$$\Delta G^0 = -RT \ln K$$

aplicada à transformação



$$\text{sendo } \Delta G^0 = \mu^{0(2)} - \mu^{0(1)} \text{ e } K = a^{(2)} / a^{(1)}.$$

A Tabela 8.4 dá os coeficientes de distribuição do iodo, dióxido de enxofre e cloreto de mercúrio II entre a água e um solvente orgânico, num certo intervalo de concentração, utilizando a equação aproximada (8.10).

O coeficiente de distribuição, como qualquer constante de equilíbrio, varia com a temperatura e esta variação pode ser expressa pela equação de van't Hoff, na qual  $\Delta H$  representa agora a entalpia de transferência de um mol do soluto da fase (1) para a fase (2).

TABELA 8.4 – COEFICIENTES DE DISTRIBUIÇÃO A 25 °C

| I <sub>2</sub> entre H <sub>2</sub> O (1) e CCl <sub>4</sub> (2) |                                    | SO <sub>2</sub> entre H <sub>2</sub> O (1) e CHCl <sub>3</sub> (2) |                                    | HgCl <sub>2</sub> entre H <sub>2</sub> O (1) e C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> (2) |                                    |
|--|------------------------------------|--|------------------------------------|--|------------------------------------|
| C <sup>(1)</sup>   | C <sup>(1)</sup> /C <sup>(2)</sup> | C <sup>(1)</sup>   | C <sup>(1)</sup> /C <sup>(2)</sup> | C <sup>(1)</sup>   | C <sup>(1)</sup> /C <sup>(2)</sup> |
| 0,0002   | 0,0117                             | 0,1  | 1,20                               | 0,001  | 11,97                              |
| 0,0005   | 0,0117                             | 0,2  | 1,06                               | 0,005  | 12,31                              |
| 0,0007   | 0,0117                             | 0,4  | 0,98                               | 0,010  | 12,73                              |
| 0,0010   | 0,0116                             | 0,7  | 0,94                               | 0,015  | 13,16                              |
| 0,0011   | 0,0114                             | 1,1  | 0,92                               | 0,025  | 14,01                              |

### 8.13 – ASSOCIAÇÃO E DISSOCIAÇÃO DO SOLUTO

A Lei da Distribuição se aplica a uma dada espécie molecular distribuída entre dois líquidos. Então, se o soluto se encontra parcialmente dissociado ou associado, numa ou ambas as camadas líquidas, a lei se aplica apenas à espécie que possui em ambas as fases a mesma massa molecular (Nernst, 1891).

Assim, por exemplo, o ácido benzóico, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COOH, distribui-se entre a água e o benzeno, mas enquanto sofre fraca ionização na água, apresenta-se em grande parte associado no benzeno sob forma de moléculas (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COOH)<sub>2</sub>. Nesse caso, a Lei da Distribuição não se formula com as concentrações totais C<sup>(1)</sup> e C<sup>(2)</sup>, do ácido em cada fase, mas sim com as concentrações C<sub>A</sub><sup>(1)</sup> e C<sub>A</sub><sup>(2)</sup>, da espécie C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COOH, que é a única comum às duas fases.

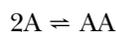
Em geral, se  $\alpha$  é o grau de dissociação ou de associação do soluto,  $1 - \alpha$  representa a fração do soluto que permanece inalterada. A esta espécie, A, aplica-se a Lei da Distribuição:

$$\frac{C_A^{(1)}}{C_A^{(2)}} = \frac{C^{(1)}(1 - \alpha_1)}{C^{(2)}(1 - \alpha_2)} \quad (8.16)$$

Voltando ao caso do ácido benzóico, distribuído entre água (1) e benzeno (2), na primeira fase, o grau de ionização é muito pequeno por se tratar de um ácido fraco e a concentração da espécie não-ionizada pode ser considerada igual à concentração total do ácido.

$$C_A^{(1)} = C^{(1)} \quad (8.17)$$

Mas no benzeno, verifica-se um equilíbrio entre as espécies C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COOH e (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COOH)<sub>2</sub>, que pode ser assim representado



tendo por constante

$$K_c = \frac{C_{AA}}{C_A C_A}$$

A concentração da espécie A, no benzeno, será dada por

$$C_A^{(2)} = \sqrt{\frac{C_{AA}}{K_c}} = \text{constante} \times \sqrt{C_{AA}}$$

Mas como o ácido dissolvido no benzeno se encontra praticamente todo dimerizado, tem-se

$$C_{AA} \approx \frac{C^{(2)}}{2}$$

expressão que pode ser introduzida na equação anterior com o seguinte resultado

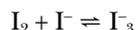
$$C_A^{(2)} = \text{constante} \times \sqrt{C^{(2)}} \quad (8.18)$$

Dividindo a equação (8.17) pela (8.18), obtém-se como expressão para a Lei da Distribuição

$$\frac{C^{(1)}}{\sqrt{C^{(2)}}} = \text{constante} \quad (8.19)$$

Os dados reunidos na Tabela 8.5 confirmam a validade da Lei da Distribuição assim modificada e mostram que a razão  $C^{(1)}/C^{(2)}$  entre as concentrações totais do ácido varia consideravelmente.

A constatação que a Lei da Distribuição se aplica apenas às espécies moleculares comuns às duas soluções conduz a algumas aplicações interessantes. Assim, por exemplo, quando o iodo é dissolvido numa solução aquosa de iodeto de potássio, ocorre uma combinação parcial com íons iodeto para formar  $I_3^-$ , isto é,



e se quer saber que fração do iodo dissolvido se mantém intacta sob a forma  $I_2$ . Para isso, determina-se em primeiro lugar a constante de distribuição do iodo entre água e um solvente orgânico como  $CCl_4$ . Numa segunda experiência, o iodo é distribuído entre o mesmo líquido orgânico e uma solução aquosa de iodeto. Determina-se, agora, a concentração do iodo no líquido orgânico onde todo ele se encontra em forma de moléculas  $I_2$  e a concentração total do iodo na solução de iodeto. Admitindo a validade do coeficiente de distribuição, antes encontrado para a água pura e o líquido orgânico, a concentração da espécie  $I_2$ , na solução aquosa de iodeto, pode ser determinada.

TABELA 8.5 – DISTRIBUIÇÃO DO ÁCIDO BENZOICO ENTRE ÁGUA (1) E BENZENO (2) A 20 °C

| $C^{(1)}$ (mol.L <sup>-1</sup> ) | $C^{(2)}$ (mol.L <sup>-1</sup> ) | $C^{(1)} / C^{(2)}$ | $C^{(1)} / \sqrt{C^{(2)}}$ |
|----------------------------------|----------------------------------|---------------------|----------------------------|
| 0,0488                           | 0,364                            | 0,134               | 0,0256                     |
| 0,0800                           | 0,859                            | 0,093               | 0,0273                     |
| 0,0160                           | 3,380                            | 0,047               | 0,0275                     |
| 0,0237                           | 7,530                            | 0,030               | 0,0273                     |

## 8.14 – EXTRAÇÃO DO SOLUTO POR MEIO DE UM SEGUNDO SOLVENTE

Deduz-se da Lei da Distribuição que um soluto pode ser parcialmente extraído de uma solução, quando esta é agitada com um segundo solvente que não seja miscível com o primeiro. É evidente que esta extração será tanto mais eficaz quanto mais alto for o coeficiente de distribuição do soluto entre o segundo e o primeiro solvente.

Este princípio é muito utilizado em Química Orgânica para extrair um produto orgânico de uma solução aquosa por meio de um solvente orgânico imiscível na água, como o éter, por exem-

plo, pois substâncias orgânicas são mais solúveis em solventes orgânicos que na água. Da mesma forma, a extração é utilizada na indústria para extrair de um produto impurezas nocivas, tratando este produto com um líquido imiscível no qual as impurezas são solúveis.

Considere-se, agora, o cálculo da eficiência de um processo de extração, admitindo-se que o soluto se distribui entre o éter (1) e a água (2) sem alteração do seu estado molecular. Suponha-se que  $V$  litros de uma solução aquosa, contendo  $M_0$  gramas de soluto, sejam agitados com  $L$  litros de éter. Após esta primeira extração, ainda permanecem  $M_1$  gramas de soluto na solução aquosa, enquanto  $(M_0 - M_1)$  gramas foram transferidas para o éter. Sendo então  $k$  o coeficiente de distribuição entre o éter (1) e a água (2), tem-se

$$\frac{C^{(1)}}{C^{(2)}} = \frac{(M_0 - M_1)/L}{M_1/V} = k \quad (8.20)$$

$$M_1 = M_0 \frac{V}{kL + V}$$

Após a segunda extração, com o mesmo volume  $L$  de éter, a massa de soluto na solução aquosa se reduz a

$$M_2 = M_0 \left( \frac{V}{kL + V} \right)^2$$

Generalizando, após  $n$  extrações repetidas, com o mesmo volume  $L$  de éter, a massa de soluto restante na solução aquosa será

$$M_n = M_0 \left( \frac{V}{kL + V} \right)^n \quad (8.21)$$

Sendo conhecido o coeficiente de distribuição, esta equação permite calcular o número  $n$  de extrações necessárias para reduzir a massa do soluto na solução aquosa de  $M_0$  a  $M_n$ .

A eficiência da extração será tanto maior quanto menor for a razão  $M_n/M_0$  para um dado volume  $nL$  de extrator utilizado. A equação (8.21) mostra ser preferível um  $n$  elevado e um  $L$  pequeno. A eficiência é maior com um grande número de extrações repetidas com pequenos volumes de extrator.

## 8.15 – PROBLEMAS PROPOSTOS

**8.1)** O diagrama da Figura 8.20 representa o equilíbrio líquido-vapor para o sistema hexano-heptano sob pressão de 1 atm. Suponha que 50 mols de uma mistura dessas substâncias, na qual a fração molar do heptano é 0,60, sejam submetidos a destilação em equilíbrio, sob pressão constante de 1 atm.

- Em que temperatura essa solução entra em ebulição?
- Qual é a composição do primeiro vapor que se forma?
- Qual é a composição da última gota de líquido que vaporiza?
- A que temperatura isso ocorre?

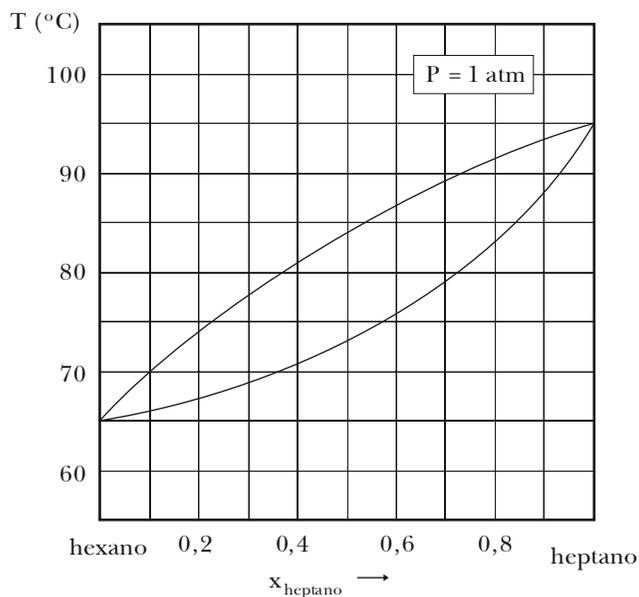


Figura 8.20 – Sistema hexano-heptano

8.2) Ainda em relação ao sistema hexano-heptano do problema 8.1, determine:

- Qual a composição do vapor e do líquido em equilíbrio, na temperatura de 80 °C, para um sistema formado por 5 móis de cada componente?
- Para esse mesmo sistema, qual é o número de móis de hexano presentes no líquido e no vapor em equilíbrio nessa temperatura?

8.3) Os dados da Tabela 8.6 foram obtidos para o equilíbrio líquido-vapor, sob pressão constante de 1 atm, para o sistema de líquidos totalmente miscíveis A-B.

TABELA 8.6 – SISTEMA A-B

| T (°C) | % ponderal B no líquido | % ponderal B no vapor |
|--------|-------------------------|-----------------------|
| 280    | 100                     | 100                   |
| 275    | 96                      | 87                    |
| 270    | 90                      | 75                    |
| 262    | 79                      | 58                    |
| 252    | 65                      | 37                    |
| 247    | 55                      | 29                    |
| 241    | 42                      | 20                    |
| 231    | 20                      | 7                     |
| 225    | 0                       | 0                     |

- Construa o diagrama de equilíbrio  $T_c$  versus composição a partir dos dados da tabela.

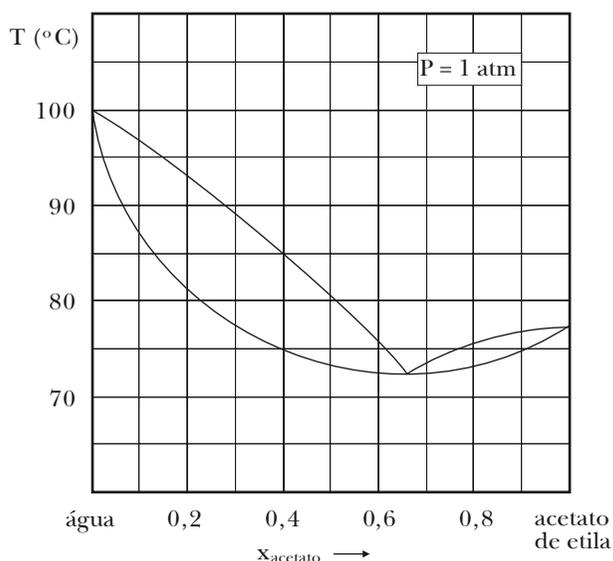
b) Para um sistema formado por 50 g de B e 50 g de A, qual a massa e a composição do líquido e do vapor em equilíbrio, na temperatura de 250 °C?

c) Partindo de 100 kg de uma mistura líquida com 11 % em peso de A, qual componente e em que quantidade será obtido puro no destilado, quando se realizar uma destilação fracionada em coluna 100 % eficiente?

**8.4)** Considere o sistema água-acetato de etila, cujo equilíbrio líquido-vapor está representado no diagrama da Figura 8.21.

a) Qual o tipo de desvio que este sistema apresenta em relação à idealidade?

b) Determine o resultado final da destilação fracionada de uma mistura líquida de composição inicial  $x_{\text{acetato}} = 0,30$ .



**Figura 8.21** – Sistema água-acetato de etila

**8.5)** O diagrama da Figura 8.22 refere-se ao equilíbrio líquido-vapor para o sistema de líquidos A e B. Considere um sistema formado por 25 mols de B e 75 mols de A a 85 °C.

a) Qual é a composição das fases em equilíbrio?

b) Qual a quantidade de vapor e de líquido em equilíbrio?

c) Quantos mols de B estão presentes na fase vapor?

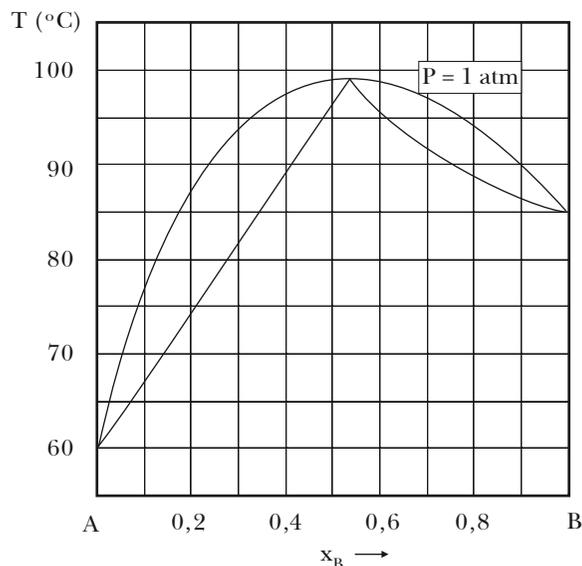


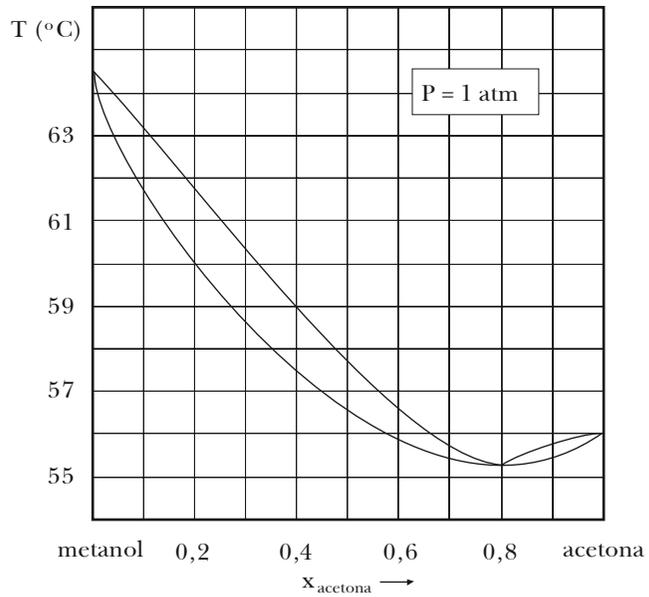
Figura 8.22 — Sistema A-B

8.6) Seja o sistema de líquidos  $\text{CS}_2$  e acetato de metila, sob pressão de 1 atm, cujos pontos de ebulição variam com a composição do líquido e do vapor conforme a Tabela 8.7.

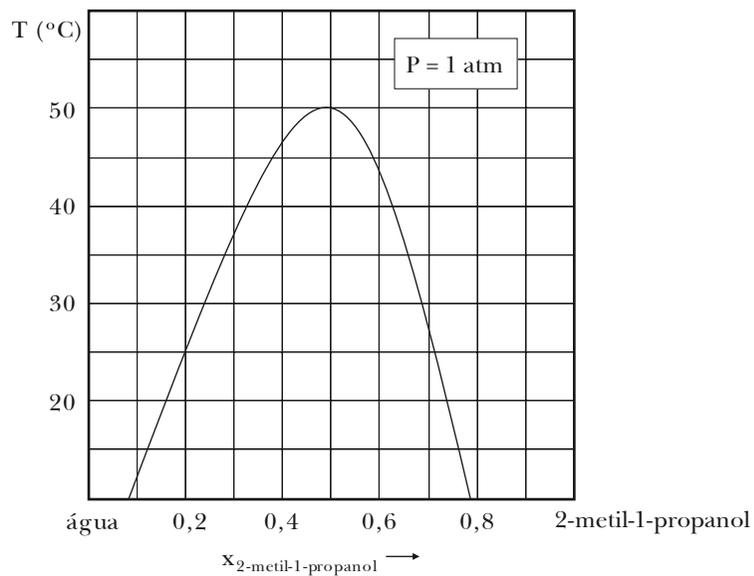
TABELA 8.7 – SISTEMA  $\text{CS}_2$ -ACETATO DE METILA

| $T_c$ (°C)                             | 56,3 | 50,0 | 46,0 | 42,0 | 35,0 | 40,0 | 43,0 | 46,2 |
|--|------|------|------|------|------|------|------|------|
| %molar de acetato de metila no líquido | 0    | 8    | 15   | 27   | 65   | 82   | 95   | 100  |
| %molar de acetato de metila no vapor   | 0    | 26   | 40   | 56   | 65   | 71   | 82   | 100  |

- Construa o diagrama de equilíbrio  $T_c$  versus composição a partir dos dados da tabela.
  - Que tipo de desvio este sistema apresenta em relação à idealidade?
  - Uma solução, inicialmente líquida, contendo 20 mol % de acetato de metila, é aquecida em recipiente fechado, sob pressão constante, até que 50 % da solução tenha evaporado. A que temperatura isso ocorre? Qual a composição do líquido em equilíbrio com o vapor nessa temperatura?
  - Para um sistema formado por 50 mols de acetato de metila e 50 mols de  $\text{CS}_2$ , a 41 °C, qual o número de mols e a composição do líquido e do vapor em equilíbrio?
- 8.7) O diagrama da Figura 8.23 representa o equilíbrio líquido-vapor para o sistema metanol-acetona, sob pressão de 1 atm. Suponha que 50 mols de uma mistura com  $x_{\text{acetona}} = 0,40$  sejam submetidos à destilação em equilíbrio sob pressão constante de 1 atm.
- Qual é a composição do primeiro vapor que se forma?
  - Qual é a composição da última gota de líquido que vaporiza?
  - A que temperatura se encerra o processo de destilação em equilíbrio? Por quê?
  - Qual é a composição do líquido e do vapor em equilíbrio a 58 °C?
  - Qual é o número de mols de acetona presente no líquido e no vapor com ele em equilíbrio, na temperatura de 58 °C?



**Figura 8.23** – Sistema metanol-acetona



**Figura 8.24** – Sistema água-2-metil-1-propanol

- 8.8) Ainda em relação ao sistema metanol-acetona, sob pressão de 1 atm, de que trata o problema 8.7:
- Qual o tipo de desvio que esse sistema apresenta em relação à Lei de Raoult? Sugira uma possível causa, em nível molecular, para esse comportamento.

b) Um resíduo industrial consiste de uma mistura desses componentes, com  $x_{\text{acetona}} = 0,20$ . Qual dos componentes poderá ser recuperado puro por destilação fracionada desse resíduo industrial? Onde será recuperado, no destilado ou na caldeira? Por quê?

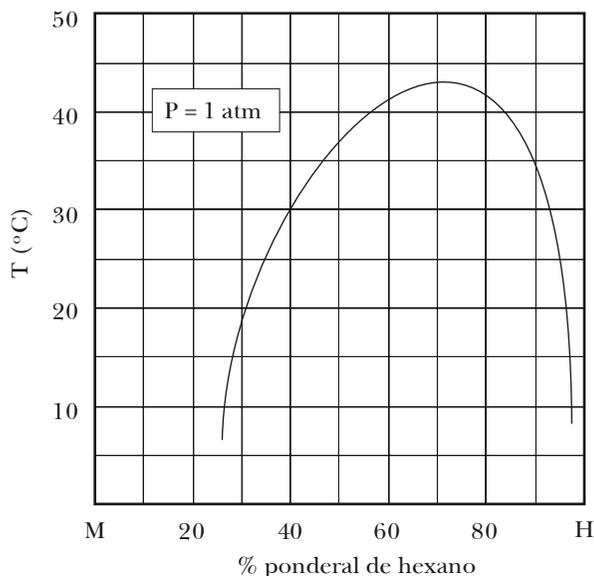
**8.9)** O diagrama da Figura 8.24 representa o equilíbrio entre fases condensadas de um sistema formado pelos líquidos parcialmente miscíveis água e 2-metil-1-propanol, sob pressão de 1 atm.

- Aplique a regra das fases a este sistema, determinando a variação de um ponto situado na parte interna da curva e de um outro ponto situado na região externa à curva.
- Proponha um método para determinar experimentalmente a curva de equilíbrio entre fases para esse sistema de líquidos parcialmente miscíveis.
- Considere uma mistura formada por 5 mols de 2-metil-1-propanol e 15 mols de água a 25 °C. Qual a composição das fases em equilíbrio nessa temperatura?

**8.10)** O sistema formado pelos líquidos M e N apresenta miscibilidade parcial a 30 °C. Duzentos gramas de uma mistura de ambos os líquidos, com 55 % em peso de N, apresenta duas soluções conjugadas, uma com 20 % em peso de N e a outra com 85 % em peso de N. Calcule qual a massa de líquido N que deve ser adicionada a este sistema para que ele se torne homogêneo nessa mesma temperatura.

**8.11)** O diagrama da Figura 8.25 representa o equilíbrio entre fases condensadas para o sistema de líquidos parcialmente miscíveis metanol-hexano sob pressão constante de 1 atm.

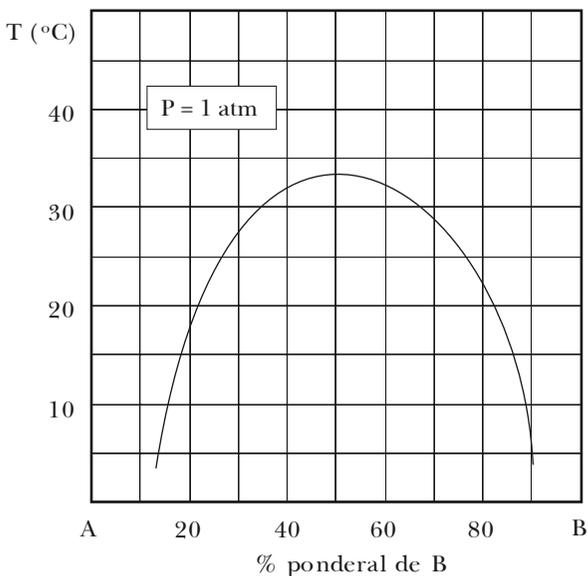
- Considere uma mistura de ambos os líquidos formada por 40 g de hexano e 10 g de metanol a 30 °C e 1 atm. Calcule a massa de hexano e de metanol presentes em cada uma das fases que o sistema apresenta nessas condições.
- Qual a mínima quantidade de hexano que se deve adicionar ao sistema do item a) para torná-lo homogêneo nessas mesmas condições?
- Novamente em relação ao sistema do item a), mantendo-se constantes a composição e a pressão, que outro modo poderia ser usado para torná-lo homogêneo? Assinale no gráfico o ponto onde isso pode acontecer.



**Figura 8.25** – Sistema metanol-hexano

**8.12)** O diagrama da Figura 8.26 representa o equilíbrio entre fases condensadas de um sistema formado pelos líquidos parcialmente miscíveis A e B. Um recipiente contém uma mistura de 20 g A e 80 g de B.

- a) Qual é a composição das fases presentes no recipiente:
  - 1º) no verão, quando a temperatura ambiente é de 30 °C?
  - 2º) no inverno, quando a temperatura ambiente é de 10 °C?
- b) Qual é a massa de cada fase, no recipiente, a 10 °C?

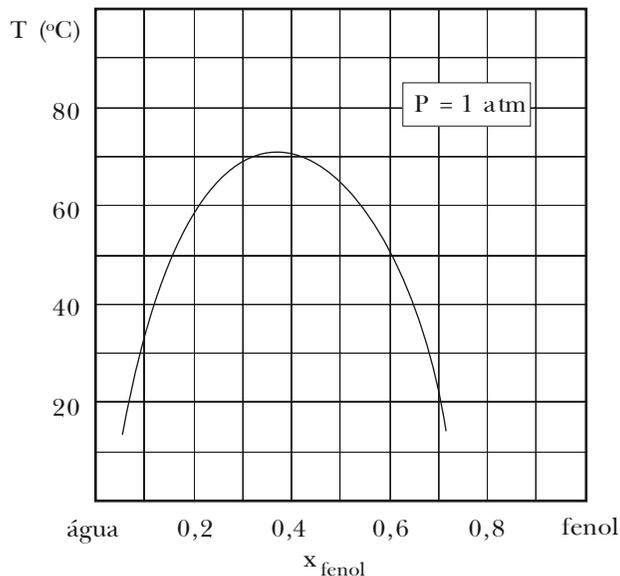


**Figura 8.26** – Sistema A-B

**8.13)** Anilina ( $C_6H_5NH_2$ ) e hexano ( $C_6H_{14}$ ) formam um sistema de líquidos parcialmente miscíveis sob pressão de 1 atm. Sabe-se que, a 20 °C, se formam duas soluções conjugadas, uma com  $x_{\text{hex}} = 0,10$  e a outra com  $x_{\text{hex}} = 0,93$ . A 40 °C, as soluções conjugadas têm  $x_{\text{hex}} = 0,15$  e  $x_{\text{hex}} = 0,83$ . A temperatura crítica de solubilidade do sistema é 59,6 °C, com  $x_{\text{hex}} = 0,48$ .

- a) A partir dessas informações, trace o diagrama de equilíbrio entre fases deste sistema.
- b) Um recipiente contém 200 g de anilina e 300 g de hexano. Qual a composição, expressa em fração molar, das fases em equilíbrio na temperatura de 30 °C?
- c) Qual a massa de hexano presente em cada uma das fases do sistema descrito no item b)?
- d) Descreva o procedimento que deve ser realizado para que o sistema do item b passe a ser homogêneo, sem que sua a composição global seja alterada.

**8.14)** O diagrama da Figura 8.27 mostra o equilíbrio entre fases líquidas condensadas do sistema de líquidos água-fenol sob pressão de 1 atm.



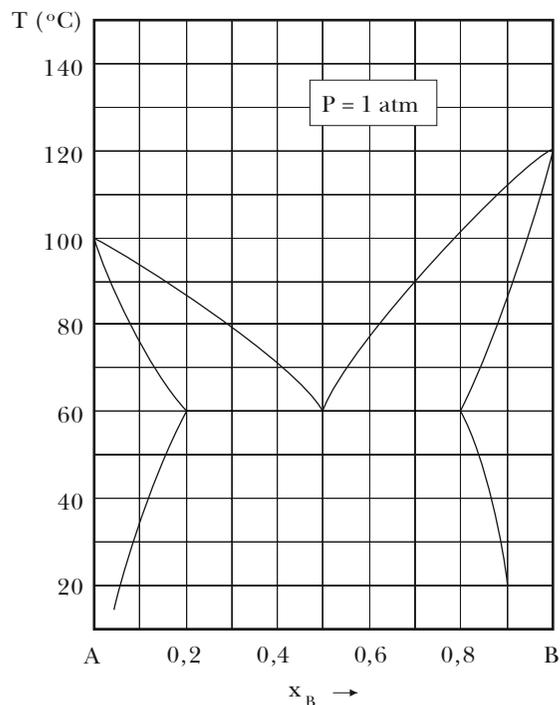
**Figura 8.27** – Sistema água-fenol

Em um laboratório, prepara-se uma mistura com 30 g de fenol e 70 g de água, na temperatura de 50 °C. Deixa-se o sistema entrar em equilíbrio. Separa-se, então, a fase mais rica em fenol e resfria-se essa mesma camada até 20 °C. Qual a composição e a massa das novas fases presentes no sistema, a 20 °C?

**8.15)** Os líquidos A e B são parcialmente miscíveis sob pressão de 1 atm. Suas densidades a 20 °C são, respectivamente, 860 kg.m<sup>-3</sup> e 929 kg.m<sup>-3</sup>. Em um laboratório, cuja temperatura ambiente era 20 °C, foram misturados 70,0 mL de A com 85,9 mL de B, obtendo-se, no equilíbrio, duas soluções conjugadas que continham, respectivamente, 25 % em peso de B e 70 % em peso de B.

- Determine a massa de componente A presente em cada fase do sistema, nessas condições.
- O sistema foi colocado em um funil de separação, tendo-se esgotado a camada inferior. Na solução restante, foram adicionados 15,6 mL de líquido B. Determine a composição e a massa de cada fase resultante deste processo, após atingido o equilíbrio.

**8.16)** Considere o diagrama da Figura 8.28, que representa o equilíbrio líquido-vapor do sistema formado pelos componentes A e B, que apresentam miscibilidade parcial no estado líquido.



**Figura 8.28** – Sistema A-B

Uma mistura binária na qual a fração molar de B é 0,60 é aquecida desde 20 °C até 100 °C, sofrendo uma destilação isobárica em equilíbrio (em sistema fechado). Com relação a este sistema, responda:

- Qual é a composição das fases em equilíbrio a 30 °C, 60 °C, 70 °C e 90 °C?
- No decorrer da destilação em sistema fechado, em que temperatura surge uma situação de invariança? Por quê? Quais as fases em equilíbrio?
- Qual a composição da última gota de líquido, na destilação em equilíbrio? Em qual temperatura termina o processo de destilação?
- Se a mistura líquida com  $x_B = 0,60$  for destilada em coluna de fracionamento, qual é o resultado final da destilação fracionada?

**8.17** O sistema de líquidos A e B apresenta miscibilidade parcial e os dados da Tabela 8.8 referem-se ao equilíbrio entre fases deste sistema sob pressão de 1 atmosfera.

TABELA 8.8 – SISTEMA A-B

| T (°C) | % ponderal de B       |                       |
|--------|-----------------------|-----------------------|
|        | Fase líquida $\ell_1$ | Fase líquida $\ell_2$ |
| 35     | 10,0                  | 85,0                  |
| 45     | 13,0                  | 82,0                  |
| 50     | 15,0                  | 80,0                  |
|        | Fase líquida          | Fase vapor            |
| 50     | 80,0                  | 50,0                  |
| 60     | 82,0                  | 56,0                  |
| 70     | 83,0                  | 62,5                  |
| 80     | 85,0                  | 70,0                  |
| 100    | 95,0                  | 88,0                  |
| 110    | 100                   | 100                   |
| 50     | 15,0                  | 50,0                  |
| 65     | 10,0                  | 32,5                  |
| 70     | 7,5                   | 25,0                  |
| 75     | 5,0                   | 15,0                  |
| 80     | 0                     | 0                     |

- a) Construa o diagrama de equilíbrio entre fases para esse sistema, a partir dos dados fornecidos.
- b) Para um sistema de composição global 35 % em peso de B, qual é a composição das fases em equilíbrio e a variação do sistema nas temperaturas de 40 °C, 50 °C e 60 °C?
- c) Para um sistema formado por 140 kg de B e 60 kg de A, qual composição e a massa das fases em equilíbrio a 60 °C?
- d) Uma mistura dos dois componentes, que contém 65 % em peso de B, é submetida à destilação fracionada em coluna de alta eficiência. Qual será o resultado dessa destilação?

**8.18)** Destilando-se uma mistura de água e clorobenzeno, que são imiscíveis entre si, sob pressão de 740,2 mmHg, verifica-se que sua temperatura de ebulição é 90,3 °C. Nessa temperatura, a pressão de vapor da água pura é 530,1 mmHg. Determine a composição do destilado obtido.

**8.19)** Uma mistura de água e  $C_{10}H_{16}$  entra em ebulição a 95 °C, sob pressão de 744 mmHg. Nessa temperatura, a pressão de vapor da água pura é 634 mmHg. Considerando que os líquidos são imiscíveis, determine:

- a) A composição do destilado.
- b) A massa de vapor d'água necessária para arrastar 100 g de  $C_{10}H_{16}$ .

**8.20)** Um certo líquido X é miscível com água. Uma mistura desses dois líquidos entra em ebulição a 90 °C, sob pressão de 750 mmHg. Nessa temperatura, a pressão de vapor da água pura é 527 mmHg. Analisando-se o vapor resultante da destilação, nessas condições, verifica-se que ele contém 70 % em peso da substância X. Determine, a partir dessas informações, a massa molar de X.

**8.21)** Um líquido orgânico A, miscível com água, é destilado por “arrastamento a vapor”, fornecendo 100 cm<sup>3</sup> de destilado, dos quais, 57,2 cm<sup>3</sup> são de A. O ponto de ebulição observado durante

a destilação foi de 98,2 °C, sob pressão de 758 mmHg. A pressão de vapor da água pura, a 98,2 °C, é 712 mmHg. A densidade do líquido A, na temperatura em que se recolheu o destilado, era 1,83 g.cm<sup>-3</sup> e a da água, 1,00 g.cm<sup>-3</sup>. Determine a massa molar do líquido A.

**8.22)** O coeficiente de distribuição do ácido bórico entre água e álcool amílico, a 25 °C, é 3,35. Qual é o número de mols de H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> que pode ser extraído de 50 mL de uma solução aquosa 0,2 mol.L<sup>-1</sup> desse ácido, em uma única extração com 150 mL de álcool amílico?

**8.23)** O coeficiente de distribuição do iodo entre CS<sub>2</sub> e água é 625. Quando I<sub>2</sub> é distribuído entre CS<sub>2</sub> e uma solução aquosa 0,125 mol.L<sup>-1</sup> de KI, a concentração de iodo no sulfeto de carbono, no equilíbrio, é de 0,1896 mol.L<sup>-1</sup>. Sabendo que a concentração total de iodo na fase aquosa é 0,02832 mol.L<sup>-1</sup>, determine a concentração de íons I<sub>3</sub><sup>-</sup> nessa fase.

**8.24)** A 25 °C e 1 atm de pressão, H<sub>2</sub>S se distribui entre benzeno e água de modo que a sua concentração na fase orgânica é 6 vezes a sua concentração na fase aquosa. Cem mililitros de solução aquosa 0,100 mol.L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>S são extraídos com 100 mL de benzeno. A seguir, a fase benzênica é separada e extraída com 100 mL de água pura. Calcule a massa de H<sub>2</sub>S extraída nesta segunda extração. Despreze a ionização do H<sub>2</sub>S na água.

**8.25)** O coeficiente de distribuição de um certo soluto entre clorofórmio e água, a 25 °C, é 19,0. Determine a quantidade de soluto que pode ser extraída de 200 mL de uma solução 0,5 mol.L<sup>-1</sup> do soluto em clorofórmio, por duas extrações sucessivas com 50 mL de água cada uma.

**8.26)** Cloreto de mercúrio II distribui-se entre benzeno e água, de modo que a razão entre as concentrações (em mol.L<sup>-1</sup>) na solução benzênica e na solução aquosa é 0,08. Qual a massa de cloreto mercúrico que pode ser extraída de uma solução contendo 0,1 g do sal em 300 mL de benzeno, se forem feitas duas extrações, cada uma delas com 100 mL de água pura?

**8.27)** Os dados da Tabela 8.9 referem-se à distribuição de ácido benzoico entre benzeno e água a 6 °C.

TABELA 8.9 – SISTEMA ÁCIDO BENZOICO-BENZENO

|                                       |         |         |         |        |
|---------------------------------------|---------|---------|---------|--------|
| C <sub>B</sub> (mol.L <sup>-1</sup> ) | 0,0156  | 0,0495  | 0,0835  | 0,1950 |
| C <sub>A</sub> (mol.L <sup>-1</sup> ) | 0,00329 | 0,00579 | 0,00749 | 0,0114 |

onde C<sub>A</sub>: concentração de ácido benzoico na fase benzênica  
C<sub>B</sub>: concentração de ácido benzoico na fase aquosa

Desprezando a leve dissociação do ácido na água, determine quantas moléculas de ácido benzóico estão associadas para formar uma partícula no benzeno.

**8.28)** Fenol encontra-se quase totalmente na forma de moléculas simples em água, mas suspeita-se que exista associação em soluções de clorofórmio. Para investigar esse problema, a distribuição entre os solventes foi determinada para várias concentrações de fenol, a 25 °C, obtendo-se o resultado dado na Tabela 8.10. A partir destes dados, determine qual o grau de associação do fenol em clorofórmio.

TABELA 8.10 – SISTEMA FENOL-CLOROFÓRMIO

|   |         |        |        |
|---|---------|--------|--------|
| C (mol.L <sup>-1</sup> ) em CHCl <sub>3</sub> | 0,00685 | 0,0157 | 0,0489 |
| C (mol.L <sup>-1</sup> ) em água              | 0,00905 | 0,0137 | 0,0242 |

## RESPOSTAS

8.1) a) 76 °C;

b)  $x'_{hep} = 0,24$ ;

c)  $x'_{hep} = 0,88$ ;

d) 87 °C

8.2) a)  $x'_{hep} = 0,37$ ;  $x_{hep} = 0,71$ ;

b)  $n_{hex} = 1,1$ ;  $n'_{hex} = 3,9$ ;

8.3) b)  $m_{liq} = 60,63$  g com 33 % de B,  $m_{vap} = 39,37$  g com 61 % de B;

c) 11 kg de A

8.4) a) positivo;

b) H<sub>2</sub>O no resíduo e azeótropo com  $x_{acet} = 0,67$  no destilado.

8.5) a)  $x'_A = 0,83$ ;  $x_A = 0,66$ ;

b)  $n_{liq} = 47,19$ ;  $n_{vap} = 52,81$ ;

c)  $n'_B = 8,98$

8.6) b) positivo;

c) 49°C; acetato de metila = 10 mol % no líquido e 30 mol % no vapor;

d)  $n_{liq} = 21,74$ ;  $n_{vap} = 78,26$ ; acetato de metila = 55 mol % no vapor e 32 mol % no líquido.

8.7) a)  $x'_{acet} = 0,52$ ;

b)  $x'_{acet} = 0,26$ ;

c) 59°C;

d)  $n_{acet} = 10,77$ ;

e)  $n'_{acet} = 9,23$

8.8) a) positivo;

b) metanol no resíduo e azeótropo no destilado.

8.9) a) ponto interno:  $L^* = 1$ ; ponto externo:  $L^* = 2$ ;

c) fase a:  $x_{H_2O} = 0,80$ ; fase b:  $x_{H_2O} = 0,29$

8.10) 400 g

8.11) a)  $m_{hex} = 40$  g;  $m_{met} = 10$  g;

b) 92,8 g;

c) aquecendo a 42 °C.

8.12) a) uma fase com 80 % em peso de B; duas fases, uma com 15 % de B e outra com 89 % de B;

b) 12,16 g e 87,84 g

8.13) b)  $x_{hex} = 0,12$  e  $x_{hex} = 0,88$ ;

- c) 21,50 g e 270,04 g;  
d) aquecer a 56 °C
- 8.14)** fase a: 3,2648 g contendo 0,9212 g de fenol;  
fase b: 51,264 g contendo 47,376 g de fenol
- 8.15)** a) 30,32 g e 29,87 g;  
b) fase a: 30,76 g com 25 % de B;  
fase b: 24,16 g com 70 % de B
- 8.16)** a) 30 °C: duas fases líquidas,  $x_B = 0,08$  e  $x_B = 0,88$ ;  
60°C: três fases,  $x_B = 0,20$ ,  $x_B = 0,80$  e  $x'_B = 0,50$ ;  
70°C: duas fases,  $x_B = 0,85$  e  $x'_B = 0,55$ ;  
90°C: uma fase,  $x'_B = 0,60$ ;  
b) invariança a 60 °C;  
c)  $x_B = 0,87$  a 78 °C; componente B puro no resíduo e azeótropo no destilado.
- 8.17)** b) 40 °C: líquido I com 11 % B e líquido II com 84 % B;  
50 °C: líquido I com 15 % B, líquido II com 80 % B e vapor com 50 % B;  
60 °C: líquido com 12 % B e vapor com 39 % B;  
c)  $x_B = 0,81$  e  $x'_B = 0,56$ ;  $m_{vap} = 88$  kg,  $m_{liq} = 112$  kg;  
d) vapor com 50 % B que ao condensar forma sistema bifásico e B puro no resíduo.
- 8.18)**  $x'_{água} = 0,716$ ,  $x'_{clorob} = 0,284$ ;
- 8.19)** a) 43,2 % em massa de água;  
b) 76,2 g
- 8.20)** 99,4 g.mol<sup>-1</sup>
- 8.21)** 733,9 g.mol<sup>-1</sup>
- 8.22)** 0,00472 mol
- 8.23)** 0,02802 mol.L<sup>-1</sup>
- 8.24)** 0,04148 g
- 8.25)** 0,997 mol
- 8.26)** 0,096 g
- 8.27)** 2
- 8.28)** 2

## 9.1 – OS SISTEMAS CONDENSADOS E A REGRA DAS FASES

O objeto de estudo, neste capítulo, são os sistemas binários condensados. Sistema condensado é constituído exclusivamente de fases condensadas (líquidos e sólidos). Desconsidera-se o vapor por encontrar-se o sistema sob uma pressão superior à que o vapor exerceria, caso este estivesse em equilíbrio com as demais fases. A pressão exerce pequena influência sobre as propriedades termodinâmicas de fases condensadas. Por isso, o comportamento de tais sistemas pouco difere do que se observaria sob a pressão de vapor de equilíbrio na temperatura considerada.

Anteriormente, no estudo dos sistemas binários constituídos de líquidos parcialmente miscíveis, já se havia considerado equilíbrios em sistemas condensados, mas estes eram constituídos exclusivamente de fases líquidas. Serão tratados aqui os sistemas condensados constituídos de fases líquidas e sólidas.

Cumpra distinguir entre a composição do sistema *global* e a composição das fases condensadas em que o sistema se encontra dividido. Costuma-se exprimir a composição em fração molar ou em fração mássica.

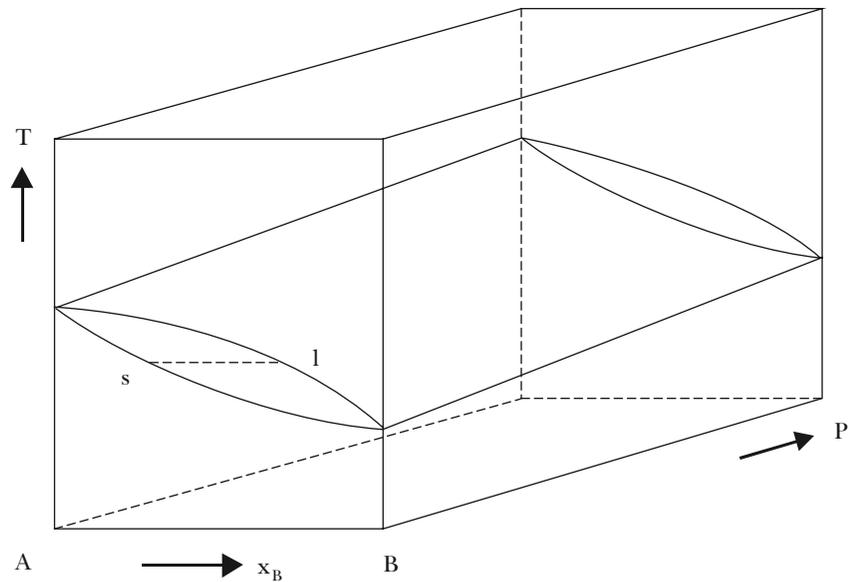
Ao aplicar a regra das fases

$$L = 4 - \varphi$$

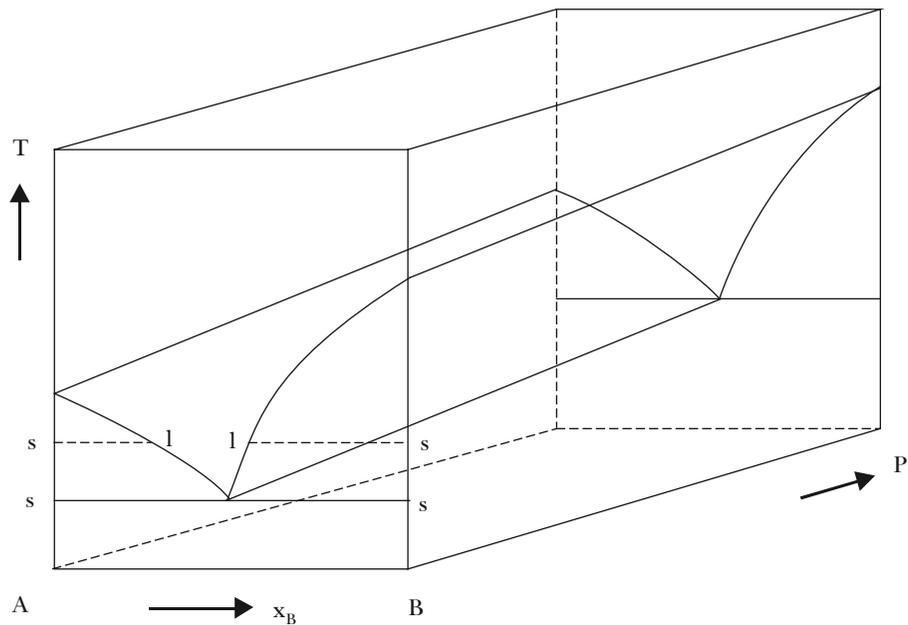
aos sistemas condensados, deve-se entender que a quantidade  $\varphi$  é sempre o número de fases condensadas.

Como se vê, o número máximo de graus de liberdade será três ( $L = 3$ ) e a representação geométrica dos estados do sistema far-se-á mediante pontos de um volume de estado cujas coordenadas são a temperatura, a pressão e a composição.

As Figuras 9.1 e 9.2 são exemplos de tais diagramas tridimensionais, cujas superfícies conjugadas são o lugar geométrico dos pontos representativos da fase líquida e da fase sólida em que o sistema se encontra dividido. Um sistema homogêneo é representado por um ponto no espaço, externo às superfícies conjugadas. Um sistema heterogêneo ainda é globalmente representado por um ponto, mas este se encontra no espaço limitado pelas superfícies conjugadas. A linha de junção isotérmica e isobárica que passa por este ponto determina, nas superfícies conjugadas, os pontos  $l$  e  $s$ , representativos do líquido e do sólido em equilíbrio.



**Figura 9.1** – Equilíbrios líquido-sólido em sistemas binários com miscibilidade total nas duas fases



**Figura 9.2** – Equilíbrios líquido-sólido em sistemas binários com imiscibilidade na fase sólida

Na prática, o estudo dos equilíbrios líquido-sólido é feito sob pressão constante, geralmente uma atmosfera. Sob tal restrição, o número de graus de liberdade diminui de uma unidade e a regra das fases passa à forma reduzida

$$L^* = 3 - \phi \quad (9.1)$$

Sob pressão constante, o número máximo de graus de liberdade será de duas unidades e todos os estados de equilíbrio podem ser representados pelos pontos de um plano que tem como coordenadas a temperatura e a composição.

Uma superfície isobárica de estado é obtida mediante uma seção plana do volume de estado, normal ao eixo das pressões. Cada ponto desta superfície (e o estado que ele representa) fica determinado quando são dadas a temperatura e a composição. Inversamente, um ponto qualquer desta superfície define simultaneamente uma temperatura e uma composição. Portanto, sob pressão constante, as seguintes situações de equilíbrio podem ser consideradas:

- a) quando  $\phi = 1$ ,  $L = 2$ . Sempre que o sistema for constituído de uma única fase condensada, temperatura e composição devem ser dadas para que fique determinado o seu estado. O sistema é representado então por um ponto de uma área externa às curvas conjugadas;
- b) quando  $\phi = 2$ ,  $L = 1$ . Nesse caso, basta fixar a temperatura para que fique determinada a composição das duas fases em equilíbrio; ou basta fixar a composição de uma fase para que fique determinada a temperatura e a composição da outra fase. O sistema global é representado por um ponto em uma área limitada por duas curvas conjugadas. A linha de junção isotérmica que passa por este ponto determina nas curvas conjugadas a composição das duas fases em equilíbrio;
- c) quando  $\phi = 3$ ,  $L = 0$ . Agora o sistema é invariante. Portanto, a coexistência de três fases condensadas em equilíbrio só é possível numa única temperatura e numa única composição das fases. A linha de junção isotérmica, que passa pelo ponto representativo do sistema global, determina, nas curvas conjugadas, a composição das três fases em equilíbrio.

Tenha-se presente que, do ponto de vista da regra das fases, a composição *global* de um sistema heterogêneo não é uma variável de estado. Variáveis de estado são as composições das fases em que o sistema se encontra dividido.

## 9.2 – SOLUÇÕES SÓLIDAS

Soluções sólidas são misturas homogêneas de duas ou mais substâncias no estado sólido. Soluções sólidas formam-se por esfriamento de misturas fundidas ou por precipitação simultânea de solutos.

Soluções sólidas são do tipo substitucional ou do tipo intersticial. No primeiro caso, unidades estruturais de um componente (soluto) substituem unidades estruturais do outro componente (solvente), de modo que ambos assumem uma estrutura cristalina comum. No segundo caso, as unidades estruturais de um componente (soluto) ocupam lacunas ou interstícios entre as unidades estruturais do outro (solvente) cujo retículo sofre, geralmente, uma expansão. Soluções intersticiais só são possíveis quando as unidades do soluto são de pequeno diâmetro em relação às do solvente.

Somente soluções substitucionais podem ser formadas em todas as proporções dos componentes, obedecendo certas condições conhecidas como regras de Hume-Rothery:

- a) os componentes devem possuir a mesma estrutura cristalina;
- b) as unidades estruturais (átomos, íons, moléculas) dos componentes devem possuir aproximadamente o mesmo diâmetro e as mesmas características de valência.

Compreende-se, portanto, que os componentes de um sistema binário podem: (1) ser praticamente imiscíveis no estado sólido; (2) formar soluções sólidas em todas as proporções; (3) formar soluções sólidas apenas em limitados intervalos de composição. Tal como acontece com os líquidos,

a miscibilidade dos sólidos aumenta, em geral, quando se eleva a temperatura. Exemplos dos três casos citados podem ser encontrados entre os sistemas constituídos de dois elementos, dois sais e dois compostos orgânicos, respectivamente.

### 9.3 – CURVAS DE SOLIDIFICAÇÃO

Considere-se um líquido que esfria cedendo calor ao meio ambiente. A uma certa temperatura, começa a solidificação e dois casos podem ser considerados.

Tratando-se de um líquido puro, o sólido que se separa possui a mesma composição e a temperatura mantém-se inalterada até a solidificação total quando, então, torna a declinar. A temperatura de solidificação de um líquido puro é igual à temperatura de fusão do sólido e é sustentada pelo desprendimento do calor latente de solidificação que compensa o calor cedido ao meio externo.

Diferente é o comportamento de uma solução líquida durante o esfriamento. A temperatura em que se separa o primeiro cristal de solução sólida é a temperatura de solidificação<sup>7</sup> da solução líquida. Mas, salvo em casos especiais, a composição do sólido separado não é igual à do líquido e a temperatura vai caindo lentamente até a solidificação total. Portanto, soluções líquidas possuem, em geral, uma temperatura de solidificação inicial e uma temperatura de solidificação final. Entre as duas temperaturas, verifica-se a variação contínua da composição das duas fases. As condições de equilíbrio entre as duas soluções conjugadas são descritas mediante curvas de solidificação, uma chamada *curva do líquido*, que dá a variação da composição da solução líquida, e outra chamada *curva do sólido*, que dá a variação da composição da solução sólida, à medida que a temperatura diminui. Essas curvas traduzem o comportamento das funções

$$T(x_B) \quad T(x'_B)$$

onde  $x_B$  e  $x'_B$  representam as frações molares do componente  $B$ , no líquido e no sólido, respectivamente.

Se as soluções líquida e sólida em equilíbrio forem *ideais*, a distribuição de um componente entre ambas variará com a temperatura segundo a equação

$$\left[ \frac{\partial \ln(x'_i/x_i)}{\partial T} \right]_p = - \frac{\Delta \bar{H}_f}{RT^2} \quad (4.56)$$

Entretanto, quando os componentes não formam soluções sólidas, sucede que a fase sólida que se separa da solução líquida é o componente  $A$  puro, ou o componente  $B$  puro. No primeiro caso diz-se que a solução líquida está saturada de  $A$ , enquanto, no segundo caso, está saturada de  $B$ . Em qualquer hipótese, tem-se  $x' = 1$  e a equação anterior dá

$$\left( \frac{\partial \ln x}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta \bar{H}_f}{RT^2} \quad (9.2)$$

onde  $x$  é a fração molar de  $A$ , ou de  $B$ , na solução líquida.

Aqui também a temperatura inicial de solidificação é aquela em que se separa a primeira partícula sólida. Essa temperatura vai declinando porque, à medida que um dos componentes se separa da fase sólida, altera-se a composição da solução líquida até que esta solidifique de uma só vez, produzindo um sólido heterogêneo ( $A + B$ ) na temperatura final de solidificação.

<sup>7</sup> O termo *congelamento* é frequentemente encontrado na literatura como sinônimo de *solidificação*, principalmente quando a solidificação ocorre a temperaturas inferiores à temperatura ambiente.

## 9.4 – CURVAS DE SOLUBILIDADE

Quando os dois componentes são quimicamente muito diferentes (como água e sal) ou possuem pontos de fusão muito afastados, costuma-se distinguir entre solvente e soluto. Embora não haja distinção termodinâmica entre solvente e soluto, costuma-se encarar de maneira distinta o equilíbrio entre uma solução líquida e o soluto sólido. Nesse caso, a concentração do soluto é denominada *solubilidade* e a variação desta solubilidade com a temperatura é descrita por uma curva de solubilidade correspondente à função  $x(T)$ .

Aplicada ao soluto, a equação (9.2) dá a influência da temperatura sobre a solubilidade de uma substância sólida num solvente com o qual forma uma solução *ideal*. Essa solubilidade é expressa em fração molar do soluto na solução saturada.

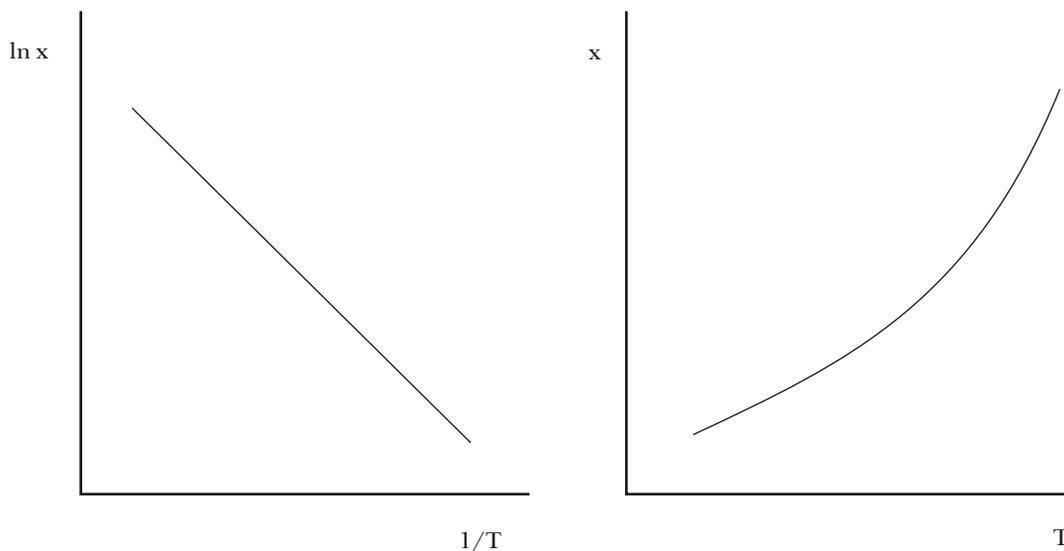
Como  $\Delta\bar{H}_f$ , calor de fusão do soluto, é sempre uma quantidade positiva, a solubilidade aumenta com a temperatura de forma exponencial. A integração da equação (9.2) dá

$$\ln x = -\frac{\Delta\bar{H}_f}{R} \frac{1}{T} + 1 \quad (9.3)$$

ou

$$x = Ae^{-\Delta\bar{H}_f/RT} \quad (9.4)$$

A curva de solubilidade de um sólido (Figura 9.3) lembra a curva de vaporização de um líquido, pois os dois fenômenos obedecem a equações de mesma forma. A variação da solubilidade de alguns compostos em função da temperatura é apresentada na Figura 9.4.



**Figura 9.3** – Solubilidade e temperatura

O calor de fusão do soluto é o único efeito térmico que acompanha a formação de uma solução ideal entre solvente e soluto sólido. Mas, na formação de uma solução real, o efeito térmico resulta da soma entre a entalpia de fusão do soluto e a entalpia de mistura, o que dá o calor de solução

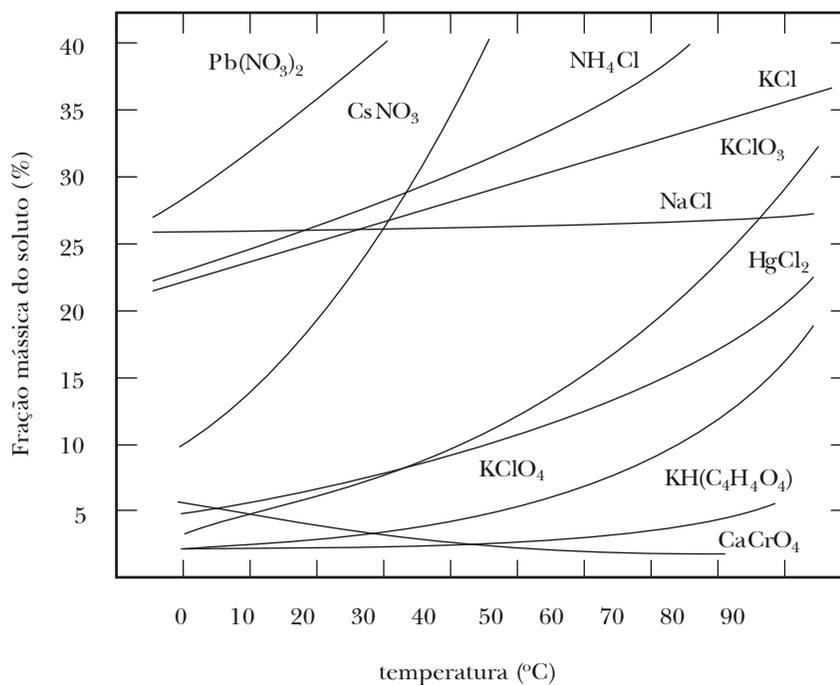
ou, mais propriamente, o calor diferencial de solução. Além disso, dada a proporcionalidade entre fração molar e molaridade do soluto, em soluções diluídas, tem-se, em vez da equação (9.2),

$$\left(\frac{\partial \ln c}{\partial T}\right)_p = \frac{\Delta \bar{H}}{RT^2} \quad (9.5)$$

A integração entre duas temperaturas, admitindo-se a constância de  $\Delta \bar{H}$ , fornece

$$\ln \frac{c_2}{c_1} = \frac{\Delta \bar{H}}{R} \frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \quad (9.6)$$

equação que permite calcular o calor diferencial de solução, entre duas temperaturas consideradas, mediante determinação das solubilidades,  $c_1$  e  $c_2$ , correspondentes.



**Figura 9.4** – Variação da solubilidade de alguns sais com a temperatura

## 9.5 – ANÁLISE TÉRMICA

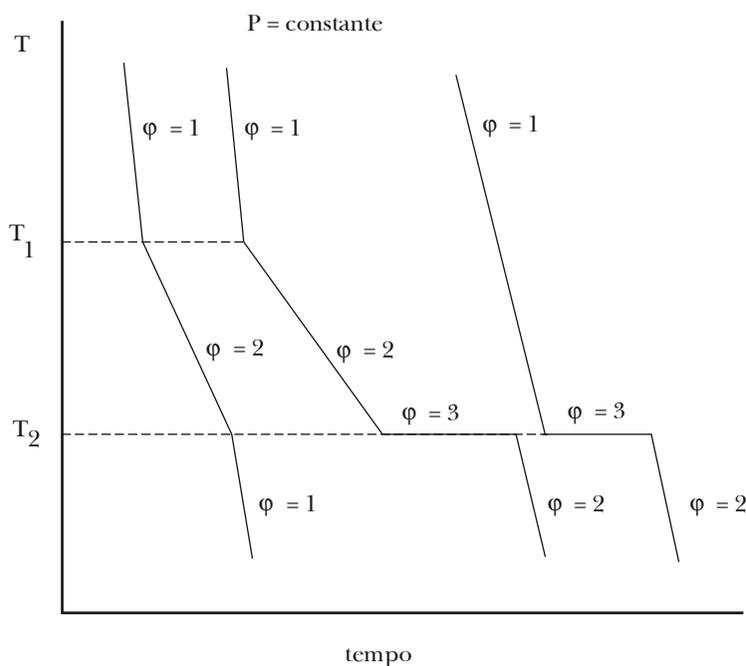
Num diagrama de equilíbrio, cada ponto representa um estado de equilíbrio do sistema. Por isso, qualquer linha representa uma transformação em equilíbrio quase-estática, ou reversível, e, como tal, extremamente lenta. Para construir um diagrama de equilíbrio líquido-sólido, é necessário determinar um certo número de pontos nas curvas conjugadas do líquido e do sólido.

O método das *isotermas* consiste em determinar, pela análise química, a composição da solução líquida e da solução sólida, em equilíbrio na temperatura constante de um termostato, com o que ficam determinados os pontos extremos da linha de junção que une as curvas conjugadas,

na temperatura considerada. Repetindo as medidas em diversas temperaturas, tem-se um número suficiente de pontos conjugados para traçar a curva do líquido e a curva do sólido. Entretanto, este método só pode ser empregado com sucesso num limitado número de casos, pois freqüentemente são grandes as dificuldades encontradas na separação rigorosa das fases quando a viscosidade do líquido é muito elevada ou quando a temperatura é muito alta.

O método das *isopletas*, conhecido como análise térmica, não requer separação nem análise química das fases em equilíbrio, sendo aplicável a qualquer sistema e a qualquer temperatura. Altas temperaturas podem ser medidas, utilizando pirômetros termelétricos ou ópticos.

A análise térmica consiste em construir curvas de esfriamento *lento*, de modo a garantir um quase equilíbrio entre as fases presentes, num diagrama de coordenadas temperatura-tempo, para diversas soluções de composição conhecida, cada qual correspondente a uma isopleta. As curvas de esfriamento apresentam pontos singulares, indicadores de variações na velocidade de esfriamento, os quais dão as temperaturas em que se alteram os graus de liberdade do sistema como consequência do aparecimento ou desaparecimento de novas fases (Figura 9.5).



**Figura 9.5** – Curvas de esfriamento de soluções binárias

Uma curva de esfriamento é obtida da seguinte forma. Uma mistura conhecida de *A* e *B* é aquecida a temperatura suficientemente elevada para obter-se um líquido homogêneo ( $\phi = 1, L = 2$ ). Em seguida, deixa-se a solução esfriar e registram-se num diagrama os valores da temperatura e do tempo, à medida que o líquido perde calor. A temperatura decresce com velocidade quase constante, determinada pela capacidade térmica do líquido e pela temperatura externa. Nessas condições, a curva temperatura-tempo possui uma inclinação constante. No momento em que se atinge a temperatura de solidificação inicial, com separação do primeiro cristal, tem-se  $\phi = 2, L = 1$ , e a velocidade de esfriamento é reduzida devido à liberação do calor de solidificação. A mudança de inclinação na curva de esfriamento manifesta-se sob a forma de um joelho indicador da temperatura inicial

de solidificação. Concluída a solidificação, tem-se novamente  $\varphi = 1$ ,  $L = 2$  e a velocidade de esfriamento aumenta outra vez formando novo joelho indicador da temperatura final de solidificação.

Outra temperatura singular revelada pela análise térmica é aquela em que aparece uma terceira fase. Então, o sistema torna-se invariante, pois  $\varphi = 3$ ,  $L = 0$ . O evento manifesta-se sob a forma de um patamar na curva temperatura-tempo, pois a temperatura se mantém constante até que uma das fases desapareça. Neste momento o sistema recupera um grau de liberdade e a temperatura baixa outra vez.

Note-se que um líquido puro possui uma única temperatura de solidificação, que é assinalada por um patamar na curva de esfriamento. Pelo fato de haver um só componente, o líquido é monovariante sob pressão constante, tornando-se invariante quando aparece o sólido.

## 9.6 – TRANSFORMAÇÕES MONOVARIANTES E INVARIANTES

Quando um sistema binário *perde calor*, podem ocorrer transformações que envolvem duas ou três fases condensadas, conduzindo a equilíbrios monovariantes, no primeiro caso e invariantes no segundo. Representando por  $l$  uma fase líquida e por  $s$  uma fase sólida, têm-se as seguintes transformações bifásicas:

$$l = s$$

$$s_1 = s_2$$

$$l_1 = l_2$$

As transformações trifásicas podem ser classificadas em dois grupos. No primeiro caso, uma fase condensada, ao perder calor, desdobra-se em outras duas. No segundo caso, duas fases condensadas dão lugar a uma terceira. Certas transformações invariantes receberam denominação especial, distinguindo-se:

1) monotética:  $l_1 = l_2 + s$

2) eutética:  $l = s_1 + s_2$

3) eutetóide:  $s_1 = s_2 + s_3$

4) sintética:  $l_1 + l_2 = s$

5) peritética:  $l + s_1 = s_2$

6) peritetóide:  $s_1 + s_2 = s_3$

Entre todas, as transformações eutética e peritética são as mais importantes.

## 9.7 – CLASSIFICAÇÃO DOS EQUILÍBRIOS LÍQUIDO-SÓLIDO EM SISTEMAS BINÁRIOS

Diagramas de fase de sistemas condensados, mesmo os mais complexos, podem ser reduzidos a um certo número de diagramas simples, dos quais alguns serão descritos neste capítulo.

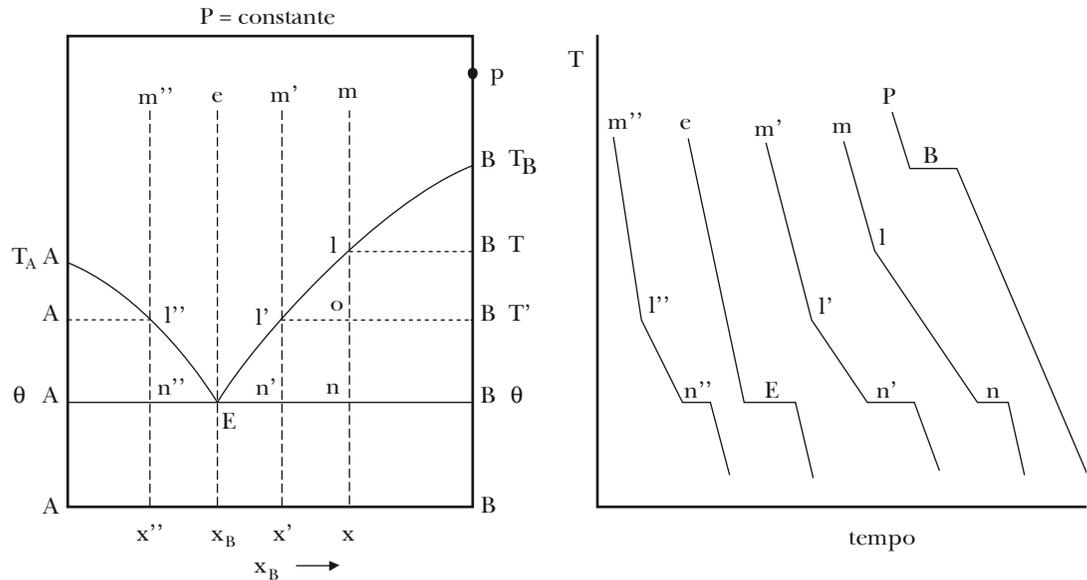
Todos os sistemas binários condensados podem ser classificados em três grupos, conforme haja completa miscibilidade, miscibilidade parcial ou imiscibilidade dos componentes, no estado líquido. Cada uma destas classes, por sua vez, pode ser dividida conforme a miscibilidade dos componentes no estado sólido. Por ser mais importante, só será considerada a primeira classe, que compreende três casos.

- 1) Os dois componentes são imiscíveis no estado sólido:
  - 1.1) formação de eutético;
  - 1.2) formação de eutético e de compostos com pontos de fusão congruentes;
  - 1.3) formação de eutético e de compostos com pontos de fusão incongruentes (peritético).
- 2) Os dois componentes são completamente miscíveis no estado sólido:
  - 2.1) a temperatura de solidificação é intermediária entre as temperaturas de solidificação dos componentes puros;
  - 2.2) a temperatura de solidificação passa por um máximo;
  - 2.3) a temperatura de solidificação passa por um mínimo.
- 3) Os dois componentes são parcialmente miscíveis no estado sólido:
  - 3.1) formação de eutético com soluções sólidas;
  - 3.2) formação de peritético com soluções sólidas.

## 9.8 – OS DOIS COMPONENTES SÃO IMISCÍVEIS NO ESTADO SÓLIDO. FORMAÇÃO DE EUTÉTICO

Vão ser estudados, em primeiro lugar, os sistemas binários cujos componentes,  $A$  e  $B$ , são completamente miscíveis no estado líquido, mas imiscíveis no sólido. Isso significa que se terá sempre uma única fase líquida, enquanto as fases sólidas serão  $A$  puro e/ou  $B$  puro. Outra característica destes sistemas é que a temperatura final de solidificação de todas as misturas líquidas é idêntica e chama-se temperatura eutética. Na Figura 9.6, mostra-se como o diagrama de equilíbrio é construído com os recursos da análise térmica, que fornece a temperatura inicial e a temperatura final de solidificação de cada uma das misturas líquidas escolhidas.

Como se vê, adições sucessivas do componente  $A$  ao componente  $B$  produzem abaixamento da temperatura inicial de solidificação ao longo da curva  $BE$ , enquanto adições sucessivas do componente  $B$  ao componente  $A$  produzem o mesmo efeito ao longo da curva  $AE$ . As curvas do líquido assim obtidas obedeceriam à equação (9.2) se as soluções resultantes fossem ideais. A solução de composição  $x_E$  é, de todas, a que possui o mais baixo ponto de solidificação. Por essa razão, se dá a esta mistura o nome de mistura *eutética* (do grego *eutektos* = facilmente fusível); a respectiva temperatura de solidificação,  $\theta$ , chama-se temperatura eutética e o ponto  $E$  é o ponto eutético.



**Figura 9.6** – Formação de eutético: construção do diagrama de equilíbrio mediante análise térmica

O significado de um diagrama de fases torna-se mais claro quando se examina o comportamento do sistema à medida que perde calor, ao longo de diversas isopletas. Assim, começando com  $B$  puro, no estado líquido, representado pelo ponto  $p$  sobre a isopleta de 100 % de  $B$ , o resfriamento leva à temperatura de solidificação,  $T_B$ , que permanece inalterada até a completa solidificação de  $B$ , conforme indica o patamar da curva de esfriamento. A temperatura do sólido decresce, agora, ao longo da vertical  $BB$ , que é a curva do sólido conjugada à curva do líquido,  $BE$ . Considerações semelhantes valem para o esfriamento de  $A$  puro cujo ponto de solidificação é  $T_A$ . A vertical  $AA$  é a isopleta de 100 % de  $A$  e deve ser considerada a curva do sólido conjugada à curva do líquido,  $AE$ .

Observe-se agora a evolução do sistema ao longo da isopleta  $mx$ . A solução  $m$  de composição  $x$  atinge em  $l$  a temperatura inicial de solidificação,  $T$ , quando se separa o primeiro cristal de  $B$  puro. Essa temperatura é indicada por um joelho na curva de esfriamento. Mas, com a progressiva separação de  $B$  sólido, o líquido torna-se cada vez mais rico em  $A$ . Por isso, o seu ponto representativo desloca-se ao longo de  $lE$  enquanto o do sólido desloca-se ao longo da vertical  $BB$ , caindo a temperatura de  $T$  a  $\theta$ .

Nesta região heterogênea do diagrama, a cada ponto representativo do sistema global situado sobre  $ln$  correspondem dois pontos conjugados: o primeiro situado na curva do líquido, o segundo na curva do sólido. Esses pontos são as extremidades de uma linha de junção isotérmica e representam as fases conjugadas em equilíbrio numa dada temperatura.

Assim, na temperatura  $T'$ , o sistema global representado pelo ponto  $o$  está dividido entre a solução  $l'$  de composição  $x'$  e o sólido  $B$  (linha de junção  $l'B$ ), na proporção dada pela regra da alavanca.

$$\frac{\text{Quantidade do líquido}}{\text{Quantidade do sólido}} = \frac{oB}{ol'}$$

Portanto, durante a cristalização, não se modifica apenas a composição do líquido, mas também a proporção em que as duas fases estão presentes, isto é, a quantidade do sólido aumenta em detrimento da quantidade do líquido, à medida que a temperatura cai.

A temperatura eutética,  $\theta$ , indicada pelo patamar  $n$  na curva de esfriamento, é a temperatura final de solidificação da solução  $m$ . Nessa temperatura, o sistema global representado por  $n$  está dividido entre a solução  $E$  e o sólido  $B$ . Mas a solução  $E$  possui a composição eutética  $x_E$  e está saturada em relação a ambos os componentes. Por isso, à medida que perde calor, ela vai gradualmente se convertendo, a temperatura constante, numa massa sólida de mesma composição. Essa composição, comum ao líquido e ao sólido, é a composição eutética. Todavia, enquanto o eutético líquido é homogêneo, o eutético sólido é heterogêneo, pois está constituído de um agregado de microcristais de  $A$  e  $B$ , já que estes componentes são imiscíveis no estado sólido. Uma transformação eutética é uma transformação isotérmica em que um líquido, perdendo calor, se desdobra em dois sólidos:



Portanto, na temperatura eutética, são três as fases em equilíbrio e o sistema é invariante, pois, segundo a equação (9.1),

$$L^* = 3 - 3 = 0$$

Por essa razão, a linha de junção correspondente à temperatura eutética possui três pontos conjugados representativos do líquido  $E$ , do sólido  $A$  e do sólido  $B$ . A temperatura eutética permanece inalterável, porque o calor perdido pelo sistema é compensado pelo calor libertado na solidificação do líquido  $E$ . Só depois que todo o líquido desapareceu, com a redução de uma unidade no número de fases, o sistema torna-se outra vez monovariante e a temperatura declina ao longo de  $nx$ .

Considere-se, agora, uma isopleta situada à esquerda do ponto eutético, tal como  $m''x''$ . O comportamento da solução de composição  $x''$  durante o esfriamento é análogo ao observado com a solução de composição  $x'$ , apresentando um ponto inicial e um ponto final de solidificação. Todavia, agora é o sólido  $A$  que se separa, deixando o líquido cada vez mais rico em  $B$ . Portanto, todas as soluções ao longo de  $l''E$  estão saturadas de  $A$  e, ao atingir-se a temperatura eutética, a solução terá a composição eutética  $x_E$ . Essa solução está saturada em relação aos dois componentes, que cristalizam simultaneamente, produzindo o eutético sólido ( $A + B$ ) de mesma composição,  $x_E$ .

Como se vê, cada solução possui um ponto inicial de solidificação que depende de sua particular composição e um ponto final de solidificação,  $\theta$ , que é o mesmo para todas as soluções. Entre estas duas temperaturas, *é possível separar da fase líquida apenas os cristais do componente que está em excesso em relação à composição eutética.*

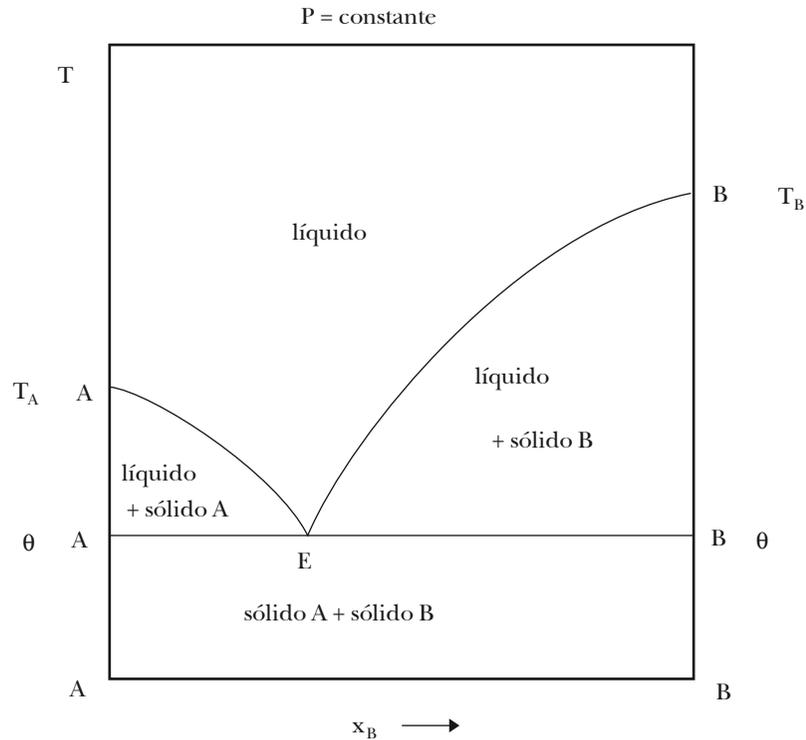
Caso único é o da solução  $e$  cuja composição,  $x_E$ , é a composição eutética. Tal solução possui um único ponto de solidificação, pois ela cristaliza de uma só vez quando se atinge a temperatura eutética. O líquido eutético converte-se no sólido eutético e a curva de esfriamento possui um patamar  $E$ , tal como o que ocorre na solidificação de um líquido puro.

Abaixo da temperatura eutética, os pontos de uma isopleta, tal como  $mx$ , representam o sistema global dividido entre o sólido  $A$  e o sólido  $B$  na mesma proporção em que se encontram no líquido original  $m$  de composição  $x$ , ou seja,

$$\frac{\text{quantidade de } A}{\text{quantidade de } B} = \frac{nB}{nA}$$

Entretanto, a estrutura do sólido formado é diferente, conforme a composição do líquido original seja hipereutética (à direita de  $E$ ) ou hipoeutética (à esquerda de  $E$ ). No primeiro caso, tal como se verifica com a solução  $m$ , o sólido apresenta-se formado de cristais primários de  $B$ , separados ao longo de  $l''E$ , envoltos pelos cristais do eutético sólido ( $A + B$ ) de composição  $x_E$ . No segundo caso, como se verifica com a solução  $m''$ , o sólido resultante está constituído de cristais primários de  $A$ , separados ao longo de  $l''E$ , envoltos pelos cristais do eutético sólido ( $A + B$ ) de composição  $x_E$ .

A proporção entre a quantidade de eutético sólido ( $A + B$ ) formado e a quantidade dos cristais primários de  $A$  ou de  $B$  é dada também pela regra da alavanca. Assim, a solução  $m$  de composição  $x$  produz eutético e cristais  $B$  na proporção  $nB/nE$ . Mas a solução  $m'$  de composição  $x'$ , mais próxima da composição eutética, dá um sólido mais rico em eutético, pois a proporção nesse caso é  $n'B/n'E$ .



**Figura 9.7** – Áreas do diagrama de equilíbrio líquido-sólido com formação de eutético

Na Figura 9.7 estão caracterizadas as diversas áreas em que se divide o diagrama de equilíbrio. Cada ponto do diagrama representa um estado de equilíbrio do sistema. Pontos externos às curvas conjugadas correspondem a sistemas homogêneos; pontos situados entre as curvas conjugadas correspondem a sistemas heterogêneos.

Por isso, a área situada acima das curvas do líquido é o lugar dos pontos representativos das soluções líquidas. Nessa região,  $\phi = 1$  e  $L = 2$ . Isso significa que para descrever um estado do sistema é preciso dar a composição e a temperatura.

As áreas situadas abaixo das curvas do líquido são constituídas de pontos representativos de sistemas heterogêneos divididos entre uma fase líquida e uma fase sólida. Nessa região,  $\phi = 2$  e  $L = 1$ . Então, se for dada a temperatura, fica determinada a linha de junção, e, assim, a composição das fases conjugadas; ou, dada a composição do líquido, ficam definidas a temperatura e a composição do sólido.

A área situada abaixo da linha eutética  $AEB$  corresponde a sistemas heterogêneos constituídos pelos sólidos  $A$  e  $B$ . Uma linha de junção isotérmica que passa por qualquer ponto desta área, encontra as linhas conjugadas correspondentes aos sólidos  $A$  e  $B$ . Nessa região, também  $\phi = 2$  e  $L = 1$ , mas a única variável é a temperatura, porque a composição dos sólidos  $A$  e  $B$  é invariável.

A Tabela 9.1 apresenta um elenco de sistemas binários que formam um eutético, tomando-se como exemplos sistemas constituídos por dois elementos, dois sais ou dois compostos orgânicos.

TABELA 9.1 – SISTEMAS BINÁRIOS COM FORMAÇÃO DE EUTÉTICO

| A  | $t_A$ (°C) | B   | $t_B$ (°C) | $\theta$ (°C) |
|--|------------|---|------------|---------------|
| Sb   | 630        | Pb  | 326        | 246           |
| Bi   | 268        | Cd  | 317        | 146           |
| Si   | 1412       | Al  | 657        | 578           |
| KCl  | 790        | AgCl  | 451        | 306           |
| Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ( $\alpha$ ) | 881        | NaCl  | 797        | 623           |
| C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>                | 5,4        | CH <sub>3</sub> Cl                            | - 63,5     | - 79          |
| CHCl <sub>3</sub>                            | - 63       | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NH <sub>2</sub> | - 6        | - 71          |

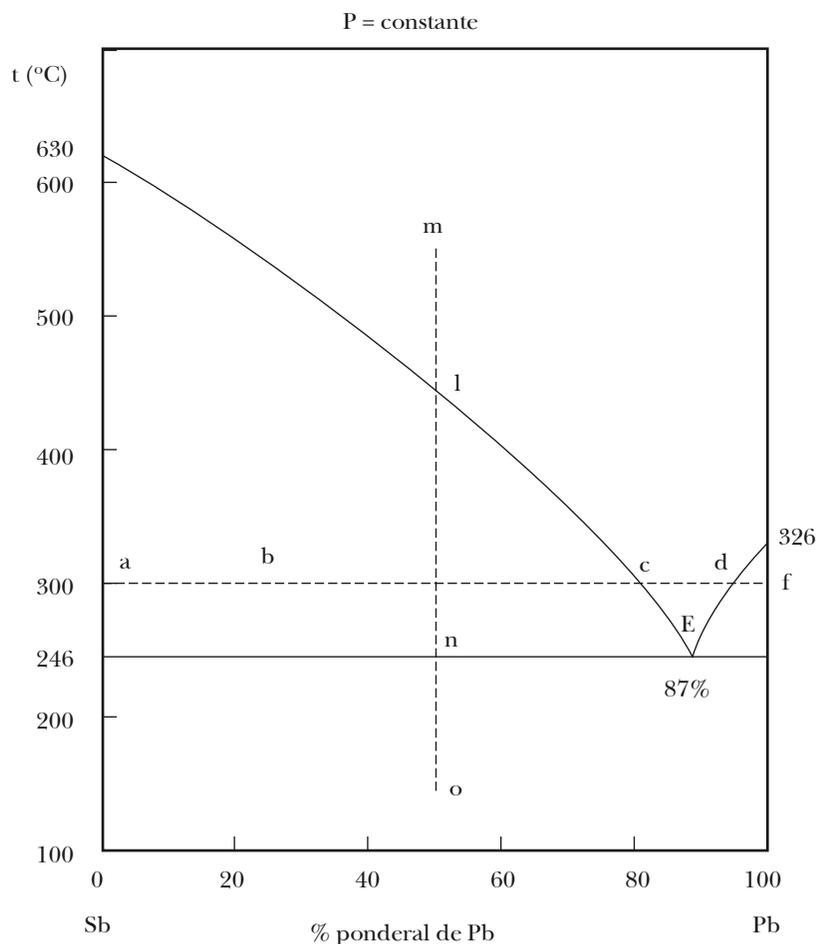
### 9.9 – O SISTEMA ANTIMÔNIO-CHUMBO

Transformações representáveis num diagrama de estado são necessariamente reversíveis (em equilíbrio) e, como tais, podem ser percorridas em sentidos opostos. Assim, o processo ocorrido durante o lento esfriamento de uma mistura líquida é exatamente invertido durante o lento aquecimento de uma mistura sólida de mesma composição. Em particular, a transformação eutética (9.7) verificada durante a perda de calor pelo sistema é invertida quando o sistema recebe calor gradativamente, de modo que



A título de exercício, considere-se o diagrama de fases do sistema Sb-Pb (Figura 9.8), no qual a composição é dada em fração mássica percentual. Uma mistura líquida  $m$ , com 50 % de chumbo, tem em  $l$  a temperatura inicial de solidificação (450 °C) com a separação do primeiro cristal de Sb e tem em  $n$ , a 246 °C, a temperatura final de solidificação com a separação de um eutético com 87 % de Pb e 13 % de Sb. Em  $o$  o sistema está inteiramente solidificado com a mesma composição original de 50 % de Pb.

Tomando-se, agora, como ponto de partida a mesma mistura de 50% de Pb representada por  $o$ , a mistura finamente pulverizada é aquecida e quando se atinge a temperatura de 246 °C, os componentes tendem a fundir num eutético com 87% de Pb. Iniciada a fusão, a temperatura permanece inalterada até o desaparecimento completo do chumbo, pois o eutético é mais rico neste componente que a mistura original. Agora a temperatura sobe novamente, enquanto prossegue a fusão do antimônio residual. Com isso, o líquido se enriquece neste componente ao longo de  $El$  até que em  $l$ , a 450 °C, o sistema se encontra inteiramente liquefeito.



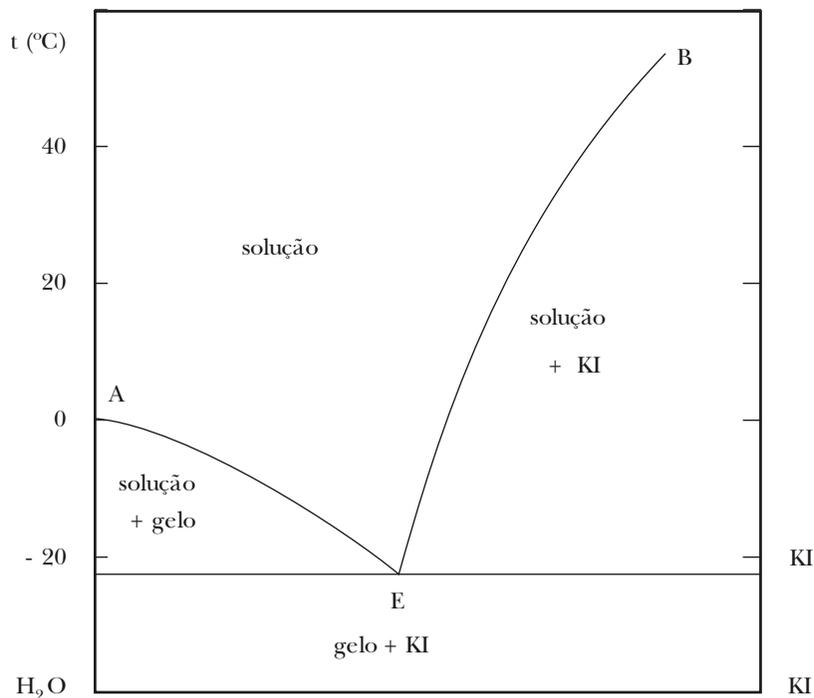
**Figura 9.8** – Sistema antimônio-chumbo

Um outro exercício de interpretação de um diagrama de fases consiste em apreciar a evolução do sistema, à medida que varia sua composição, mantida constante a temperatura. Nesse caso, o ponto representativo do sistema global descreve uma isoterma tal como  $abcdf$  no diagrama da Figura 9.8.

Em  $a$ , tem-se antimônio sólido na temperatura de 300 °C. A adição de chumbo pode levar a composição ao ponto  $b$ . Se a mistura for finamente pulverizada, a tendência é formar-se uma solução líquida de composição  $c$ , que leva consigo todo o chumbo adicionado e permanece em equilíbrio com o antimônio sólido residual. Adições posteriores de chumbo não alteram a composição das fases, mas determinam o aumento da quantidade de solução  $c$ , enquanto diminui a quantidade de antimônio sólido. Assim deve ser porque o sistema bifásico é invariante ( $L = 0$ ), quando *pressão e temperatura* são mantidas constantes. Quando a composição global ultrapassa o ponto  $c$ , o sistema está inteiramente liqüefeito. Agora  $L = 1$  e posteriores acréscimos de chumbo fazem variar a composição da solução entre  $c$  e  $d$ . Além do ponto  $d$ , tem-se novamente invariância ( $L = 0$ ), pois duas são as fases em equilíbrio: a solução  $d$  e o chumbo sólido em  $f$ .

## 9.10 – EUTÉTICO NOS SISTEMAS ÁGUA-SAL

Água e sal são substâncias de natureza química muito diversa e suas temperaturas de fusão são muito afastadas. Por essa razão, é costume distinguir entre os dois componentes, denominando a água de solvente e o sal de soluto.



**Figura 9.9** – Sistema água-sal com eutético

Nestes sistemas, geralmente não é possível estudar o equilíbrio da solução salina com o sal sólido até a temperatura de fusão do sal porque, mesmo operando em recipiente fechado, atinge-se a temperatura crítica da água na solução antes de se alcançar a temperatura de fusão do sal.

O diagrama da Figura 9.9 descreve os equilíbrios líquido-sólido do sistema água e iodeto de potássio até uma temperatura de 50 °C sob pressão atmosférica. A curva  $AE$  traduz as condições de equilíbrio de soluções salinas com a água sólida, enquanto a curva  $BE$  corresponde aos equilíbrios entre soluções salinas e o sal sólido. A primeira curva chama-se curva de solidificação, seguindo a convenção habitual, mas a segunda prefere-se chamar curva de solubilidade. Essa dá a composição da solução saturada de sal em diversas temperaturas.

Uma solução de iodeto de potássio, cuja composição se situa à esquerda de  $E$ , deposita gelo por esfriamento e torna-se cada vez mais concentrada em sal até atingir a composição  $E$  na temperatura de - 23 °C. Analogamente, uma solução cuja composição se situa à direita de  $E$ , deposita sal por esfriamento e torna-se cada vez mais diluída até atingir a composição  $E$  na mesma temperatura de - 23 °C.

A solução de composição  $E$  é uma solução eutética e dela separa-se um sólido eutético de mesma composição, constituído de um agregado de microcristais de gelo e sal.

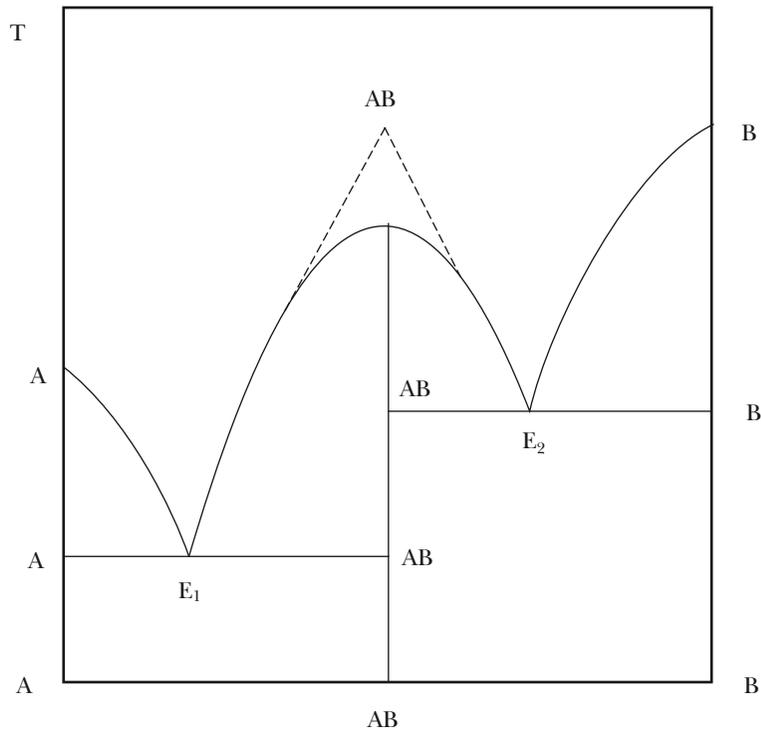
Devido à igualdade de composição do líquido e do sólido em equilíbrio no ponto eutético e à constância desta temperatura, acreditou-se durante algum tempo que o sólido depositado fosse um composto químico entre água e sal a que se deu o nome de criodrato. Mas o exame microscópico revelou logo a natureza heterogênea do criodrato. Além disso, a parada de temperatura no ponto eutético indica a presença de três fases em equilíbrio, uma das quais é a solução líquida, devendo as outras duas ser, necessariamente, água sólida e sal sólido.

É evidente que a temperatura eutética do sistema água-sal é sempre inferior à temperatura de congelamento da água. Nisso se fundamenta o uso das chamadas misturas refrigerantes na obtenção de temperaturas inferiores a 0 °C. Um sistema constituído de solução salina, gelo e sal será estável somente na temperatura eutética. Por isso, quando se acrescenta sal à água, na presença do gelo, ocorre logo a fusão do gelo e dissolução do sal, o primeiro fenômeno sendo endotérmico e o segundo, quase sempre, também.

A temperatura vai baixando até que se atinge a temperatura eutética, que permanece estável enquanto houver quantidade suficiente de sal e de gelo. No momento em que o calor recebido do meio externo produzir a fusão total do gelo ou a dissolução total do sal a temperatura sobe ao longo de *EB* no primeiro caso e ao longo de *EA* no segundo caso.

#### 9.11 – EUTÉTICOS E COMPOSTOS COM PONTOS DE FUSÃO CONGRUENTES

Frequentemente, os componentes de um sistema binário formam um ou dois compostos químicos. Em muitos casos, esses compostos são estáveis e fundem sem decomposição, isto é, o líquido resultante da fusão do composto é quimicamente idêntico ao sólido: diz-se então que a fusão é congruente.



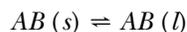
**Figura 9.10** – Eutéticos e composto com ponto de fusão congruente

O diagrama da Figura 9.10 descreve os equilíbrios líquido-sólido de um sistema binário cujos componentes formam um composto  $AB$ . Como esse composto não é miscível com os componentes  $A$  e  $B$  em fase sólida, resultam os eutéticos  $E_1$  e  $E_2$ . A temperatura de fusão do composto  $AB$  pode estar entre, acima ou abaixo dos pontos de fusão dos componentes  $A$  e  $B$ .

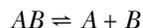
A curva  $AE_1$  corresponde aos equilíbrios de soluções líquidas com o sólido  $A$ , enquanto a curva  $BE_2$  corresponde aos equilíbrios de soluções líquidas com o sólido  $B$ . Ao longo da curva  $E_1 - AB - E_2$  soluções líquidas estão em equilíbrio com o sólido  $AB$ .

O eutético líquido  $E_1$  está em equilíbrio invariante com o eutético sólido de mesma composição, formado por cristais de  $A$  e  $AB$ . O eutético líquido  $E_2$ , por sua vez, está em equilíbrio com o eutético sólido de mesma composição, formado por cristais de  $AB$  e  $B$ .

O diagrama da Figura 9.10 pode ser decomposto em dois diagramas simples, como descrito na seção 9.8. Um deles tem como componentes  $A$  e  $AB$  com eutético  $E_1$ ; outro tem como componentes  $AB$  e  $B$  com eutético  $E_2$ , estando ambos unidos pela isopleta comum  $AB - AB$ . O máximo da curva  $E_1 - AB - E_2$  é o ponto de fusão do composto  $AB$ , no qual se deve ter o equilíbrio



Trata-se de um ponto de interseção de duas curvas e, como tal, deveria ter a forma de um vértice agudo. Todavia, sucede às vezes que o composto não é perfeitamente estável no estado líquido e se dissocia parcialmente nos elementos constituintes, isto é,



Nesse caso, embora líquido e sólido possuam a mesma composição, a presença de pequenas quantidades dos produtos de dissociação é suficiente para deprimir o verdadeiro ponto de fusão do composto, dando ao máximo da curva uma forma arredondada, como se vê na Figura 9.10.

Na Tabela 9.2, encontram-se alguns exemplos de sistemas binários (dois elementos, dois sais, dois compostos orgânicos), nos quais se verifica a formação de composto com ponto de fusão congruente.

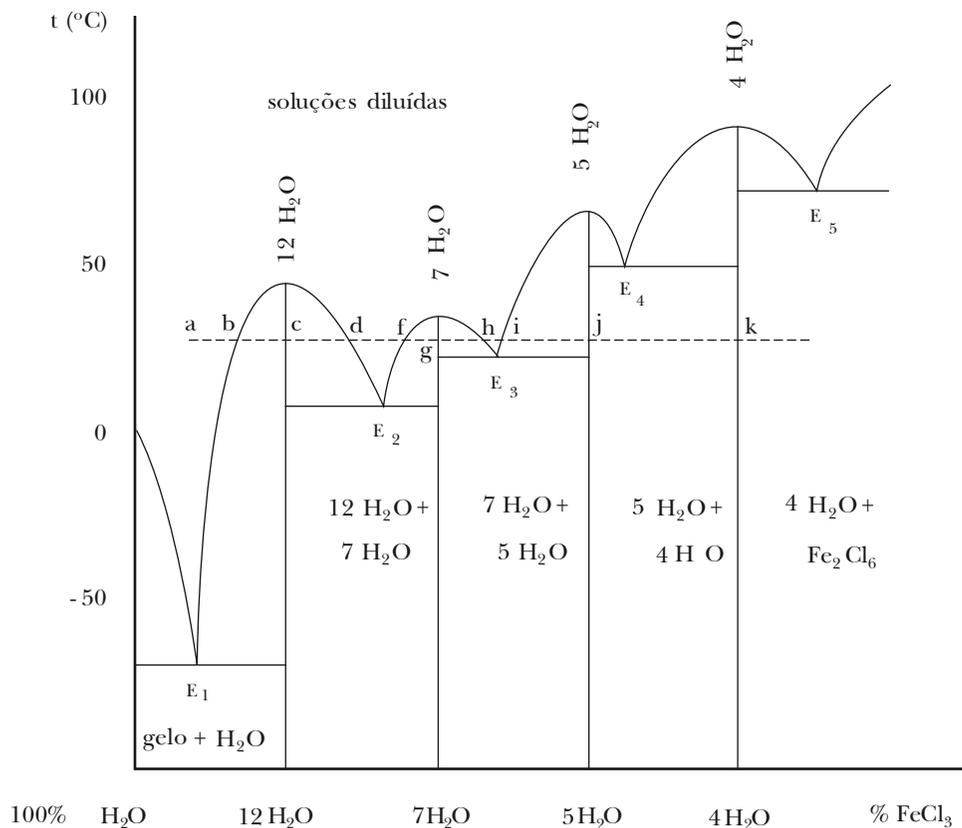
TABELA 9.2 – SISTEMAS BINÁRIOS COM FORMAÇÃO DE EUTÉTICO E COMPOSTOS COM PONTOS DE FUSÃO CONGRUENTE

| A                 | $t_A$ (°C) | B   | $t_B$ (°C) | Composto | t (°C) |
|-------------------|------------|---|------------|----------|--------|
| Al                | 657        | Mg  | 650        | $A_3B_4$ | 463    |
| Au                | 1064       | Sn  | 232        | $AB$     | 425    |
| CaCl <sub>2</sub> | 717        | KCl                                       | 790        | $AB$     | 754    |
| NaF               | 986        | $\alpha$ -Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 881        | $AB$     | 781    |
| difenilamina      | 52,8       | benzofenona                               | 47,7       | $AB$     | 40,2   |
| ureia             | 132        | fenol                                     | 43         | $AB_2$   | 61     |

Quando os dois componentes,  $A$  e  $B$ , formam mais de um composto ( $AB$ ,  $AB_2$ ,  $A_2B$  etc.) haverá, no diagrama de equilíbrio, uma curva análoga a  $E_1 - AB - E_2$  para cada composto. Em cada caso, a composição correspondente ao máximo da curva é a do composto sólido que se deposita nas fases líquidas representadas pelos dois ramos da curva e a temperatura do máximo é a temperatura de fusão do composto.

## 9.12 – HIDRATOS DE SAL COM PONTOS DE FUSÃO CONGRUENTES

Quando a água é um dos componentes do sistema binário, podem formar-se hidratos com pontos de fusão congruentes. Um dos casos mais conhecidos é o do sistema água-cloreto de ferro III que apresenta quatro hidratos com pontos de fusão congruentes:  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .



**Figura 9.11** – Hidratos com pontos de fusão congruentes no sistema água-cloreto de ferro III

O diagrama de equilíbrio (Figura 9.11) não difere do diagrama da Figura 9.10 senão pelo maior número de compostos e de eutéticos. Cada um dos hidratos de sal possui o seu ponto de fusão congruente e este pode ser considerado, em cada caso, como a temperatura em que uma solução saturada de  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6$  possui a mesma composição do hidrato sólido. Nos diversos pontos eutéticos, tem-se também o equilíbrio entre uma solução e o sólido de mesma composição, mas este é um agregado de dois componentes imiscíveis no estado sólido.

É interessante acompanhar, com o auxílio do diagrama, o comportamento do sistema  $\text{H}_2\text{O} - \text{Fe}_2\text{Cl}_6$ , à medida que a água evapora a uma temperatura constante, inferior às temperaturas de fusão dos diversos hidratos. O volume do sistema diminui pela perda de água e o conjunto se apresenta alternadamente sólido e líquido.

Seja a isoterma  $a, b, c, \dots$  correspondente a  $35^\circ\text{C}$ , cujos pontos representam estados do sistema global com teor decrescente de água. A solução diluída indicada pelo ponto  $a$  estará saturada em

$b$ , quando se separa o primeiro cristal de  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ . Enquanto a evaporação prossegue entre  $b$  e  $c$ , a composição da solução permanece em  $b$ , mas o seu volume diminui enquanto aumenta a quantidade de hidrato sólido. O sistema bifásico torna-se *invariante*, porque além da pressão, a temperatura é mantida constante e a composição das duas fases, líquida e sólida, mantém-se inalterada no intervalo  $bc$ . Quando a composição atinge o ponto  $c$ , o sistema encontra-se todo sob a forma do hidrato sólido  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ .

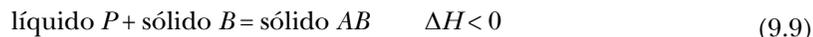
Prosseguindo a evaporação além do ponto  $c$ , o sólido começa a se liquefazer dando uma solução  $d$  com maior teor de  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6$  que a solução  $b$ . O sistema continua invariante, mas enquanto aumenta a quantidade de solução  $d$  diminui a quantidade de hidrato sólido  $c$  até que o sistema se encontre todo sob a forma líquida em  $d$ .

Entre  $d$  e  $f$  o sistema mantém-se líquido, mas em  $f$  começa a separar-se o sólido  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . Entre  $f$  e  $g$ , mais uma vez, temos o sistema invariante, a quantidade da solução  $f$  diminui enquanto aumenta a quantidade do heptaidrato sólido até que em  $g$ , o sistema se encontra todo solidificado. A partir de  $g$ , tem-se nova liquificação, sendo  $h$  a composição da solução formada e quando o sistema global alcança a composição  $h$  ele se encontra inteiramente líquido. Entre  $h$  e  $i$  tem-se novamente uma série de soluções líquidas, começando em  $i$  a separação do sólido  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . Entre  $i$  e  $j$  a quantidade da fase líquida diminui e a quantidade da fase sólida aumenta até solidificação total em  $j$  sob forma de pentaidrato. Posterior perda de água não produzirá mais liquificação, mas tem início a formação do  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Entre  $j$  e  $k$ , o pentaidrato e o tetraidrato estão em equilíbrio até que em  $k$  permanece apenas este último.

É curioso observar que, em dada temperatura, cada um dos hidratos pode possuir duas solubilidades. Assim, a  $35^\circ\text{C}$ , o sólido  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  pode estar em equilíbrio com a solução  $b$  ou com a solução  $d$ ; o sólido  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  pode estar em equilíbrio com a solução  $f$  ou com a solução  $h$ .

### 9.13 – COMPOSTO COM PONTO DE FUSÃO INCONGRUENTE. PERITÉTICO

Como se viu, uma transformação eutética é uma transformação invariante, que consiste no desdobramento de um líquido em dois sólidos durante o esfriamento. Outra importante transformação invariante a considerar é a transformação *peritética*. Durante o esfriamento, ela consiste numa reação de um líquido com um sólido para produzir um segundo sólido diferente do primeiro:



Como se vê, trata-se de uma reação química entre fases, durante a qual a temperatura se mantém constante porque o calor perdido pelo sistema é compensado pelo calor liberado na reação. Como um sistema trifásico é invariante, o equilíbrio peritético só é possível numa única temperatura que é a temperatura peritética.<sup>8</sup>

Ponto eutético e ponto peritético são pontos de descontinuidade na curva do líquido, mas, enquanto o primeiro é um mínimo dessa curva, o peritético é intermediário. Ambos os pontos representam um líquido que está em equilíbrio com dois sólidos numa temperatura constante, que é assinalada por um patamar na curva de esfriamento. A composição deste líquido toma o nome de composição eutética e de composição peritética respectivamente.

<sup>8</sup> Na verdade, o equilíbrio peritético compreende três componentes ( $A$ ,  $B$ ,  $AB$ ), mas devido à reação química, que reduz em uma unidade os graus de liberdade do sistema, não se altera a expressão (9.1).

Durante o aquecimento, uma reação peritética avança no sentido oposto, isto é,



Essa reação ocorre quando um composto é tão instável que se decompõe numa temperatura inferior ao respectivo ponto de fusão. Embora o fenômeno tenha a aparência de fusão, devido à formação de líquido, este não tem a composição do sólido original e diz-se que a fusão é incongruente.

Tal é o caso descrito no diagrama da Figura 9.12, que apresenta um eutético  $E$  e um peritético  $P$ . Suponha-se que o sólido  $AB$  é aquecido de modo que o ponto representativo percorre a isopleta correspondente a esta composição. Como se observa, não se atinge o ponto de fusão  $C$ , porque já na temperatura  $\theta$  o sólido  $AB$  começa a decompor-se dando um sólido  $B$  mais um líquido  $P$  constituído de  $A$  e  $B$ , porém mais rico em  $A$  que o sólido  $AB$ . Em correspondência, o diagrama mostra que a linha de junção na temperatura  $\theta$  possui três pontos conjugados representativos do líquido  $P$ , do sólido  $AB$  e do sólido  $B$ .

Suprimindo-se calor continuamente, o sólido  $AB$  termina por esgotar-se. O sistema torna-se monovariante, a temperatura eleva-se novamente, enquanto o sólido  $B$  vai se dissolvendo no líquido cuja composição varia ao longo da curva  $Pd$ , representativa de soluções líquidas em equilíbrio com o sólido  $B$ . No ponto  $d$ , desaparece a última partícula do sólido  $B$ , pois o líquido possui, agora, a composição original, que é a do sólido  $AB$ .

O ponto  $P$ , representativo do líquido que está em equilíbrio invariante com o sólido  $AB$  e com o sólido  $B$ , é o ponto peritético, conhecido também como ponto de fusão incongruente do composto  $AB$ . Esse ponto pode ser considerado também como de transição porque abaixo da temperatura  $\theta$  o sólido  $AB$  é estável, acima desta temperatura, é o sólido  $B$  que é estável.

Será mostrado a seguir que é diverso o comportamento de uma solução durante o esfriamento, conforme a composição se situar à esquerda ou à direita da composição do composto  $AB$ .

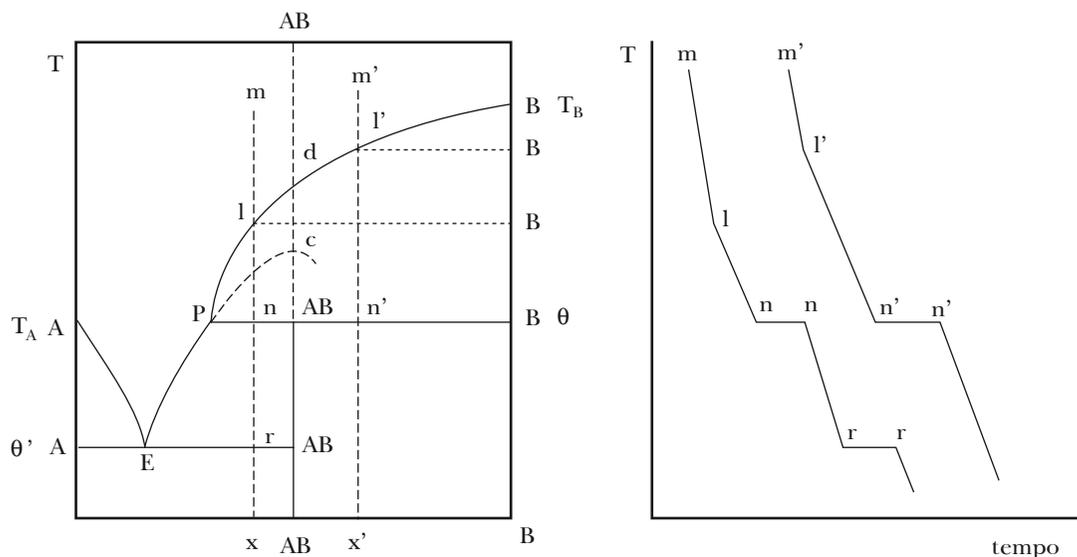


Figura 9.12 – Eutético e composto com ponto de fusão incongruente

Seja, em primeiro lugar, a solução  $m$ , de composição  $x$ , que tem em  $l$  o seu ponto inicial de

solidificação quando começa a se separar o sólido  $B$ . O líquido vai se enriquecendo em  $A$  ao longo de  $lP$  sempre em equilíbrio com quantidades crescentes do sólido  $B$ . Atingida a temperatura  $\theta$ , o líquido  $P$  começa a reagir com o sólido  $B$  para formar o sólido  $AB$  segundo a reação peritética (9.9) já referida.

Portanto, na temperatura peritética, o sistema global, representado por  $n$ , está dividido em três fases. Mas à medida que o sistema perde calor a reação (9.9) progride até que o sólido  $B$  se esgota, subsistindo o líquido  $P$ , cuja composição está mais próxima da composição global  $n$ . Nesse momento, o sistema se torna monovariante e a temperatura cai. Daí por diante, a solução continua a depositar o sólido  $AB$ , tornando-se cada vez mais rica em  $A$  ao longo de  $PE$ .

Quando, por fim, o sistema global chega em  $r$ , a solução atinge a composição eutética  $E$ , e dela se separa, o eutético sólido de mesma composição, constituído de um agregado de cristais de  $A$  e  $AB$ . A temperatura  $\theta'$ , indicada pelo patamar  $rr'$  é, portanto, a temperatura final de solidificação da solução  $m$ , de composição  $x$ . Abaixo de  $\theta'$ , o sistema encontra-se inteiramente solidificado e constituído de cristais primários de  $AB$  envoltos pelo eutético ( $A + AB$ ).

Considere-se, agora, a solução  $m'$ , de composição  $x'$ , que tem em  $l'$  a temperatura inicial de solidificação com a separação do primeiro cristal de  $B$ . Como no caso anterior, a solução residual vai se enriquecendo em  $A$  ao longo de  $l'P$  até atingir a composição  $P$  na temperatura  $\theta$ . Agora, como no caso anterior, o líquido  $P$  começa a reagir com o sólido  $B$  para formar o sólido  $AB$  segundo a reação peritética (9.9). Então, em  $n'$ , o sistema global estará dividido em três fases na temperatura constante  $\theta$ . Mas, ao contrário do caso anterior, é o líquido  $P$  que se esgota em primeiro lugar, de modo que abaixo de  $\theta$  o sistema se encontra inteiramente solidificado e constituído de cristais de  $AB$  e  $B$ . A temperatura  $\theta$  é, portanto, a temperatura final de solidificação da solução  $m'$ , de composição  $x'$ , como indica o patamar  $n'n'$  da curva de esfriamento.

Dois elementos, dois sais ou dois compostos orgânicos podem formar um ou mais compostos com pontos de fusão incongruentes. Os seguintes exemplos podem ser citados: ouro e antimônio ( $\text{AuSb}_2$ ); magnésio e níquel ( $\text{Mg}_2\text{Ni}$ , porém  $\text{MgNi}$  com ponto de fusão congruente); cloreto de potássio e cloreto de cobre II ( $2\text{KCl}\cdot\text{CuCl}_2$ ); sulfato de potássio e sulfato de cádmio ( $\text{AB}_3$  e  $\text{AB}_2$ ); ácido pícrico e benzeno ( $\text{AB}$ ); acetamida e ácido salicílico ( $\text{AB}$ ).

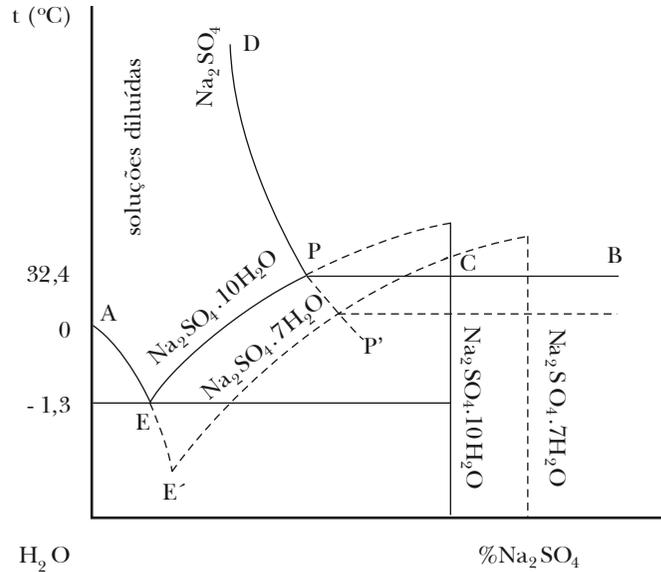
## 9.14 – HIDRATOS COM PONTOS DE FUSÃO INCONGRUENTES

Muitos hidratos de sal decompõem-se pelo aquecimento numa temperatura inferior ao respectivo ponto de fusão, dando um sal anidro (ou sal menos hidratado) e uma solução salina saturada. Como exemplo, considere-se o diagrama  $\text{H}_2\text{O}\text{-Na}_2\text{SO}_4$ , cujos estados de equilíbrio são descritos no diagrama da Figura 9.13. O decaidrato é um composto de água e sal com ponto de fusão incongruente. Por isso, o aquecimento do decaidrato leva à reação peritética



que se verifica na temperatura constante de 32,4 °C.

O ponto  $P$  é o ponto de fusão incongruente do decaidrato, ou ponto peritético, também considerado como ponto de transição entre os dois sais. Observe-se que a linha de junção correspondente à temperatura peritética (32,4 °C) contém três pontos conjugados: o ponto  $P$ , representativo da solução saturada de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , o ponto  $C$ , correspondente ao decaidrato e um ponto, à direita de  $B$ , correspondente ao sal anidro  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .



**Figura 9.13** – Sistema água-sulfato de sódio. Hidratos com pontos de fusão incongruentes

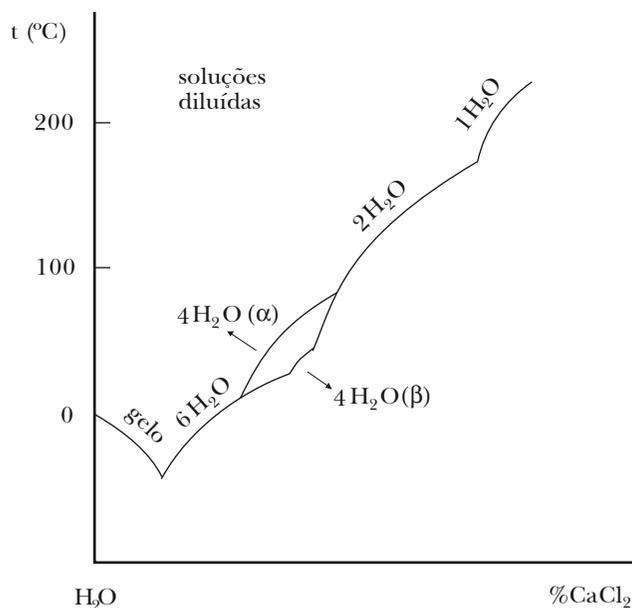
As demais características do diagrama explicam-se sem dificuldade. A curva  $AE$  representa o equilíbrio de soluções salinas com o gelo, enquanto a curva  $EP$  descreve os equilíbrios de soluções salinas com o sólido  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  e deve ser considerada a curva de solubilidade deste sal. O ponto eutético  $E$  encontra-se a  $-1,3^\circ\text{C}$ , quando se tem o equilíbrio entre a solução  $E$ , o gelo e o decaidrato.

A solubilidade do decaidrato aumenta com a temperatura ao longo de  $EP$ , mas em  $P$ , na temperatura de  $32,4^\circ\text{C}$ , o sal começa a decompor-se de acordo com a reação invariante já formulada. Só após ter desaparecido o último traço do decaidrato, o sistema volta a ser monovariante e a temperatura se eleva ao longo de  $PD$ , que é a curva de solubilidade do sulfato anidro. A inclinação negativa da curva mostra que a solubilidade deste sal possui a peculiaridade de diminuir quando aumenta a temperatura.

Se uma solução saturada de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  for esfriada ao longo de  $DP$ , pode ocorrer que, ao atingir-se a temperatura de  $32,4^\circ\text{C}$ , o decaidrato não se separa, mas a forma anidra continua em equilíbrio *metaestável* com a solução, além do ponto de transição  $P$ , até que, em  $P'$ , separa-se o heptaidrato  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , de acordo com a reação peritética, a  $24,2^\circ\text{C}$ ,

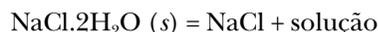


O heptaidrato é sempre metaestável em relação ao decaidrato e só pode se formar na completa ausência deste último. Nessas condições, as curvas metaestáveis  $E'P'$  e  $E'E$  são realizáveis. A primeira é a curva de solubilidade do heptaidrato e, como se encontra à direita da curva  $EP$ , resulta que, numa dada temperatura, o heptaidrato é mais solúvel que o decaidrato. Em outras palavras, o primeiro soluto possui um potencial químico mais elevado que o segundo e a conversão do primeiro hidrato no segundo é sempre espontânea. Por isso, a adição de um pequeno cristal de decaidrato à solução de heptaidrato vai provocar imediata precipitação do primeiro até que a concentração salina passa da curva  $E'P'$  para a curva  $EP$ .



**Figura 9.14** – Sistema água-cloreto de cálcio. Hidratos com pontos de fusão incongruentes

Outro exemplo tem-se no sistema  $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}$ , que apresenta um ponto eutético a  $-21,2^\circ\text{C}$  e um ponto peritético ou de transição a  $0,15^\circ\text{C}$ . A invariância peritética resulta da reação



O sistema  $\text{H}_2\text{O}-\text{CaCl}_2$  apresenta diversos hidratos cujos pontos de transição estão indicados no diagrama da Figura 9.14.

### 9.15 – OS DOIS COMPONENTES SÃO COMPLETAMENTE MISCÍVEIS NO ESTADO SÓLIDO

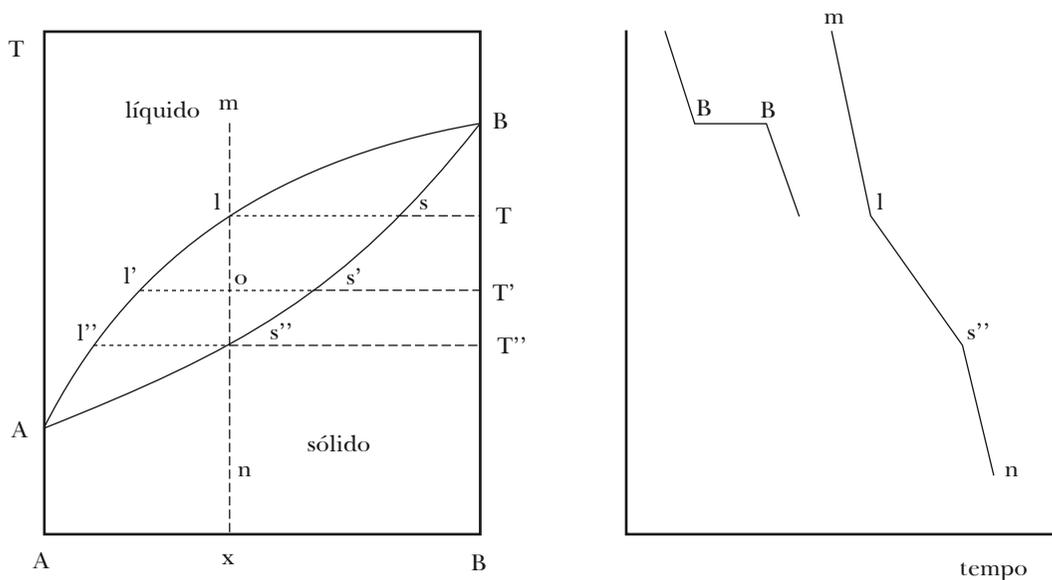
Serão tratados, agora, os casos em que os dois componentes são completamente miscíveis tanto no estado líquido como no estado sólido. Isso significa que, em todo o intervalo de composição, nunca poderá haver em equilíbrio mais de duas fases: a solução líquida e a solução sólida. Com um máximo de duas fases, o sistema sob pressão constante nunca será invariante e as curvas do líquido e do sólido não apresentarão ponto de descontinuidade, tais como o ponto eutético ou o ponto peritético.

Estes sistemas apresentam três casos: no primeiro, a temperatura de solidificação das misturas líquidas é intermediária entre as dos componentes puros; no segundo, passa por um mínimo; no terceiro, passa por um máximo. Existe, portanto a possibilidade de a temperatura de solidificação de um componente ser elevada pela adição do outro, ao contrário dos sistemas anteriormente estudados, em que a temperatura de solidificação das soluções passa sempre por um mínimo no ponto eutético. Como será visto, os diagramas de equilíbrio desses sistemas são análogos aos diagramas de equilíbrio líquido-vapor com miscibilidade total na fase líquida, nos quais a temperatura de ebulição é intermediária entre as temperaturas dos componentes puros, passa por um mínimo ou passa por um máximo.

Quando a temperatura de solidificação é intermediária entre as temperaturas dos componentes puros, o diagrama de equilíbrio corresponde ao representado na Figura 9.15. As curvas do líquido

e do sólido dão as composições das soluções líquidas e sólidas em equilíbrio. Em cada temperatura estas composições são indicadas no diagrama pelos pontos conjugados da correspondente linha de junção isotérmica. Como se vê, adições sucessivas do componente *B*, de mais alto ponto de fusão, ao componente *A* elevam as temperaturas de solidificação das misturas resultantes.

A interpretação do diagrama de fases é feita convenientemente acompanhando a evolução do sistema global ao longo de uma isopleta, à medida que a temperatura diminui. Assim, a solução líquida *m*, de composição *x*, tem em *l* a sua temperatura inicial de solidificação, *T*, quando cristaliza a primeira partícula de solução sólida de composição *s*. Esta temperatura é indicada por um joelho na curva de esfriamento. No entanto, como a solução sólida separada é mais rica no componente *B* que a solução líquida, esta torna-se cada vez mais rica em *A*. Por isso, o ponto representativo do líquido desloca-se ao longo de *l'l''*, enquanto o do sólido desloca-se ao longo de *ss''*, caindo a temperatura de *T* a *T''*. Esta última é a temperatura final de solidificação da solução *m*, indicada por um segundo joelho na curva de esfriamento. Nesta última temperatura, a solução sólida, em presença da última gota do líquido, possui a mesma composição *x* da solução líquida original representada por *m*. Abaixo da temperatura *T''* só existe a solução sólida que esfria ao longo de *s''n*.



**Figura 9.15** – Soluções sólidas com pontos de fusão intermediários entre os pontos de fusão dos componentes puros

Entre as temperaturas inicial e final de solidificação, o sistema é heterogêneo, variando não só a composição como também as quantidades das fases em equilíbrio. Assim, numa temperatura intermediária, *T'*, o sistema global representado pelo ponto *o* está dividido entre a solução líquida *l'* e a solução sólida *s'* na proporção dada pela regra da alavanca.

$$\frac{\text{quantidade de líquido}}{\text{quantidade de sólido}} = \frac{os'}{ol'}$$

É importante notar que, sendo o processo reversível e, portanto, extremamente lento, a composição da fase sólida varia durante o esfriamento, tal como a composição da fase líquida, isto é, mantendo-se sempre única e homogênea mediante difusão contínua dos componentes em seu seio.

Observe-se também que é válida aqui uma regra que tem sua analogia com a de Konowaloff, do equilíbrio líquido-vapor: o componente que adicionado ao líquido baixa o seu ponto de solidificação, sempre está em maior proporção na solução líquida que na solução sólida conjugada.

Em esfriamento rápido (irreversível), cristalizam-se sucessivas camadas cuja composição varia de  $s$  a  $s''$  sem que haja tempo para homogeneização. Ao termo da solidificação, na temperatura  $T''$ , não se tem, portanto, uma solução sólida  $s''$ , mas um complexo sólido cuja composição média se situa entre as duas composições  $s$  e  $s''$ , mais rica em  $B$  do que  $s''$ , enquanto o líquido, em correspondência, será mais rico em  $A$  que  $l''$ .

Considere-se, agora, a mesma isopleta percorrida em sentido inverso. Então, a solução sólida  $n$ , de composição  $x$ , tem em  $T''$  a temperatura inicial de fusão com a formação da primeira gota líquida de composição  $l''$  e em  $T$  a temperatura final de fusão, quando desaparece a última parcela sólida de composição  $s$ .

Quando os componentes de um sistema binário são imiscíveis no estado sólido, apenas um deles pode ser separado por cristalização de uma mistura líquida, sendo sempre o que está em excesso em relação à composição eutética. Isso se deve a que o eutético, embora heterogêneo, não pode ser separado em seus componentes, porque a sua fusão dá um líquido de mesma composição como se fosse uma substância pura. No caso tratado, ao contrário, embora os componentes sejam miscíveis no estado sólido, é possível separá-los completamente por cristalização fracionada, processo que apresenta certa analogia com a destilação fracionada.

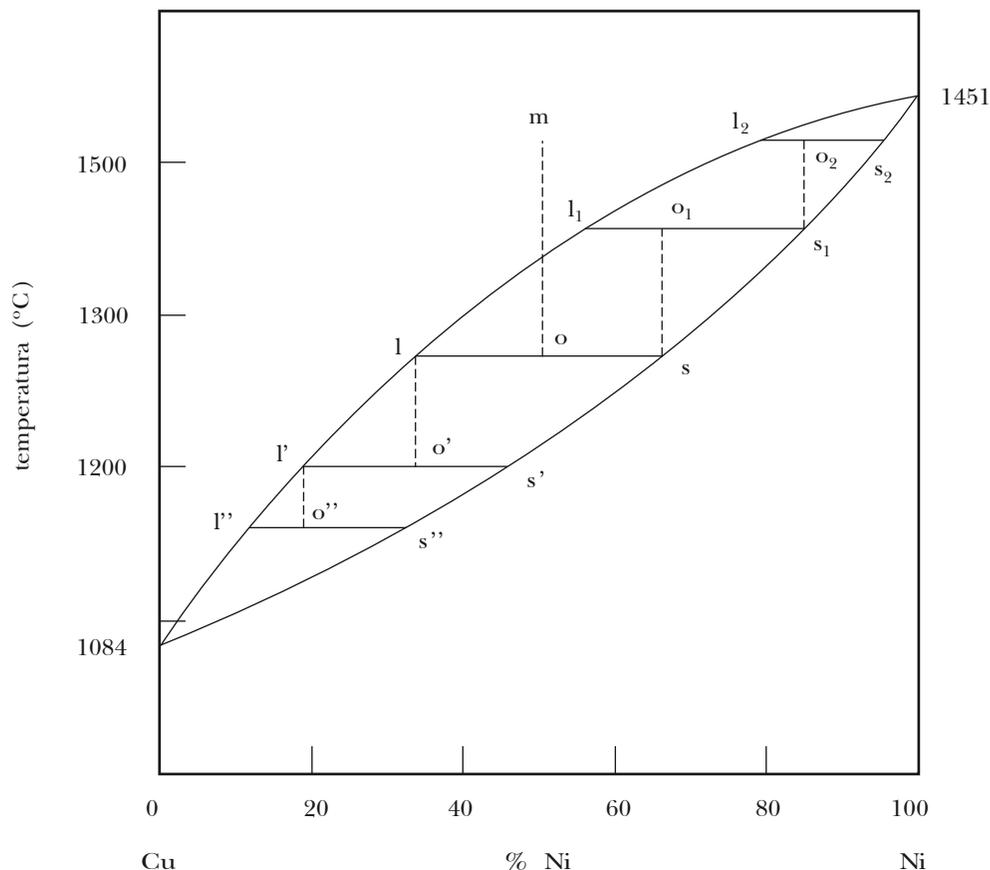


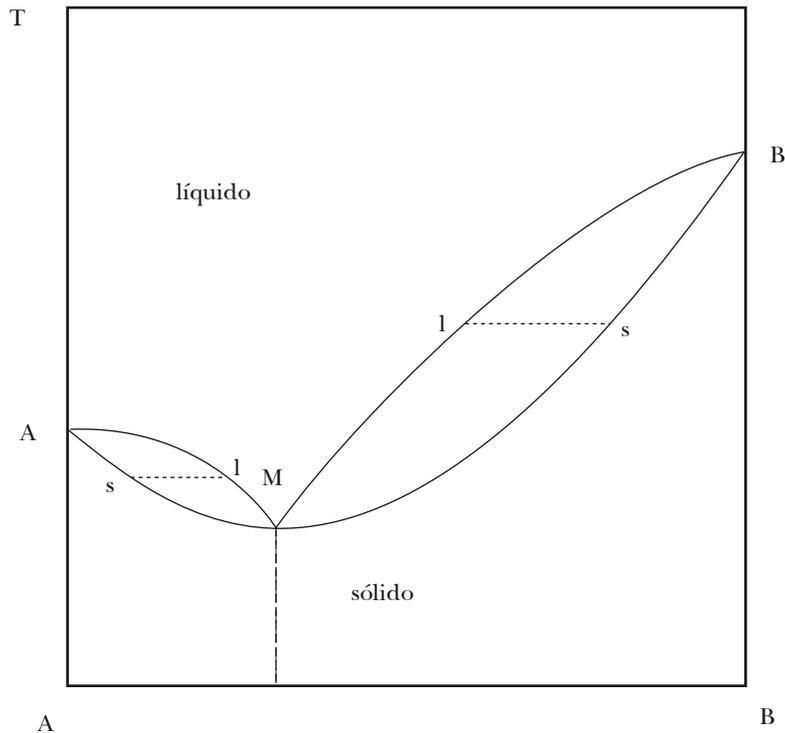
Figura 9.16 – Cristalização fracionada do sistema cobre-níquel

Tome-se como exemplo o sistema cobre-níquel (Figura 9.16) e em particular uma mistura líquida  $m$  a  $1450\text{ }^{\circ}\text{C}$  que contém  $50\%$  de cobre. Esfriando esta massa líquida, a solidificação tem início a  $1330\text{ }^{\circ}\text{C}$  e, quando se atinge a temperatura de  $1270\text{ }^{\circ}\text{C}$ , o sistema global,  $o$ , está dividido entre um líquido  $l$  e um sólido  $s$ , na proporção dada por  $os/ol$ . O líquido  $l$  é mais rico em cobre que a mistura original  $m$ , pois contém mais de  $65\%$  de cobre. Se esse líquido for esfriado até  $o'$ , na temperatura de  $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ , o sistema está novamente fracionado entre um líquido  $l'$  ainda mais rico em cobre ( $85\%$ ) e um sólido  $s'$ . A repetição do processo conduzirá a um líquido  $l''$  e por fim ao cobre quase puro.

De modo semelhante, se o sólido  $s$ , com  $67\%$  de níquel, obtido na primeira operação, for fundido e depois esfriado até  $o_1$ , o sistema estará dividido entre o líquido  $l_1$  e o sólido  $s_1$  mais rico em níquel ( $87\%$ ) que o sólido original,  $s$ . Repetindo a operação com o sólido  $s_1$ , obtém-se em  $o_2$  o sólido  $s_2$  mais rico em níquel que o sólido  $s_1$ , chegando-se, por fim, ao níquel quase puro. Em resumo, a cristalização fracionada conduz a líquidos cada vez mais ricos no componente de mais baixo ponto de fusão e sólidos cada vez mais ricos no componente de mais alto ponto de fusão.

Outros sistemas binários que apresentam o comportamento descrito são: os elementos ouro e prata, ouro e platina; os sais cloreto de prata e cloreto de sódio, cloreto de chumbo e brometo de chumbo; os compostos orgânicos naftaleno e  $\beta$ -naftol, aldeído  $\alpha$ -monoclorocinâmico e aldeído  $\beta$ -monobromocinâmico.

Se a temperatura de solidificação passa por um mínimo, teremos o caso descrito no diagrama da Figura 9.17. Vê-se que adições sucessivas de um componente ao outro baixa o ponto de solidificação das misturas líquidas resultantes até um mínimo que se atinge com uma mistura de composição definida indicada pelo ponto  $M$ .



**Figura 9.17** – Soluções sólidas com um ponto de fusão mínimo

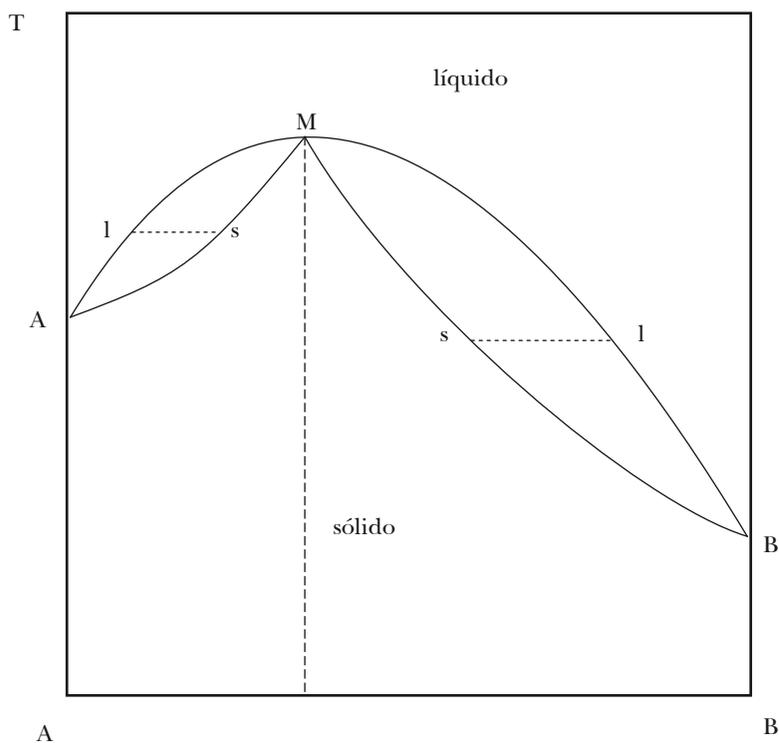
Esta solução líquida, além de possuir o mais baixo ponto de solidificação, cristaliza numa solução sólida de mesma composição. Por isso ela solidifica e funde na mesma temperatura como se fosse uma substância pura e a respectiva curva de esfriamento apresenta um patamar. É visível a semelhança entre a mistura *M* e a mistura azeotrópica do equilíbrio líquido-vapor.

Aqui também vale a regra segundo a qual o componente que adicionado ao líquido baixa o seu ponto de solidificação está em maior proporção no líquido que no sólido conjugado. Esse componente pode ser *A* ou *B*, conforme a composição da mistura se situar à esquerda ou à direita de *M*.

Uma vertical baixada do ponto *M* divide o diagrama da Figura 9.17 em dois outros do tipo anterior (Figura 9.16), ocupando a mistura *M* a posição de um componente puro. A cristalização fracionada conduz a líquidos cuja composição se aproxima cada vez mais da mistura *M* e a sólidos cada vez mais ricos em *A* ou em *B*, conforme a composição inicial se situe à esquerda ou à direita de *M*. Portanto, o processo permite isolar apenas o componente que está em excesso em relação à composição da mistura *M*.

Entre os sistemas que apresentam o comportamento descrito, podem ser citados os elementos cobre e manganês, arsênio e antimônio; os sais brometo e iodeto e mercúrio II, cloreto e brometo de potássio, carbonato de sódio e carbonato de potássio; as substâncias orgânicas *p*-cloriodobenzeno e *p*-diclorobenzeno.

O diagrama da Figura 9.18 é interpretado sem dificuldade e corresponde ao caso em que a temperatura de solidificação passa por um máximo. Vê-se que adições sucessivas de um componente ao outro elevam o ponto de solidificação das misturas líquidas resultantes até um máximo, *M*, onde se encontram as curvas do líquido e do sólido. A cristalização fracionada permite separar apenas o componente que está em excesso em relação à composição da mistura *M*.



**Figura 9.18** – Soluções sólidas com um ponto de fusão máximo

Raros são os casos de sistemas binários com um máximo na curva de solidificação. Um dos mais conhecidos é o sistema constituído pelos isômeros óticos *d*-carvoxima e *l*-carvoxima, que possuem o mesmo ponto de fusão (72 °C), dando por isso uma curva simétrica com um máximo a 91,4 °C. Nesse caso, o máximo corresponde a quantidades equimoleculares dos dois componentes. No entanto, a fase sólida não é um composto, mas uma solução sólida.

#### 9.16 – OS DOIS COMPONENTES SÃO PARCIALMENTE MISCÍVEIS NO ESTADO SÓLIDO

A miscibilidade parcial de sólidos é semelhante à miscibilidade parcial de líquidos. Assim, numa dada temperatura, o sólido *B* pode dissolver-se no sólido *A* até a saturação, ao mesmo tempo em que o sólido *A* dissolve-se no sólido *B* até a saturação. Entre uma solução sólida *a* saturada de *B* e uma solução *b* saturada de *A* existe uma lacuna de miscibilidade, ou seja, um intervalo de composição no interior do qual varia a proporção entre as soluções conjugadas, mas não a sua composição.

Em geral, a solubilidade recíproca de dois sólidos aumenta quando a temperatura se eleva. Por isso, as composições das soluções conjugadas se aproximam cada vez mais até miscibilidade total acima de uma certa temperatura crítica de solubilidade. Se esta for inferior à temperatura de fusão de qualquer mistura de *A* e *B*, tem-se a situação já conhecida e indicada nos diagramas (*a*) das Figuras 9.19 e 9.20. Entretanto, sucede frequentemente que a lacuna de miscibilidade é mantida até temperaturas suficientemente altas para interceptar as curvas de equilíbrio líquido-sólido do sistema binário considerado, tal como ilustram os diagramas (*b*) das figuras mencionadas. Então, numa certa temperatura  $\theta$ , soluções sólidas saturadas, *a* e *b*, encontram-se em equilíbrio com um eutético *E*, como no diagrama da Figura 9.19, ou então, com um peritético *P*, como no diagrama da Figura 9.20. Em qualquer caso, o sistema é invariante e a linha de junção abrange os pontos representativos das três fases conjugadas.

As propriedades de um sistema que apresenta um eutético com soluções sólidas são descritas no diagrama da Figura 9.21. Vê-se que a adição de *A* a *B*, assim como a adição de *B* a *A*, baixa a temperatura de solidificação das soluções resultantes, possuindo a solução *E* o mais baixo ponto de solidificação. As curvas *AE* e *Aa* são as conjugadas do líquido e do sólido à esquerda de *E*, enquanto as curvas *BE* e *Bb* são as conjugadas do líquido e do sólido à direita de *E*.

Na temperatura  $\theta$ , o eutético líquido, *E*, está em equilíbrio com um eutético sólido, de mesma composição, constituído de um agregado cristalino das soluções sólidas *a* e *b*. Esta situação é intermediária entre o caso do eutético com dois sólidos imiscíveis *A* e *B* (Figura 9.7) e o caso de miscibilidade total dos sólidos *A* e *B* com um mínimo na curva de solidificação (Figura 9.17). Por isso, podem-se considerar ambos derivados do diagrama da Figura 9.21: o primeiro por um afastamento entre os pontos *a* e *b* até seu encontro com *A* e *B*, o segundo mediante uma aproximação entre *a* e *b* até seu encontro em *E*.

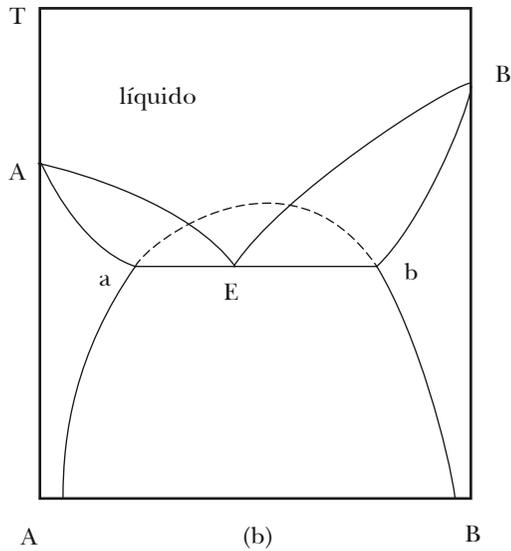
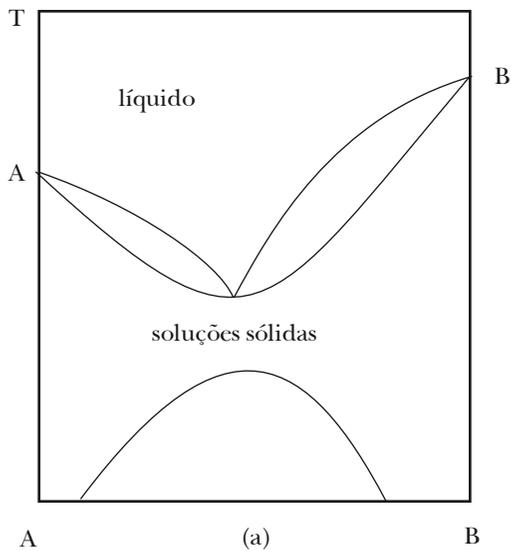


Figura 9.19 – Origem de um eutético com soluções sólidas

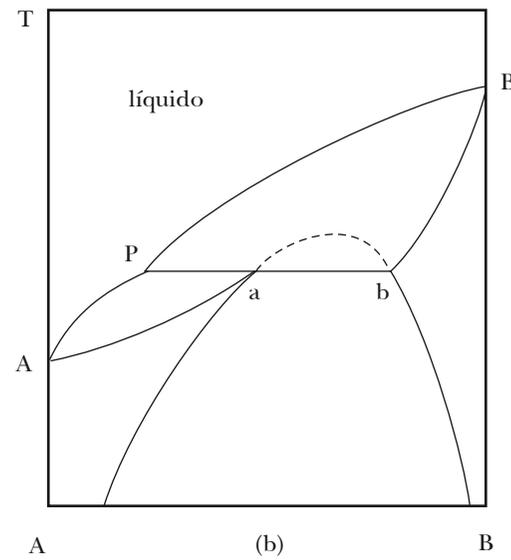
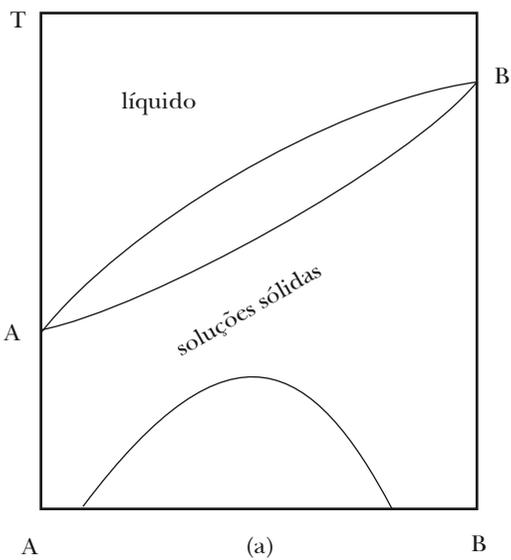


Figura 9.20 – Origem de um peritético com soluções sólidas

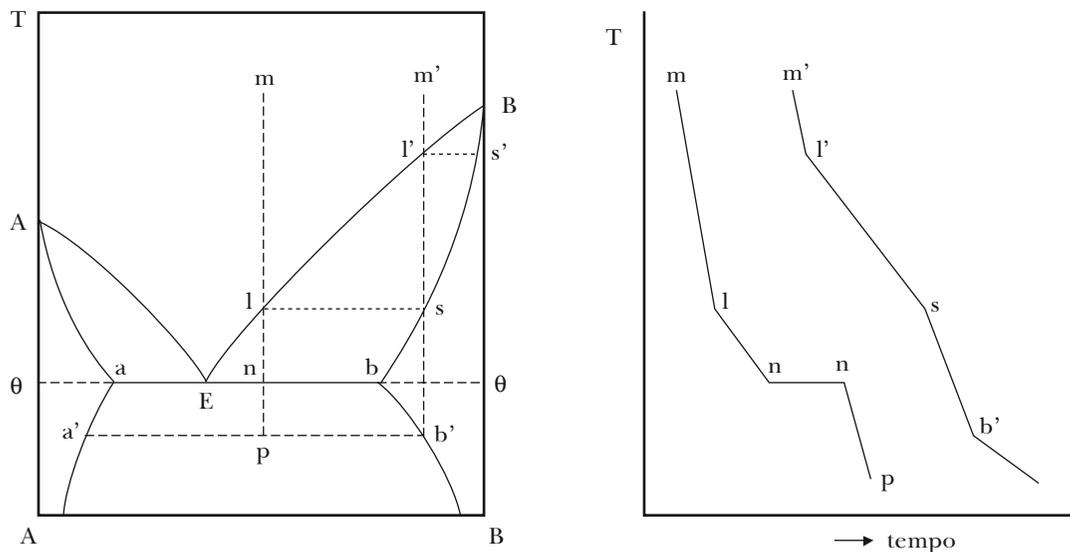


Figura 9.21 – Eutético com duas soluções sólidas

O comportamento de uma mistura líquida durante o esfriamento é diverso conforme a composição se situar entre  $a$  e  $b$  ou fora deste intervalo. Assim, a mistura  $m$  tem em  $l$  o seu ponto inicial de solidificação com a separação do primeiro cristal de solução sólida  $s$ . À medida que a temperatura diminui, a composição líquida se desloca ao longo de  $lE$  e a da solução sólida ao longo de  $sb$ . Na temperatura  $\theta$ , o sistema global  $n$  está dividido entre o líquido eutético  $E$  e o sólido  $b$ . Mas o líquido  $E$  começa agora a separar o eutético sólido ( $a + b$ ) de mesma composição, isto é,

$$\text{líquido } E = \text{sólido } a + \text{sólido } b \quad \Delta H < 0$$

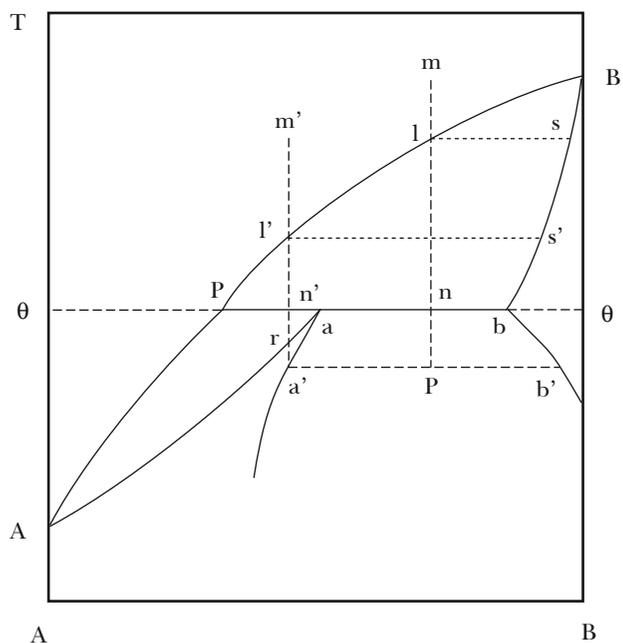
enquanto a temperatura  $\theta$  é mantida inalterada, conforme indica o patamar  $mn$  da curva de esfriamento, até o desaparecimento total do líquido  $E$ .

Abaixo da temperatura eutética, tem-se uma massa sólida, constituída de cristais primários de  $b$ , imersos no eutético ( $a + b$ ). Todavia, se a temperatura diminuir lentamente, a composição das soluções sólidas conjugadas variará ao longo de  $aa'$  e  $bb'$ .

Soluções cuja composição não se inclui no intervalo  $ab$  não levam à formação de eutético. Assim, o líquido  $m'$  tem em  $l'$  a temperatura inicial de solidificação e em  $s$  a temperatura final de solidificação. A temperaturas mais baixas, a solução sólida  $s$  atinge a saturação em  $b'$ , quando se separa a primeira partícula do conjugado  $a'$ . Decrescendo ainda mais a temperatura, a composição de ambos os sólidos varia ao longo das respectivas curvas conjugadas.

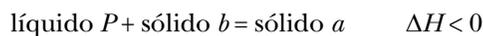
Sistemas binários que apresentam eutético com soluções sólidas são, entre outros, os elementos ouro e níquel, bismuto e chumbo, cádmio e estanho, ferro e cromo; os sais nitrato de potássio e nitrato de tálio, nitrato de prata e cloreto de cobre I,  $\alpha$ -iodeto de prata e  $\alpha$ -iodeto de mercúrio II; os compostos orgânicos naftaleno e ácido monocloroacético, azobenzeno e azoxibenzeno.

Conforme mostra o diagrama da Figura 9.22, para o caso de um peritético com soluções sólidas a adição do componente de mais alto ponto de fusão ( $B$ ) ao de mais baixo ponto de fusão ( $A$ ) eleva a temperatura de solidificação das soluções resultantes. As curvas  $AP$  e  $Aa$  são as conjugadas do líquido e do sólido para composições à esquerda da composição peritética,  $P$ , enquanto as curvas  $BP$  e  $Bb$  são as conjugadas do líquido e do sólido à direita de  $P$ .



**Figura 9.22** – Peritético com soluções sólidas

Considere-se, em primeiro lugar, uma solução  $m$ , cuja composição está compreendida entre  $a$  e  $b$ . Essa solução tem em  $l$  a sua temperatura inicial de solidificação e, quando se atinge a temperatura  $\theta$ , o sistema global  $n$  está dividido entre o líquido  $P$  e a solução sólida  $b$ . Nesse momento, começa a transformação peritética



que, todavia, não envolve qualquer reação química.

A temperatura mantém-se inalterada até todo o líquido desaparecer. O líquido  $P$  esgota-se em primeiro lugar, subsistindo a solução sólida  $b$ , porque a composição global  $n$  está mais próxima de  $b$  do que de  $P$ . Abaixo da temperatura peritética, o sistema global está dividido entre duas soluções sólidas conjugadas, cuja composição varia ao longo de  $aa'$  e  $bb'$ .

Diversa é a evolução de uma solução  $m'$ , cuja composição está fora do intervalo  $ab$ , quando perde calor ao longo da isopleta  $m'a'$ . Esta solução tem em  $l'$  a sua temperatura inicial de solidificação e, quando se atinge a temperatura  $\theta$ , o sistema global  $n'$  está dividido entre o líquido  $P$  e a solução sólida  $b$ . Mais uma vez, tem lugar a transformação peritética que leva à formação do sólido  $a$  até o desaparecimento total do sólido  $b$ . Nesse caso, é o líquido  $P$  que subsiste, porque a composição global  $n'$  está mais próxima de  $P$  que de  $b$ .

Abaixo da temperatura peritética, o sistema é bifásico e constituído de uma solução líquida e de uma solução sólida, cujas composições variam ao longo de  $PA$  e de  $aA$  respectivamente. Em  $r$ , o sistema global reduziu-se a uma única solução sólida. Esta, ao esfriar ainda mais, torna-se saturada em  $a'$  produzindo a primeira partícula da conjugada  $b'$ .

Sistemas que apresentam peritético com soluções sólidas são: cádmio e mercúrio, cloreto de prata e cloreto de lítio, nitrato de prata e nitrato de sódio, silicato de magnésio e silicato de manganês, p-iodoclorobenzeno e p-diiodobenzeno.

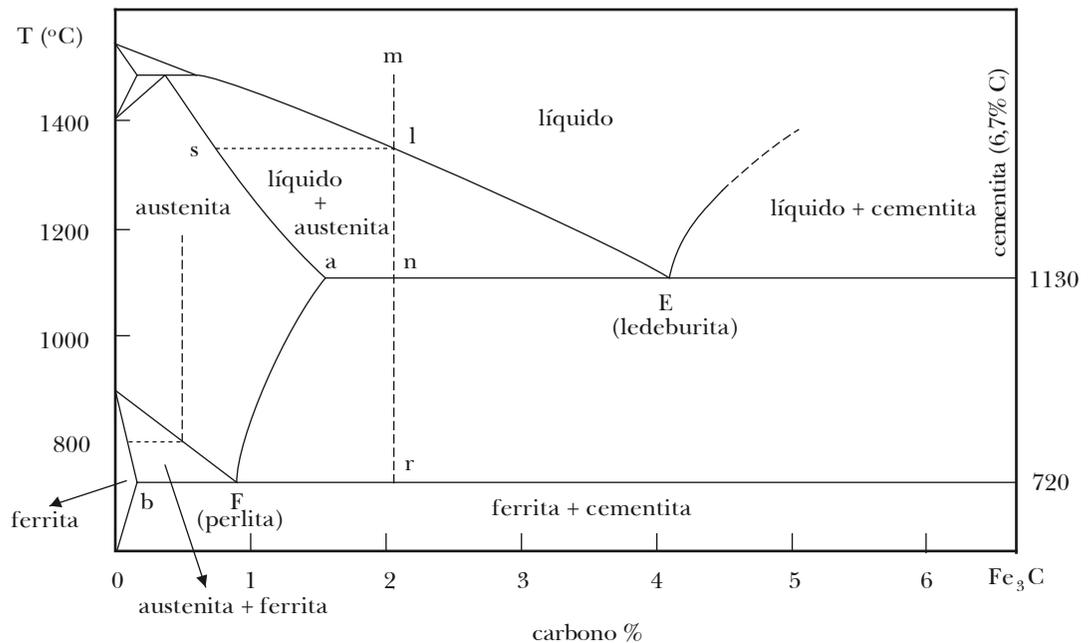
## 9.17 – LIGAS. SISTEMA FERRO-CARBONO

Ligas são materiais constituídos de dois ou mais elementos metálicos. Elementos não-metálicos também podem se encontrar presentes, geralmente como impurezas, embora, em alguns casos, como nas ligas ferro-carbono, o elemento não-metálico seja fundamental na determinação das propriedades do material.

As ligas industriais classificam-se em ferrosas e não-ferrosas. As primeiras, contendo o ferro como principal constituinte, formam o maior grupo. Ligas ferro-carbono contendo menos de 1,7% de carbono constituem os aços, enquanto os ferros fundidos contêm de 1,7 % a 5 % de carbono. Aços especiais contêm outros metais além do ferro, em quantidades apreciáveis. Entre as ligas não-ferrosas, as que têm o cobre como principal componente são conhecidas desde a mais remota antiguidade. Os latões são constituídos essencialmente de cobre e zinco e os bronzes, de cobre e estanho. Estruturalmente, uma liga pode apresentar uma ou mais fases sólidas. Essas podem ser soluções sólidas, eutéticos, eutetoides, elementos puros ou compostos puros.

Esfriando o ferro líquido, verifica-se que ele solidifica a 1535 °C e que a curva de esfriamento do sólido apresenta três patamares situados a 1400 °C, 910 °C e 768 °C. Existem, portanto, quatro formas alotrópicas do ferro: o ferro  $\alpha$ , estável abaixo de 768 °C; o ferro  $\beta$ , estável entre 768 °C e 910 °C; o ferro  $\gamma$ , estável de 910 °C a 1400 °C; o ferro  $\delta$ , estável de 1400 °C a 1535 °C. As variedades  $\alpha$  e  $\beta$  diferem apenas por suas propriedades magnéticas e admite-se constituírem uma única fase.

Na Figura 9.23, mostra-se o diagrama do sistema ferro-carbono, no intervalo de composição que vai de zero a 6,7 % de carbono. Diversas fases sólidas são encontradas nas ligas ferro-carbono.



**Figura 9.23** – Sistema ferro-carbono

*Ferrita* é uma solução intersticial de carbono em ferro  $\alpha$ . Esta fase comporta no máximo 0,035 % de carbono a 720 °C (ponto *b*), teor que decresce, quando baixa a temperatura, até 0,01 % a 25 °C.

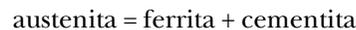
*Austenita* é o nome dado a uma solução intersticial de carbono em ferro  $\gamma$ . A solubilidade máxima do carbono no ferro  $\gamma$  é de 1,7 % na temperatura de 1130 °C (ponto *a*) e decresce até 0,9 % a 720 °C (ponto *F*).

*Cementita* é o carboneto de ferro,  $\text{Fe}_3\text{C}$ , que contém 6,67 % de carbono. O seu ponto de fusão não foi determinado, mas deve situar-se em torno de 1900 °C.

O diagrama da Figura 9.23 apresenta, além disso, um eutetóide *F* com 0,9 % de carbono e um eutético *E* com 4,3 % de carbono. A transformação eutetóide realiza-se a 720 °C e a transformação eutética a 1130 °C. Ambas são transformações invariantes que envolvem três fases, de modo que a linha de junção possui, nessas temperaturas, três pontos conjugados.

O diagrama permite acompanhar o comportamento de uma liga ferro-carbono, à medida que esfria, ao longo de uma isopleta, considerando-se composições com teor de carbono inferior a 1,7 % de carbono (aços) ou superior a 1,7% de carbono (ferro fundido). Na primeira faixa de composição, situada à esquerda do ponto *a*, pode-se, por sua vez, considerar composições à esquerda de *F* (hipoeutetóides) ou à direita de *F* (hipereutetóides). Na segunda faixa, distinguem-se, analogamente, isopletras hipoeutéticas e hipereutéticas, conforme se situem à esquerda ou à direita de *E*.

Como exemplo, pode citar-se uma liga contendo 0,5 % de carbono. Na temperatura de 1200 °C, ela se apresenta como um sólido homogêneo (austenita). Quando a austenita é esfriada a 800 °C, começa a separação da ferrita e o sistema torna-se bifásico. A 720 °C, a austenita atinge a composição eutetóide *F*. Agora, a austenita *F* desdobra-se em ferrita *b* e cementita  $\text{Fe}_3\text{C}$ , de acordo com a reação invariante

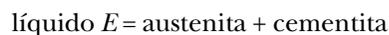


Como o eutetóide (ferrita + cementita) apresenta uma estrutura de finas lamelas alternadas, com um brilho de pérola, recebeu o nome de perlita.

Esgotada a austenita, a temperatura cai novamente. Portanto, abaixo de 720 °C, o sistema é constituído de ferrita primária e de perlita (ferrita + cementita). Se a composição fosse hipereutetóide, o sistema apresentar-se-ia constituído de cementita primária e de perlita (ferrita + cementita).

A seqüência dos processos descritos corresponde ao tratamento térmico do aço. Um ferro com menos de 1,7 % de carbono pode ser aquecido até obter-se uma única solução sólida (austenita). Nessas condições, o aço pode ser laminado a quente ou submetido a outras operações de conformação. Ao esfriar, ocorre a segregação de duas fases. A cementita é um material duro e quebradiço e sua ocorrência nos aços perlíticos é responsável por sua alta resistência. A maneira como se processa o resfriamento determina o grau de segregação das fases e o tamanho dos grãos respectivos, proporcionando várias possibilidades de obtenção de diferentes propriedades mecânicas por recozimento e têmpera.

Considere-se, agora, uma liga com 2,5 % de carbono, na região dos ferros fundidos. Esfriando o líquido *m*, em *l* começa a separar-se a austenita de composição *s* e, à medida que baixa a temperatura, a composição da solução líquida desloca-se ao longo de *lE*, enquanto a da solução sólida (austenita) modifica-se ao longo de *sa*. A 1130 °C, o sistema global, representado por *n*, está dividido entre austenita *a*, com 1,70 % de carbono, e o eutético líquido *E*, com 4,3 % de carbono. Mas, agora, este último se converte num eutético sólido chamado ledeburita, constituído de austenita *a* e cementita  $\text{Fe}_3\text{C}$ , de acordo com a reação invariante



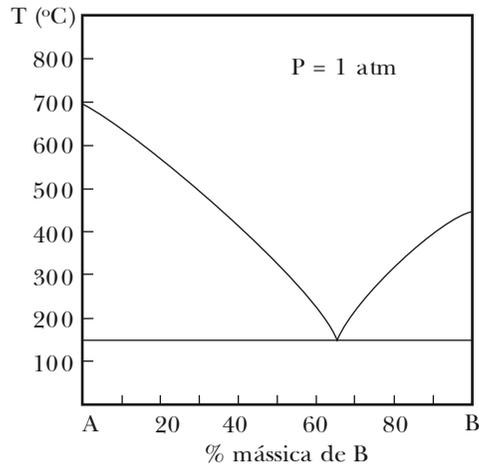
Concluída a solidificação, a temperatura cai novamente e, abaixo de 1130 °C, o sistema constitui-se de austenita primária e de ledeburita (austenita + cementita), variando a composição da austenita

ao longo de  $aF$ . A  $720\text{ }^{\circ}\text{C}$ , o sistema global representado por  $r$  está dividido entre a austenita  $F$  e a cementita  $\text{Fe}_3\text{C}$ . Como se viu anteriormente, a austenita  $F$  converte-se em perlita (ferrita + cementita) numa reação invariante. Esgotada a austenita, a temperatura cai novamente, de modo que, abaixo de  $720\text{ }^{\circ}\text{C}$ , o sistema constitui-se de ferrita e cementita.

Como se vê, na região dos ferros fundidos (acima de  $1,7\% \text{ C}$ ), o aquecimento não conduz o sistema a uma região sólida homogênea, como no caso dos aços, e, por isso, tais ligas não podem ser trabalhadas mecanicamente de maneira adequada. Os ferros fundidos são obtidos por solidificação, em moldes, a partir de fusões líquidas. Eles se caracterizam pela dureza e resistência à corrosão, sendo, entretanto, quebradiços devido ao alto teor de cementita.

## 9.18 – PROBLEMAS PROPOSTOS

**9.1)** Considere o diagrama da Figura 9.24, que representa o equilíbrio sólido-líquido para o sistema de metais A e B, sob pressão constante de 1 atmosfera.



**Figura 9.24** – Sistema A-B

- Qual o nome e a composição da mistura de mais baixo ponto inicial de solidificação?
- Para uma mistura com  $40\%$  em massa de B, quais as fases presentes a  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ ? Qual a variação desse sistema nessa temperatura?
- Resfriando-se a mistura com  $40\%$  em massa de B até  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ , quantas fases terá o sistema? Qual a sua variação nessa temperatura?
- Qual a temperatura inicial de solidificação de uma mistura com  $90\%$  em massa de B? Qual o sólido que cristaliza em primeiro lugar? Qual a temperatura final de solidificação dessa mistura?

**9.2)** Ainda em relação ao sistema de metais A e B do problema 9.1, trace as curvas de resfriamento das seguintes misturas:  $30\%$  em massa de B,  $65\%$  em massa de B e  $80\%$  em massa de B.

**9.3)** Bismuto e cádmio são completamente imiscíveis na fase sólida. Construa o diagrama de equilíbrio sólido-líquido para esses dois metais, a partir das seguintes informações, sob pressão de 1 atmosfera.

- temperatura de fusão do Bi: 268 °C;
- temperatura de fusão do Cd: 317 °C;
- formação de eutético com 70 mol % de Bi, a 195 °C;
- a 205 °C, Cd(s) está em equilíbrio com uma solução que contém 50 mol % de cada componente.

Se uma mistura inicialmente líquida de ambos os componentes, com 20 mol % de Bi, for resfriada até 250 °C, qual será a proporção entre o sólido e o líquido presentes no sistema?

9.4) A partir do diagrama obtido no problema 9.3, determine a solubilidade do cádmio em bismuto, a 300 °C, sabendo que as massas atômicas são 209 u para o bismuto e 112,4 u para o cádmio.

9.5) A partir das curvas de resfriamento de misturas líquidas de A e B, sob pressão constante, dadas na Figura 9.25, trace o diagrama de equilíbrio sólido-líquido mais simples, compatível com esses dados.

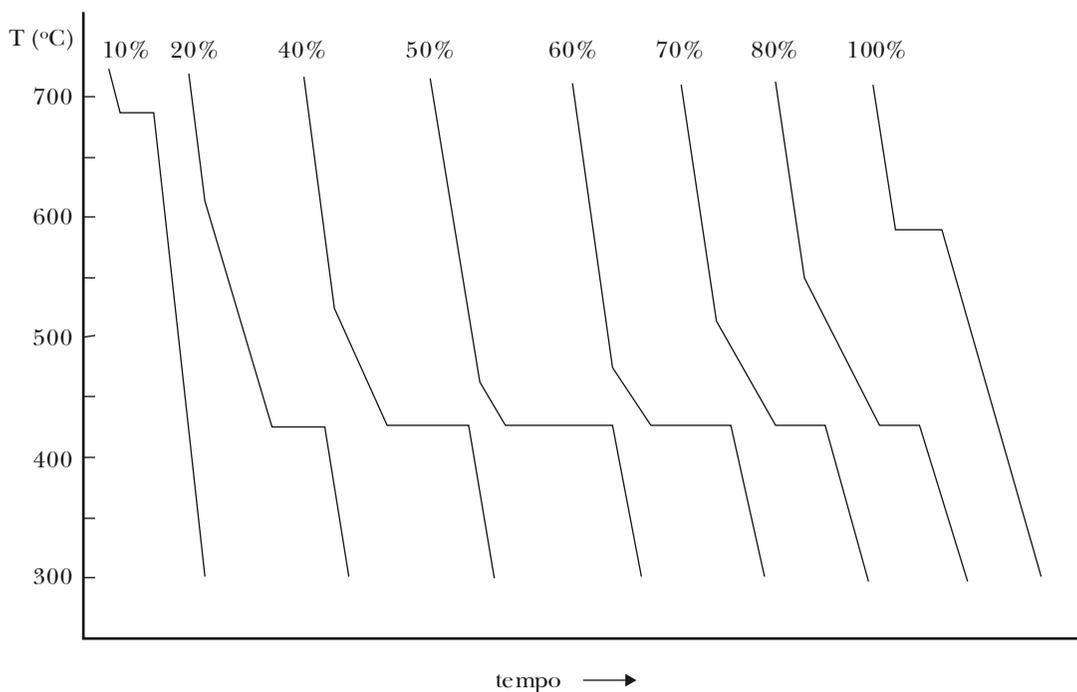


Figura 9.25 – Curvas de resfriamento para o sistema A–B

- Determine a temperatura e a composição do eutético.
- Qual dos dois componentes pode ser obtido puro por resfriamento de uma solução com 20 % em massa de B?
- Partindo-se de 100 g de uma mistura com 80 % em massa do componente B, qual a massa de B sólido presente a 500 °C?
- Qual a máxima quantidade de B sólido puro que se pode obter por resfriamento da mistura citada em c)? A que temperatura deve ser suspenso o resfriamento para que se obtenha essa quantidade de B?

**9.6)** Os dados experimentais da Tabela 9.3 foram obtidos para misturas inicialmente líquidas dos componentes A e B.

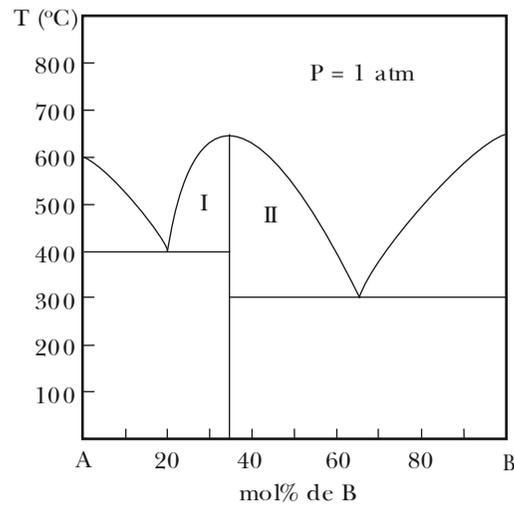
TABELA 9.3 – TEMPERATURA DE SOLIDIFICAÇÃO DAS MISTURAS A-B

| Mol % de B                          | 0   | 10  | 20  | 30  | 40  | 50  | 60  | 70  | 80  | 90  | 100 |
|-------------------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| Ponto inicial de solidificação (°C) | 117 | 111 | 104 | 112 | 125 | 137 | 146 | 154 | 161 | 168 | 174 |

A partir desses dados, construa o diagrama temperatura *versus* composição e determine:

- a temperatura e a composição do eutético;
- qual o número máximo de mols de B que poderá ser recuperado puro, por cristalização de uma mistura de 95 mols de B e 5 mols de A? A que temperatura se deve suspender o resfriamento para que se obtenha essa quantidade de B?

**9.7)** Considere o diagrama da Figura 9.26 de equilíbrio entre fases condensadas para as substâncias A e B.



**Figura 9.26** – Diagrama de fases A-B

- Qual é a fórmula e a temperatura de fusão do composto formado?
- Quais fases se encontram em equilíbrio nos eutéticos?
- Quais fases estão em equilíbrio para sistemas cujas composições globais se situam dentro das regiões assinaladas pelas letras I e II no diagrama?

**9.8)** Ainda em relação ao sistema formado pelas substâncias A e B do problema 9.7, trace as curvas de resfriamento das seguintes misturas: 25 mol % de B, 33 mol % de B e 50 mol % de B.

**9.9)** Ouro e antimônio formam um composto com ponto de fusão congruente, cuja fórmula é  $\text{AuSb}_2$ . Essas três substâncias são miscíveis no estado líquido e completamente imiscíveis no estado sólido. Os seus pontos de fusão são os seguintes:

Au: 1064 °C;

Sb: 631 °C;

AuSb<sub>2</sub>: 460 °C.

Os seguintes eutéticos são observados:

Au/AuSb<sub>2</sub>/líquido: 360 °C, 35 mol % de Sb;

AuSb<sub>2</sub>/Sb/líquido: 456 °C, 73,3 mol % de Sb.

a) Trace, de modo aproximado, o diagrama de equilíbrio entre fases da temperatura *versus* composição, em porcentagem molar, para este sistema.

b) Considere o resfriamento de uma mistura inicialmente líquida de Au e Sb, com 5 mols de cada componente. A que temperatura tem início a solidificação do sistema? A que temperatura o sistema se torna completamente sólido?

c) Qual a máxima quantidade de AuSb<sub>2</sub> sólido, puro, que se pode obter por resfriamento da mistura do item b)? A que temperatura se deve parar o resfriamento?

9.10) Considere o diagrama de equilíbrio entre fases apresentado na Figura 9.27.

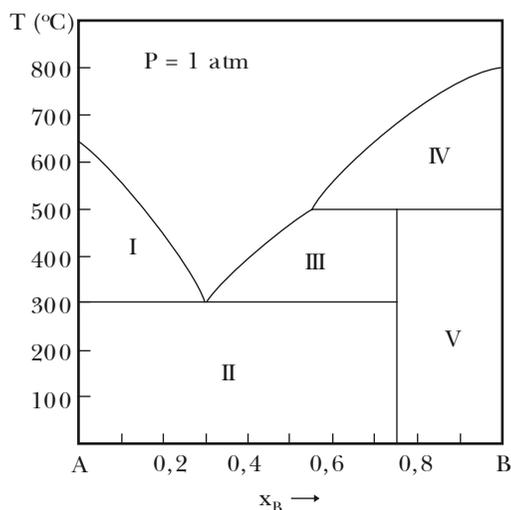


Figura 9.27 – Diagrama de fases A-B

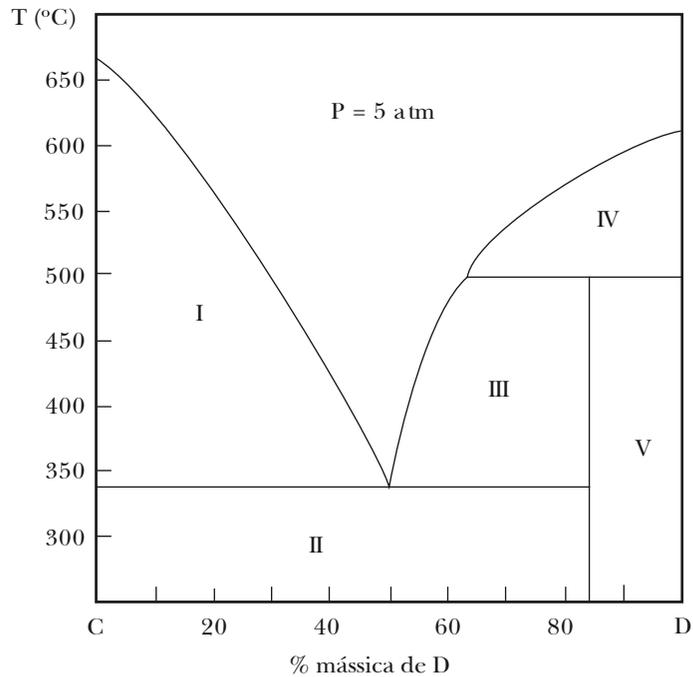
a) Qual a fórmula do composto formado?

b) Identifique as fases presentes em cada região do diagrama.

c) O que ocorre com o composto na temperatura de 500 °C?

d) Quantos patamares apresenta a curva de resfriamento de uma mistura com  $x_B = 0,60$ ? O que ocorre em cada um deles?

**9.11)** Considere o diagrama da Figura 9.28, que representa o equilíbrio líquido-sólido do sistema de metais C e D, sob pressão constante de 5 atmosferas.



**Figura 9.28** – Diagrama de fases C-D

- Qual é a composição e o ponto de fusão do composto intermetálico formado por C e D? Dados: C, 24,3 u e D, 65,4 u.
- Identifique as fases estáveis presentes em cada uma das regiões numeradas de I a V do diagrama.
- Partindo-se de 100 kg de uma mistura líquida de ambos os componentes, com 70 % em massa de D, qual a máxima quantidade de composto intermetálico sólido puro que se pode obter por simples resfriamento da mistura? A que temperatura se deve suspender o resfriamento?

**9.12)** O sistema Au-Pb apresenta miscibilidade total na fase líquida e completa imiscibilidade na fase sólida. Considere os dados desse sistema.

- Ponto de fusão do ouro puro: 1063 °C
- Ponto de fusão do chumbo puro: 327 °C
- Composto Au<sub>2</sub>Pb: decompõe-se a 418 °C, originando Au puro e um líquido com 45,2 % em massa de Pb
- Composto AuPb<sub>2</sub>: tem ponto de fusão incongruente a 254 °C, formando o outro composto intermetálico e um líquido com 72 % em massa de Pb
- AuPb<sub>2</sub> e Pb formam um eutético a 215 °C, com 84,65 % em massa de Pb
- Au: 196,967 u
- Pb: 207,190 u

- Qual é a composição, expressa em porcentagem mássica, dos compostos formados?
- Trace o diagrama aproximado de equilíbrio entre fases, em sistema de eixos temperatura *versus* composição em porcentagem mássica, para o sistema Au-Pb, com base nos dados.
- Qual composto intermetálico pode ser obtido puro, por simples resfriamento de uma mistura inicialmente líquida de 45 g de Pb e 55 g Au? Qual a máxima quantidade desse composto que pode ser obtida? Para isso, a que temperatura deve ser suspenso o resfriamento?
- Para misturas inicialmente líquidas com 40 % em massa de chumbo e com 70 % em massa de chumbo, quantos patamares serão observados nas respectivas curvas de resfriamento? O que ocorre em cada um deles?

**9.13)** Dois metais, A e B, cujas massas molares são, respectivamente, 56 e 75 g.mol<sup>-1</sup>, forneceram os resultados apresentados na Tabela 9.4, por análise térmica de suas misturas fundidas.

TABELA 9.4 – SISTEMA A-B

| % mássica de B        | 0    | 13   | 31  | 36  | 47  | 57  | 67  | 76  | 84  | 92  | 100 |
|-----------------------|------|------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| 1ª cristalização (°C) | —    | 1060 | 970 | 940 | 850 | 750 | 670 | 550 | —   | 450 | —   |
| 1º patamar (°C)       | 1100 | 700  | 700 | 700 | 700 | 700 | 400 | 400 | 400 | 400 | 500 |
| 2º patamar (°C)       | —    | —    | —   | 400 | 400 | 400 | —   | —   | —   | —   | —   |

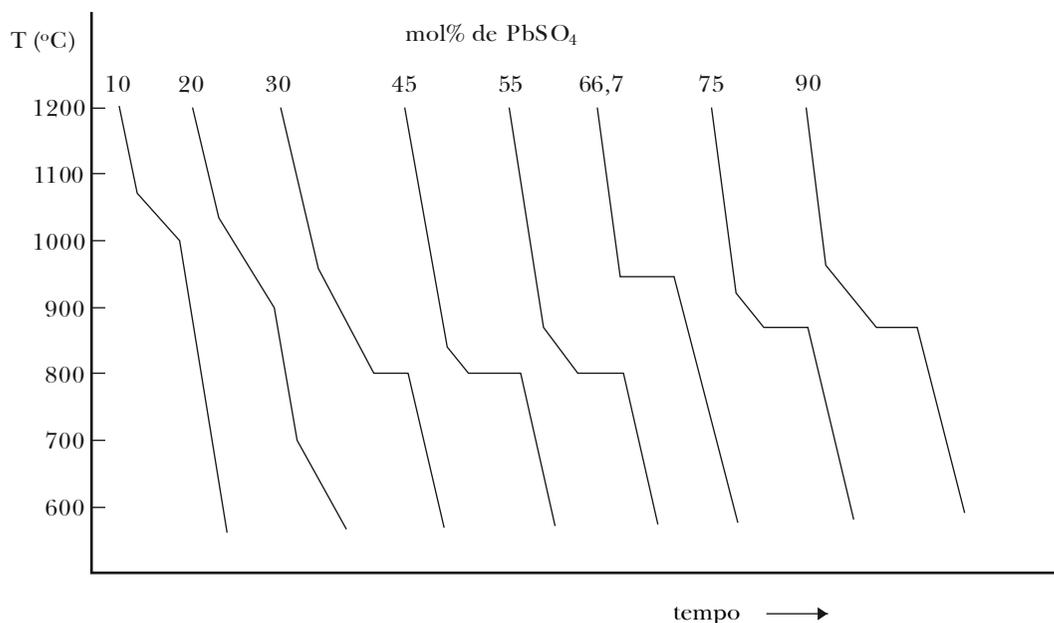
- Trace o diagrama de equilíbrio entre fases para estes metais.
- Determine a fórmula e o ponto de fusão do composto intermetálico.
- Determine a composição e a temperatura das soluções eutética e peritética deste sistema.
- Partindo de 100 g de uma mistura fundida, com 85 % em massa de A e resfriando-a lentamente até 600 °C, qual a natureza e a quantidade das fases em equilíbrio nessas condições?

**9.14)** O diagrama de equilíbrio entre fases para o sistema Mg-Cu, sob pressão de 1 atm, mostra que são formados dois compostos intermetálicos: MgCu<sub>2</sub>, que funde a 800 °C, e Mg<sub>2</sub>Cu, que funde a 580 °C. O cobre funde a 1085 °C e o magnésio a 648 °C. Há três eutéticos: 9,4 % em massa de Mg (680 °C), 34 % em massa de Mg (560 °C) e 65 % em massa de Mg (380 °C).

Dados: Mg: 24 g.mol<sup>-1</sup> ; Cu: 63,5 g.mol<sup>-1</sup>

- Construa o diagrama de equilíbrio entre fases condensadas para este sistema.
- Qual a diferença, do ponto de vista da natureza cristalina, entre o produto final obtido pela solidificação total de uma mistura com 12 % em massa de Mg e de uma mistura com 20 % em massa de Mg?
- Qual sólido pode ser obtido puro, e em que quantidade, quando se resfriam 100 kg de uma mistura inicialmente líquida de Mg e Cu, contendo 60 % em massa de Mg? A que temperatura deve ser suspenso o resfriamento?

**9.15)** Considere as curvas de resfriamento obtidas para o equilíbrio líquido-sólido do sistema K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-PbSO<sub>4</sub>, sob pressão constante de 1 atmosfera, que são mostradas na Figura 9.29. As temperaturas de fusão dos componentes puros são: K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 1080 °C e PbSO<sub>4</sub>, 1070 °C.

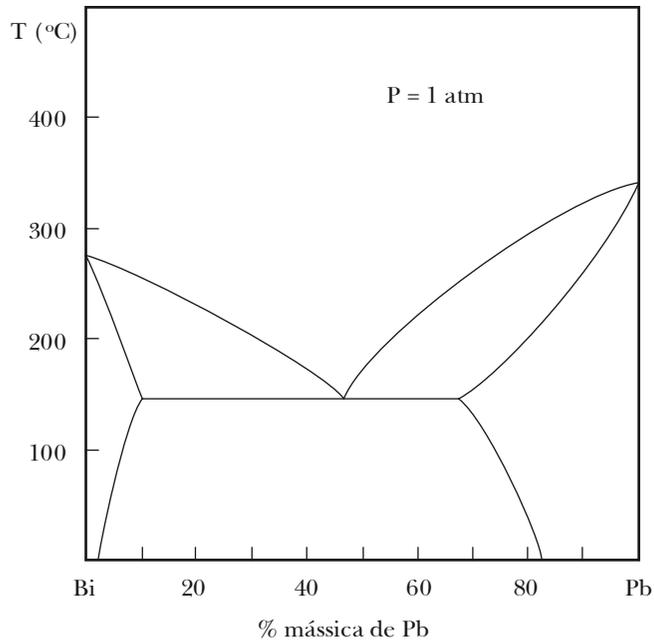


**Figura 9.29** – Curvas de resfriamento  $K_2SO_4$ - $PbSO_4$

- Trace o diagrama de equilíbrio entre fases (temperatura *versus* composição), a partir das curvas de resfriamento dadas.
- Qual é a fórmula e o ponto de fusão do composto formado por  $K_2SO_4$  e  $PbSO_4$ ?
- Por que as curvas de resfriamento para misturas com composições inferiores a 30 mol % de  $PbSO_4$  não apresentam patamares? Qual é a natureza da fase presente nesta região do diagrama?
- Quais são as fases presentes em equilíbrio em cada um dos eutéticos deste sistema?
- Do ponto de vista cristalino, qual a natureza do sólido resultante da solidificação total de uma mistura com 40 mol % de  $PbSO_4$ ?

**9.16)** Considere o diagrama da Figura 9.30, que representa o equilíbrio líquido-sólido do sistema formado por chumbo ( $Z = 82$ ) e bismuto ( $Z = 83$ ) sob pressão constante de 1 atmosfera. Em relação a este sistema, pergunta-se:

- É possível obter Pb ou Bi puros por simples resfriamento de misturas líquidas desses dois metais? Explique, levando em conta, entre outros aspectos, os números atômicos desses dois elementos.
- Quantos patamares e quantas mudanças de inclinação serão observados na curva de resfriamento de uma mistura inicialmente líquida de Pb e Bi que contém 60 % em massa de Pb? O que ocorre no(s) patamar(es)?
- Quantos patamares e quantas mudanças de inclinação serão observados na curva de resfriamento de uma mistura inicialmente líquida de Pb e Bi que contém 90 % em massa de Pb? Explique a diferença de comportamento em relação à mistura do item b).



**Figura 9.30** – Diagrama de fases Pb-Bi

**9.17)** O sistema Mg-Pb da Figura 9.31 apresenta o diagrama de equilíbrio entre fases.

- Complete o diagrama, indicando as fases presentes em cada uma das regiões identificadas pelos números I a VII.
- Discuta a possibilidade de se obter chumbo e magnésio puros por resfriamento de misturas inicialmente líquidas desses dois metais.
- Qual a diferença entre as curvas de resfriamento obtidas por análise térmica das misturas que contêm 5 e 60 mol % de Pb?

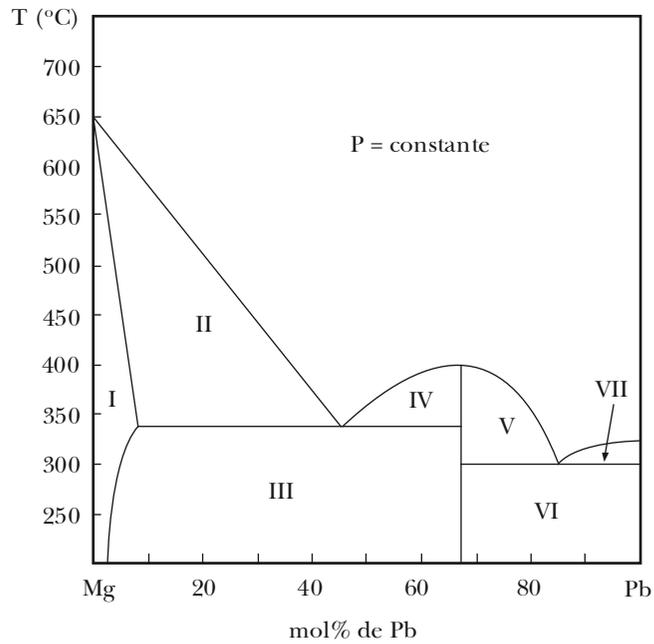


Figura 9.31 – Diagrama de fases Mg-Pb

9.18) Considere o diagrama da Figura 9.32, que representa o equilíbrio líquido-sólido do sistema de metais Ag e Sn sob pressão constante de 1 atmosfera.

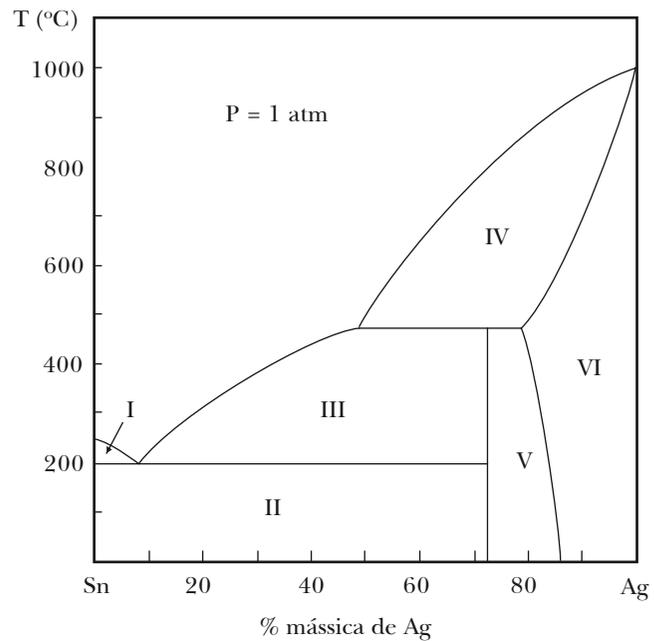


Figura 9.32 – Diagrama de fases Ag-Sn

- a) Quantos compostos intermetálicos são formados por esses metais? Qual a sua composição e ponto de fusão?
- b) Identifique as fases estáveis presentes em cada uma das regiões assinaladas com os números I a VI no diagrama.
- c) Quantos e quais eventos terá a curva de resfriamento, desde 1000 °C até a temperatura ambiente, da mistura de Ag e Sn com 60 % em massa de Ag?
- d) Quantos e quais eventos terá a curva de resfriamento, desde 1000 °C até a temperatura ambiente, da mistura de Ag e Sn com 90% em massa de Ag?
- e) Partindo de 1 kg de uma mistura líquida com 70 % em massa de Ag, qual a quantidade máxima do composto intermetálico que se pode obter pura, por resfriamento da mistura? A que temperatura se deve suspender o resfriamento?

**9.19)** Óxido de magnésio e óxido de níquel, a temperaturas suficientemente altas, fundem e o comportamento dessas misturas tem grande interesse para a indústria cerâmica. Com os dados da Tabela 9.5, trace o diagrama de equilíbrio sólido-líquido em sistema de eixos temperatura *versus* composição para o sistema formado pelos dois óxidos.

TABELA 9.5 – MISTURAS MgO-NiO

| Temperatura (°C)               | 1960 | 2200 | 2400 | 2600 | 2800 |
|--------------------------------|------|------|------|------|------|
| Fração molar de MgO no sólido  | 0,00 | 0,35 | 0,60 | 0,83 | 1,00 |
| Fração molar de MgO no líquido | 0,00 | 0,18 | 0,38 | 0,65 | 1,00 |

- a) Qual é a temperatura inicial de fusão de uma mistura de ambos os óxidos com fração molar de MgO igual a 0,30?
- b) Qual é a composição e a proporção das fases em equilíbrio quando um sólido com fração molar de MgO igual a 0,40 é aquecido até 2300 °C?
- c) Qual é a temperatura inicial de solidificação de uma mistura líquida de ambos os óxidos com fração molar de MgO igual a 0,70?

**9.20)** Os dados da Tabela 9.6 referem-se ao sistema fenantreno-antraceno, que forma uma série contínua de soluções sólidas.

TABELA 9.6 – SISTEMA FENANTRENO-ANTRACENO

| Temperatura (°C)        |                 | 99 | 105 | 110 | 130 | 160 | 180 | 200 | 217 |
|-------------------------|-----------------|----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| % em massa de antraceno | Na fase sólida  | 0  | 15  | 23  | 45  | 67  | 79  | 90  | 100 |
|                         | Na fase líquida | 0  | 7   | 10  | 20  | 38  | 55  | 78  | 100 |

- a) Construa o diagrama de fases para este sistema.
- b) Determine qual a natureza das fases em equilíbrio, para uma mistura que contém 50 % em massa de antraceno, nas seguintes temperaturas: 100 °C, 150 °C e 200 °C.

c) Resfriando-se a mistura inicialmente líquida, com 50 % em massa de antraceno, qual será a composição do primeiro sólido que cristaliza? A que temperatura ele se forma? Qual será a composição da última gota de líquido que cristaliza? A que temperatura isso ocorre?

## RESPOSTAS

9.1) a) eutética;

b) A(s) e solução líquida com 53 % em massa de B; monovariante;

c) 3 fases, invariante;

d) 400 °C, B(s), 150 °C

9.3) 1,5

9.4) 2,15 g Cd/g Bi

9.5) a) 430 °C; 55 % em massa de B;

b) A(s);

c) 41,2 g;

d) 55,6 g, 430 °C

9.6) a) 102 °C, 24 mol % de B;

b) 93,42 mólis, 103 °C

9.7) a) A<sub>2</sub>B, 650 °C;

b) E<sub>1</sub> – líquido E<sub>1</sub> (20 mol % de B), A(s) e A<sub>2</sub>B(s);

E<sub>2</sub> – líquido E<sub>2</sub> (65 mol % de B), A<sub>2</sub>B(s) e B(s);

c) ambas apresentam A<sub>2</sub>B(s) e soluções líquidas

9.9) a) 430 °C, 360 °C;

b) 4,7 mólis, 361 °C

9.10) a) AB<sub>3</sub>;

b) I: A(s) e sol. líquida;

II: A(s) e AB<sub>3</sub>(s);

III: AB<sub>3</sub>(s) e sol. líquida;

IV: B(s) e sol. líquida;

V: AB<sub>3</sub>(s) e B(s);

c) fusão incongruente;

d) 2 patamares

9.11) a) D<sub>2</sub>C, 500 °C;

b) I: C(s) e sol. líquida;

II: C(s) e D<sub>2</sub>C(s);

III: D<sub>2</sub>C(s) e sol. líquida;

IV: D(s) e sol. líquida;

V: D(s) e D<sub>2</sub>C(s);

c) 58,8 kg, 340 °C

**9.12)** a) 67,8 % Pb;

c) Au<sub>2</sub>Pb, 71,81 g, 254 °C;

d) 40 % = 2 patamares;

418 °C: líquido P<sub>2</sub> + Au(s) → Au<sub>2</sub>Pb(s);

254 °C: líquido P<sub>1</sub> + Au<sub>2</sub>Pb(s) → AuPb<sub>2</sub>(s);

70 % = 2 patamares;

254 °C: líquido P<sub>1</sub> + Au<sub>2</sub>Pb(s) → AuPb<sub>2</sub>(s);

215 °C: líquido E → AuPb<sub>2</sub>(s) + Pb(s)

**19.13)** b) A<sub>3</sub>B, 700 °C incongruente;

c) eutética: 15,73 % em massa de A, 400 °C;

peritética: 38 % em massa de A, 700 °C;

d) A(s) = 51,6 g, A<sub>3</sub>B(s) = 48,4 g;

**9.14)** b) 12 % em massa de Mg: cristais primários de MgCu<sub>2</sub> em matriz eutética A (Cu + MgCu<sub>2</sub>);

20 % em massa de Mg: cristais primários de MgCu<sub>2</sub> em matriz eutética B (MgCu<sub>2</sub> + Mg<sub>2</sub>Cu);

c) 22,72 kg de Mg<sub>2</sub>Cu, 380 °C

**9.15)** b) (PbSO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), 950 °C;

c) não há invariança; solução sólida entre K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e PbSO<sub>4</sub>;

d) líq. E<sub>1</sub> = (PbSO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)(s) + sol. sólida α;

líq. E<sub>2</sub> = (PbSO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)(s) + PbSO<sub>4</sub>(s);

e) cristais primários de solução sólida em matriz eutética E<sub>1</sub>

**9.16)** a) não;

b) um patamar a 140 °C e uma mudança de inclinação a 225 °C;

c) nenhum patamar e duas mudanças de inclinação (325 °C e 260 °C); não apresenta eutético

**9.17)** a) I: sol. sólida de Pb em Mg;

II: sol. líquida e sol. sólida;

III: sol. sólida e MgPb<sub>2</sub>;

IV: MgPb<sub>2</sub> e sol. líquida;

V: MgPb<sub>2</sub> e sol. líquida;

VI:  $\text{MgPb}_2$  e  $\text{Pb}(s)$ ;

VII:  $\text{Pb}(s)$  e sol. líquida;

b) é possível obter  $\text{Pb}$  puro mas não  $\text{Mg}$  puro;

c) 5 mol %  $\text{Pb}$  = 3 inclinações e nenhum patamar;

60 mol %  $\text{Pb}$  = uma inclinação e um patamar

**9.18)** a) um composto intermetálico com 73 % em massa de  $\text{Ag}$  de fórmula  $\text{Ag}_3\text{Sn}$ , 470°C;

b) I:  $\text{Sn}(s)$  e sol. líquida;

II:  $\text{Sn}(s)$  e  $\text{Ag}_3\text{Sn}(s)$ ;

III:  $\text{Ag}_3\text{Sn}(s)$  e sol. líquida;

IV: sol. sólida e sol. líquida;

V:  $\text{Ag}_3\text{Sn}(s)$  e solução sólida;

VI: sol. sólida de  $\text{Sn}$  e  $\text{Ag}$ ;

c) 60 % prata: uma mudança de inclinação a 650 °C, um patamar a 470 °C (peritético), um patamar a 200 °C (eutético);

d) 90 % prata: duas mudanças de inclinação, 950 °C e 650 °C;

e) 954,55 g, 200 °C

**9.19)** a) 2170 °C;

b)  $x_{\text{MgO}} = 0,27$ ,  $n_s/n_l = 1,625$ ;

c) 2640 °C

**9.20)** b) 100 °C: sol. sólida homogênea de antraceno e fenantreno;

150 °C: sol. líquida 30 % em massa de antraceno e sol. sólida 60 % em massa de antraceno;

200 °C: sol. líquida homogênea de antraceno e fenantreno;

c) 138 °C

## 10.1 – FORMAÇÃO DE COMPOSTO ENTRE SÓLIDO E GÁS

No estudo do equilíbrio sólido-gás, deve-se distinguir entre os casos de simples dissolução do gás no sólido (sem ou com formação de composto) daqueles em que o gás não se dissolve no sólido, mas com ele forma um ou mais compostos. A discussão restringe-se, aqui, a estes últimos por possuírem maior interesse do ponto de vista da regra das fases, embora possam ser interpretados também do ponto de vista da constante de equilíbrio químico. Considere-se o equilíbrio de dissociação do carbonato de cálcio:



Tratando-se de componentes quimicamente ativos, a regra das fases fica assim formulada:

$$L = (c - r) + 2 - \varphi$$

No caso em exame,  $r = 1$ , resultando

$$L = (3 - 1) + 2 - 3 = 4 - 3 = 1$$

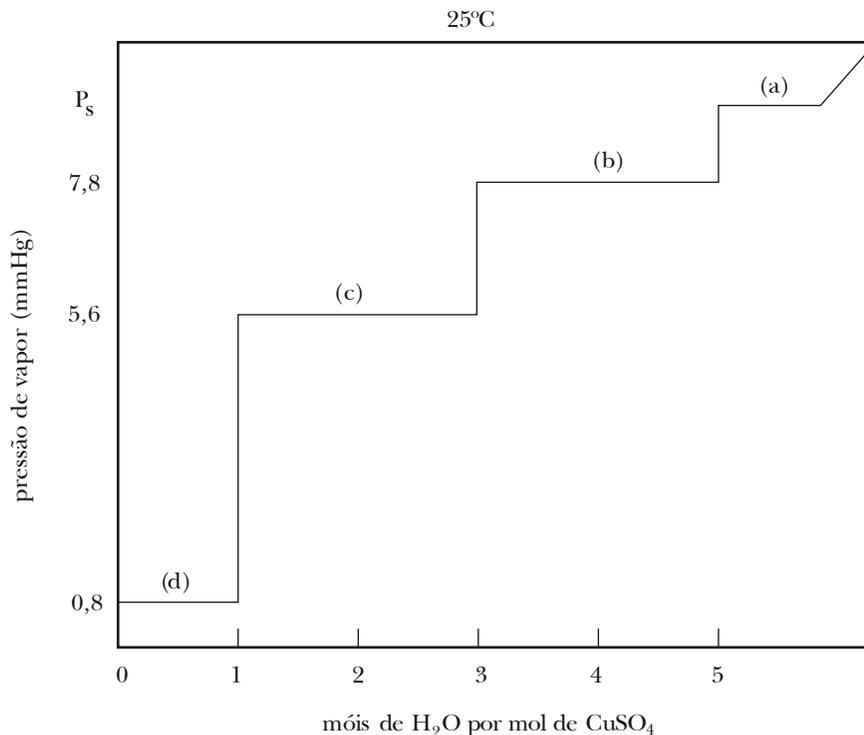
O sistema é monovariante e, por isso, fixada a temperatura, fica determinada a pressão do  $\text{CO}_2$  em equilíbrio, quaisquer que sejam as quantidades relativas dos dois sólidos. Vale dizer que o sistema se torna invariante a temperatura constante. Por outro lado, sabe-se que a constante de equilíbrio da reação heterogênea considerada é

$$K = P_{\text{CO}_2}$$

e que a constante de equilíbrio fica determinada pela temperatura. Ademais, como a reação de dissociação é endotérmica, a equação de van't Hoff mostra que  $K$  aumenta com a temperatura. Assim, a  $700^\circ\text{C}$ , a pressão do  $\text{CO}_2$  em equilíbrio com os dois sólidos é de 22,2 mmHg, mas a  $1000^\circ\text{C}$  já é de 2942 mmHg.

## 10.2 – DISSOCIAÇÃO DE HIDRATOS DE SAL

São muito conhecidos os equilíbrios de dissociação de hidratos de sal com formação de hidratos de sal inferiores e vapor de água. Partindo de uma solução de  $\text{CuSO}_4$ , posta sob uma campânula ligada a uma bomba de vácuo e a um manômetro, o vapor de água é removido gradualmente, enquanto a pressão de vapor vai sendo determinada de tempos em tempos, a temperatura constante. Os resultados são indicados no diagrama isotérmico da Figura 10.1.

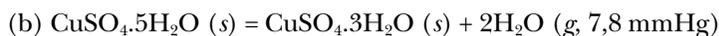


**Figura 10.1** – Equilíbrio sólido-vapor no sistema  $\text{CuSO}_4\text{-H}_2\text{O}$  na temperatura de  $25^\circ\text{C}$

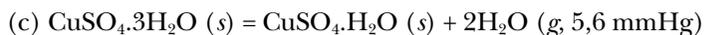
Perdendo água, a solução torna-se cada vez mais concentrada até que, atingida a concentração de saturação, começa a separar-se o sólido  $\text{CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , isto é,



Como o sistema é invariante, a temperatura constante, a pressão de vapor mantém-se inalterada até o desaparecimento da fase líquida. Nesse momento, a pressão de vapor cai a  $7,8 \text{ mmHg}$  e o pentaidrato começa a dissociar-se em triidrato e vapor de água, segundo a reação



A remoção do vapor continua, mas enquanto houver pentaidrato a pressão mantém-se em  $7,8 \text{ mmHg}$ . Esgotado o pentaidrato, só resta o triidrato e a pressão cai bruscamente a  $5,6 \text{ mmHg}$ . Nesse ponto, o triidrato começa a dissociar-se segundo



A nova pressão mantém-se inalterada até o esgotamento do triidrato, quando a pressão cai a  $0,8 \text{ mmHg}$ . Tem início agora a última reação de dissociação, que consiste na transformação do monoidrato em sal anidro e vapor de água.



Como se vê, enquanto duas fases sólidas estão presentes, a pressão de equilíbrio mantém-se constante, independentemente das quantidades relativas das duas fases. Por outro lado, o diagrama mostra também que o triidrato é estável no intervalo de pressão de vapor de  $7,8 \text{ mmHg}$  a  $5,6 \text{ mmHg}$ , ao passo que o monoidrato é estável entre  $5,6 \text{ mmHg}$  e  $0,8 \text{ mmHg}$ .

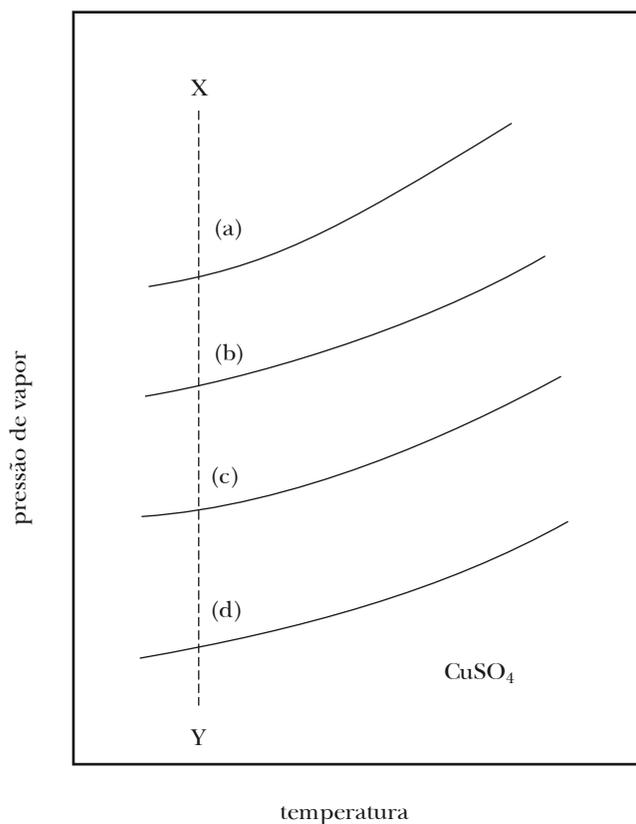
Partindo do sal anidro e aumentando gradualmente a pressão do vapor de água, as transformações descritas são invertidas: o monohidrato começa a formar-se sob uma pressão de vapor de água de 0,8 mmHg e assim se mantém até uma pressão de 5,6 mmHg quando passa a triidrato; este por sua vez, mantém-se até a pressão de 7,8 mmHg quando passa a pentaidrato; acima de 7,8 mmHg, o pentaidrato começa a deliqüescer, formando uma solução saturada que, por fim, se torna diluída depois da dissolução total do sal.

Comportamento análogo se verifica na dissociação dos hidratos de fosfato dissódico,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ , que possuem 12, 7 e 2 moléculas de água, assim como na dissociação dos hidratos de sulfato de magnésio,  $\text{MgSO}_4$ , que apresentam 7, 6, 5 e 4 moléculas de água.

### 10.3 – DISSOCIAÇÃO DE HIDRATOS DE SAL E TEMPERATURA

O diagrama da Figura 10.1 apresenta, em cada patamar, um equilíbrio invariante na temperatura de 25 °C. A uma temperatura superior, o diagrama apresenta o mesmo aspecto, mas os patamares se situam a pressões de vapor mais elevadas. Assim, a 50 °C, as pressões correspondentes aos equilíbrios (b), (c) e (d) são, respectivamente, 45,4 mmHg, 30,9 mmHg e 4,5 mmHg.

A influência da temperatura sobre as pressões de equilíbrio é indicada no diagrama da Figura 10.2, onde as curvas isopletas (de composição constante) (a), (b), (c) e (d) referem-se aos quatro equilíbrios anteriormente descritos. Uma isoterma como *xy* determina sobre essas curvas as pressões de equilíbrio numa dada temperatura. Na realidade, os diagramas das Figuras 10.1 e 10.2 estão inter-relacionados e representam seções de um diagrama tridimensional.



**Figura 10.2** – Equilíbrio sólido-vapor. Variação da pressão de vapor com a temperatura

## 10.4 – DELIQUESCÊNCIA E EFLORESCÊNCIA

Do que foi dito anteriormente, se compreende que, quando o hidrato mais elevado de um sal se encontra numa atmosfera em que a pressão parcial do vapor de água é superior à pressão de vapor da solução saturada do mesmo hidrato, numa dada temperatura, a água vai condensar sobre o sal, que nela se dissolve. Este fenômeno é conhecido como *deliquescência*. Quando o sal estiver completamente dissolvido, a subsequente condensação de vapor vai diluir a solução, cuja pressão de vapor se eleva. Eventualmente, a pressão de vapor da solução torna-se igual à do vapor de água atmosférico e o equilíbrio se estabelece.

Quanto mais solúvel um sal tanto maior a concentração da respectiva solução saturada e tanto mais baixa a pressão de vapor desta mesma solução. Por isso, sais muito solúveis podem mais facilmente deliquescer, dependendo naturalmente da pressão parcial do vapor de água da atmosfera. Assim, por exemplo, o cloreto de cálcio é muito solúvel na água e a pressão de vapor de sua solução saturada é de apenas 5 mmHg a 25 °C. Numa atmosfera cuja umidade relativa nessa temperatura seja de 70 %, a pressão parcial do vapor de água é de 16,6 mmHg e o  $\text{CaCl}_2$  vai facilmente absorver umidade e deliquescer.

*Eflorescência* é a perda de água por parte de um hidrato de sal. Tal como a deliquescência, a ocorrência de eflorescência depende do grau de umidade da atmosfera. Assim, se a pressão de vapor de água na atmosfera for inferior à que corresponde ao equilíbrio entre dois hidratos de sal, ocorre desidratação. Sais muito hidratados, como  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ , tendem a sofrer eflorescência porque as respectivas pressões de equilíbrio com os hidratos inferiores superam a pressão parcial de vapor de água na atmosfera.

## 10.5 – PROBLEMAS PROPOSTOS

**10.1)** Considere o sistema formado por  $\text{CuSO}_4$  e  $\text{H}_2\text{O}$  a 25 °C e pressão de 5,6 mmHg. Consulte o diagrama de equilíbrio entre fases da Figura 10.2 e determine qual o equilíbrio que ocorre nestas condições. Aplique a regra das fases a este sistema e determine a variança do sistema neste ponto.

**10.2)** Na temperatura de 25 °C, 0,07675 g de  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}(s)$  são colocados em um recipiente fechado, inicialmente evacuado, cujo volume interno é de 50 mL.

- Determine qual o equilíbrio que se estabelecerá nessas condições.
- Qual será o valor da pressão interna do recipiente quando o equilíbrio for atingido?
- Quanto mols de vapor d'água serão formados?
- Qual será a massa de cada uma das fases sólidas presentes?

**10.3)** A Tabela 10.1 apresenta os valores da pressão de equilíbrio a várias temperaturas para o equilíbrio  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(s) \rightleftharpoons \text{CaSO}_4(s) + 2\text{H}_2\text{O}(g)$ .

TABELA 10.1 – PRESSÕES DE EQUILÍBRIO PARA O SISTEMA  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(s) \rightleftharpoons \text{CaSO}_4(s) + 2\text{H}_2\text{O}(g)$

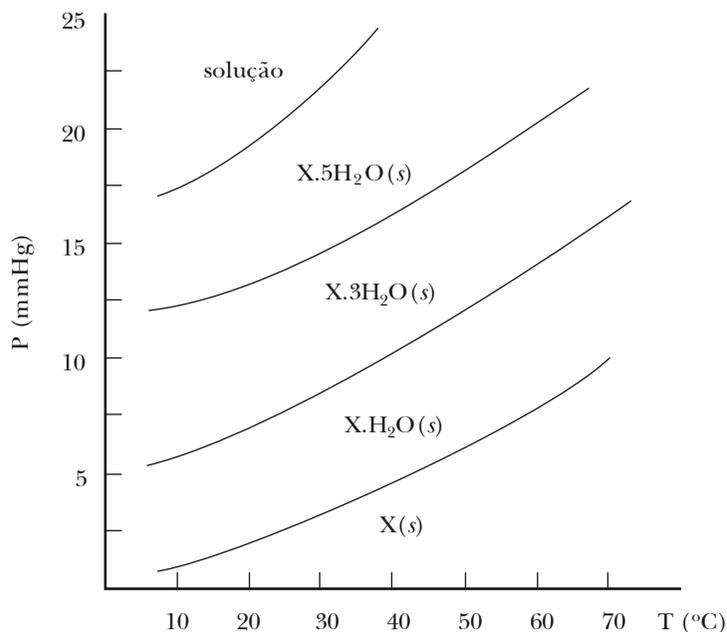
| T (°C)   | 50 | 55  | 60  | 65  |
|----------|----|-----|-----|-----|
| P (mmHg) | 80 | 109 | 149 | 204 |

Um recipiente fechado, com volume interno de 100 mL, contém, inicialmente, apenas vapor d'água, sob pressão de 93 mmHg a 60 °C. Colocam-se no interior do recipiente 0,0505 g de  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  e espera-se o estabelecimento do equilíbrio na mesma temperatura.

- Qual a pressão de equilíbrio no interior do recipiente?
- Qual a massa de  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  que ainda permanece hidratada no equilíbrio?

**10.4)** O diagrama da Figura 10.3 representa a influência da temperatura sobre as pressões de equilíbrio entre os compostos: X,  $\text{X} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{X} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{X} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  sólidos e o vapor d'água.

- A partir desse diagrama, trace, em sistema de eixos pressão de vapor *versus* composição (expressa em mols de  $\text{H}_2\text{O}$  por mol de X), a curva que representa os referidos equilíbrios na temperatura de 20 °C.
- Uma amostra do sal pentaidratado é colocada em um frasco aberto, a 30 °C, em um dia no qual a umidade relativa do ar é de 40 %. Diga se o sal deliquescerá, eflorescerá ou permanecerá inalterado, justificando. Dado: pressão de vapor da água = 31,6 mmHg a 30 °C.



**Figura 10.3** – Pressões de equilíbrio dos compostos  $\text{XnH}_2\text{O}$

## RESPOSTAS

**10.1)** invariante

**10.2)** a)  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}(s) \rightleftharpoons \text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}(s) + 2\text{H}_2\text{O}(g)$ ;

b) 7,8 mmHg;

c)  $2,1 \times 10^{-5}$

d)  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} = 0,07413 \text{ g}$ ,  $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O} = 0,00224 \text{ g}$

**10.3)** a) 149 mmHg;

b) 0,02719 g

**10.4)** b) eflorescerá até se tornar monoidratado.

## 11.1 – OS SISTEMAS TERNÁRIOS E A REGRA DAS FASES

A composição de um sistema ternário fica determinada quando se dá a fração mássica ou a fração molar de dois componentes apenas, uma vez que a soma das três frações é sempre igual à unidade. Assim, havendo três componentes  $A$ ,  $B$  e  $C$ ,

$$x_A + x_B + x_C = 1$$

Aplicada a um sistema de três componentes quimicamente inertes, a regra das fases dá

$$L = c + 2 - \varphi = 5 - \varphi \quad (11.1)$$

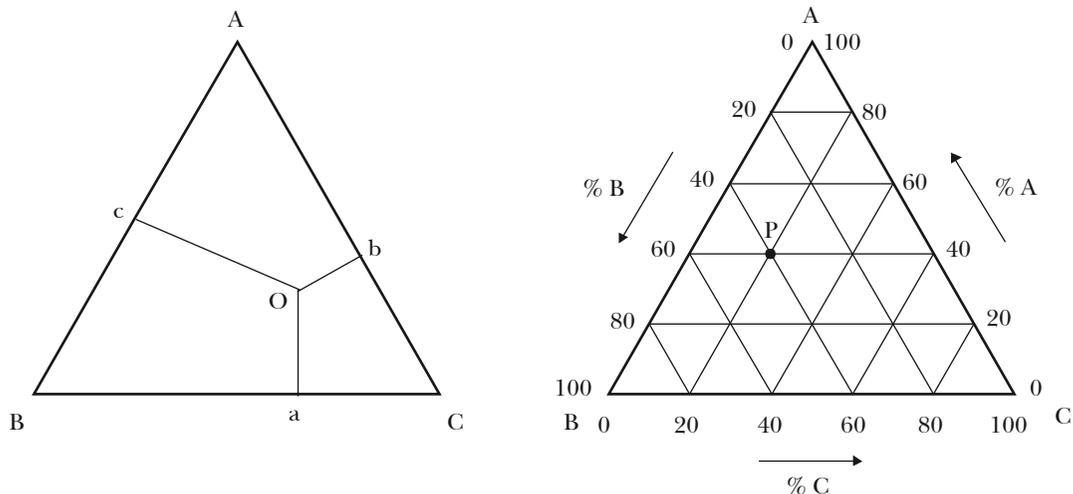
Portanto, o número máximo de graus de liberdade de tal sistema é quatro, significando que quatro variáveis de composição são necessárias para descrever um estado de equilíbrio de um sistema ternário homogêneo.

A representação geométrica dos estados de equilíbrio teria de ser feita mediante pontos num espaço de quatro dimensões. Entretanto, no caso de limitar-se a sistemas condensados, o vapor fica excluído do equilíbrio e a pressão pode ser mantida constante (geralmente 1 atm), embora varie a temperatura. Podem-se usar, então, modelos tridimensionais isobáricos ou prismas (Figura 11.4), em cuja base se registram as duas variáveis de composição, sendo a altura reservada para assinalar as temperaturas. Mesmo assim, o manejo de modelos tridimensionais é incômodo e prefere-se utilizar seções normais ao eixo das temperaturas, com o que se obtêm diagramas planos cujos pontos representam estados de equilíbrio *isobáricos* e *isotérmicos*, porém de diferente composição.

Mantidas constantes a pressão e a temperatura, *dois graus de liberdade são excluídos* e a regra das fases passa à forma reduzida

$$L^{**} = 3 - \varphi \quad (11.2)$$

Em geral, dá-se à base do prisma a forma de um triângulo equilátero, de acordo com o método de Gibbs (1876). Cada triângulo equilátero resultante de uma seção normal ao eixo das temperaturas descreve estados de equilíbrio situados à mesma pressão e na temperatura considerada.



**Figura 11.1** – Diagrama triangular

Os três vértices do triângulo representam, respectivamente, os componentes  $A$ ,  $B$  e  $C$  puros (Figura 11.1). Os lados do triângulo representam sistemas binários, constituídos de  $A + B$ ,  $B + C$ ,  $C + A$ . Os pontos internos do triângulo representam sistemas ternários. A representação gráfica da composição de tais sistemas se baseia numa conhecida propriedade dos triângulos equiláteros: a soma das três retas traçadas de um ponto situado no interior do triângulo, perpendicularmente a cada um dos lados, é igual à altura do triângulo. Sendo a altura do triângulo igual à unidade, a composição do sistema representado pelo ponto  $O$  (Figura 11.1) é dada pela soma das perpendiculares  $Oa$ ,  $Ob$ ,  $Oc$ , expressas em fração de unidade.

Cada perpendicular a um lado representa a fração ou a porcentagem do componente situado no vértice oposto a este lado. O comprimento das perpendiculares é lido no próprio diagrama coberto por uma malha resultante de três grupos de retas paralelas, cada grupo traçado paralelamente ao lado oposto ao vértice representativo do componente puro.

Roozeboom (1894) preferiu utilizar outra propriedade dos triângulos equilátero para representar a composição de um sistema ternário. Se a partir de um ponto no interior do triângulo equilátero forem traçadas retas paralelas aos lados do triângulo, a soma das três retas assim traçadas é igual ao comprimento de um lado do triângulo. Nesse caso, o lado do triângulo e não a altura é igual à unidade.

O vértice  $A$  corresponde a 100 % do componente  $A$ . O lado oposto a esse vértice é o lugar geométrico dos pontos representativos das misturas binárias  $B + C$  contendo, portanto, 0 % de  $A$ . Paralelas a este lado, em direção ao vértice  $A$ , correspondem a quantidades crescentes de  $A$  (10 %, 20 %, 30 % etc.). O mesmo raciocínio se aplica aos outros dois componentes do sistema ternário. As quantidades de cada um dos componentes de um sistema ternário são dadas por retas paralelas ao lado oposto ao vértice que representa o componente puro. Assim, um sistema cuja composição seja 40 % de  $A$ , 40 % de  $B$  e 20 % de  $C$  é representado no diagrama reticulado da Figura 11.1 pelo ponto  $P$ .

Outras propriedades do diagrama triangular são as seguintes:

- a) uma reta paralela a um dos lados do triângulo é o lugar dos pontos representativos das misturas que possuem o mesmo teor do componente que se encontra no vértice oposto ao lado considerado. Assim, na Figura 11.2a, os pontos da reta  $MN$  representam misturas que possuem todas 50 % de  $A$ ;

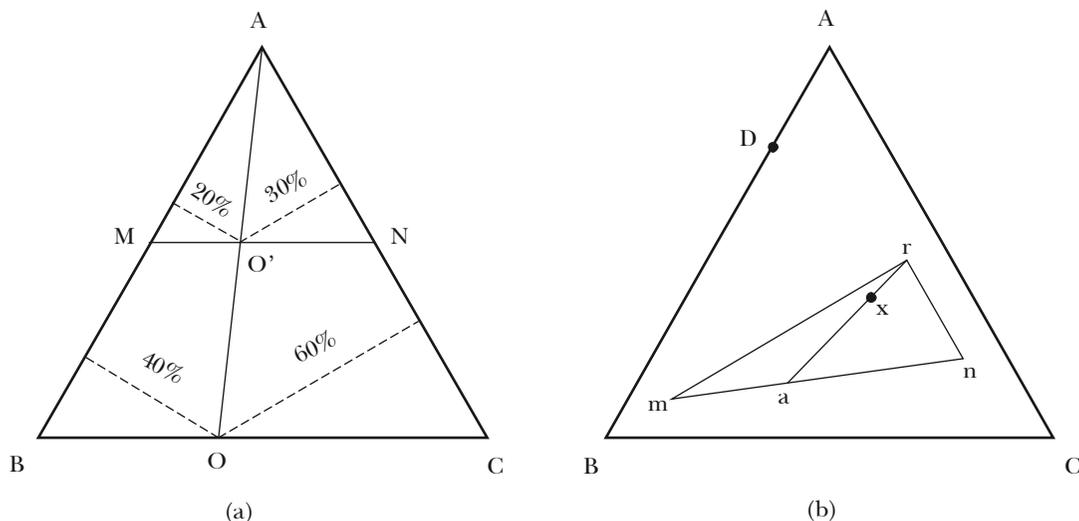


Figura 11.2 – Propriedades do diagrama triangular

b) uma reta traçada de um vértice do triângulo até o lado oposto é o lugar dos pontos representativos de misturas em que a razão dos conteúdos de dois componentes se mantém constante. Assim, a mistura representada pelo ponto  $O$  é constituída de 60 % de  $B$  e de 40 % de  $C$ . Acrescentando o componente  $A$ , o ponto representativo do sistema desloca-se ao longo de  $OA$ . Mas, enquanto cresce o teor de  $A$ , mantém-se constante a razão entre as porcentagens de  $B$  e  $C$ . Assim, em  $O'$  essas porcentagens são de 30 % de  $B$  e 20 % de  $C$ , mantida assim a razão  $3/2$  existente no ponto  $O$ .

Pode-se dizer também que a reta  $OO'$  significa a diluição de uma mistura binária  $O$  com o componente  $A$ , enquanto  $O'O$  representa a remoção do componente  $A$  de uma mistura ternária  $O'$ ;

c) a regra da alavanca aplica-se também aos diagramas triangulares, como é mostrado na Figura 11.2b Assim, a mistura binária  $D$  é constituída pelos componentes  $A$  e  $B$  na proporção

$$\frac{\text{quantidade de } A}{\text{quantidade de } B} = \frac{DB}{DA} = \frac{3}{1} = \frac{75\%}{25\%}$$

O sistema ternário  $a$  é, por sua vez, constituído das misturas  $m$  e  $n$  na proporção

$$\frac{\text{quantidade de } m}{\text{quantidade de } n} = \frac{an}{am} = \frac{3}{2} = \frac{60\%}{40\%}$$

As misturas  $m$  e  $n$  podem representar fases conjugadas em que se encontra dividido o sistema global  $a$ , e, nesse caso,  $mn$  é uma linha de junção ou linha binodal. Se a composição do sistema global se deslocar na direção  $mn$ , aumenta a quantidade da fase  $n$  em detrimento da fase  $m$ , mas a composição destas fases não se altera.

De acordo com a mesma regra, a composição da mistura  $x$ , situada no interior do triângulo  $mnr$ , pode ser descrita em termos das misturas  $m$ ,  $n$ ,  $r$ . Baixando uma reta  $ra$  que passe por  $x$ , têm-se

$$\frac{\text{quantidade de } r}{\text{quantidade de } a} = \frac{xa}{xr} = \frac{2}{1} = \frac{66,6\%}{33,3\%}$$

Portanto, 100 g da mistura  $x$  são obtidas pela mistura de 66,6 g de  $r$  e 33,3 g de  $a$ . Mas esta, como foi visto, contém 60 % de  $m$  e 40 % de  $n$ . Então, as 33,3 g da mistura  $a$  contém  $33,3 \times 0,60 = 19,98$  g

de  $m$  e  $33,3 \times 0,40 = 13,32$  g de  $n$ . Em resumo, o sistema  $x$  é constituído de 66,6 % de  $r$ , 19,98 % de  $m$  e 13,32 % de  $n$ .

As misturas  $m$ ,  $n$ ,  $r$  podem representar fases conjugadas em que se encontra dividido o sistema global  $x$  e, nesse caso,  $mn$ ,  $nr$ ,  $rm$ , são linhas de junção. Aqui também, à medida que o ponto  $x$  se desloca no interior do triângulo, variam as proporções das fases  $m$ ,  $n$ ,  $r$  presentes, mas não a composição dessas fases.

Dada a expressão reduzida da regra das fases (11.2), as seguintes situações podem se apresentar num sistema ternário, a temperatura e pressão constantes.

- a) Quando  $\phi = 1$ ,  $L = 2$ . Sempre que o sistema for constituído de uma única fase condensada, duas variáveis de concentração devem ser dadas para que fique determinado o seu estado. O sistema é representado, então, por um ponto externo às curvas conjugadas;
- b) Quando  $\phi = 2$ ,  $L = 1$ . Nesse caso basta fornecer uma variável de composição de uma das fases para definir o sistema. É que essa variável permite determinar a posição da fase na curva binodal e, assim, a composição da outra fase conjugada fica determinada mediante a reta conjugada correspondente. Um sistema bifásico é globalmente representado por um ponto situado no interior de uma curva binodal. As áreas bifásicas do diagrama triangular distinguem-se das regiões homogêneas pela presença das linhas de junção;
- c) Quando  $\phi = 3$ ,  $L = 0$ . Agora o sistema é invariante e a coexistência das três fases em equilíbrio só é possível numa única composição dessas fases. Um sistema trifásico é sempre representado por um ponto situado no interior de uma área triangular cujos vértices representam as composições das fases conjugadas.

## 11.2 – TRÊS LÍQUIDOS

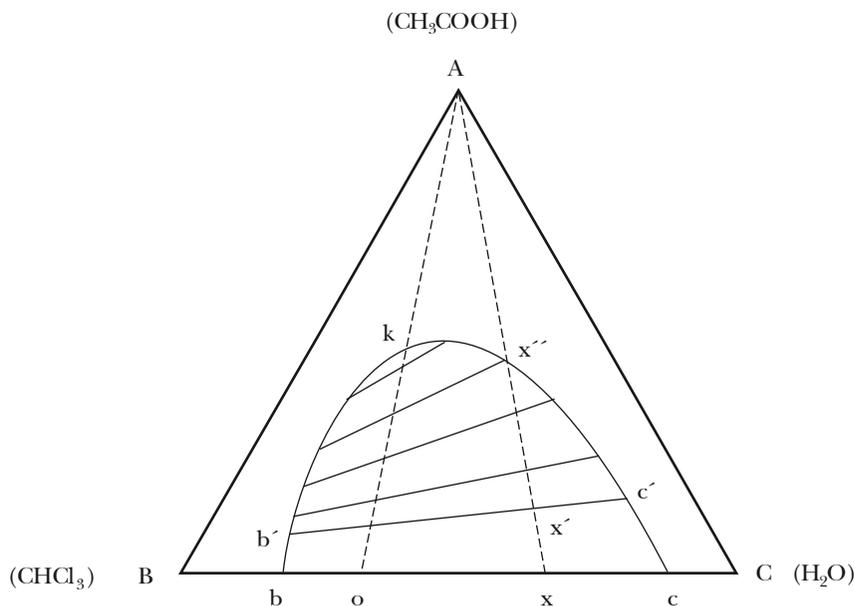
Considere-se um sistema constituído de três líquidos  $A$ ,  $B$  e  $C$ . A miscibilidade recíproca dos líquidos depende de sua natureza e da temperatura, podendo-se distinguir três casos conforme se tenha um par, dois pares ou três pares de líquidos parcialmente miscíveis.

Tratando do primeiro caso, suponha-se que os pares  $(A + B)$  e  $(A + C)$  sejam completamente miscíveis, enquanto o par  $(B + C)$  é parcialmente miscível (Figura 11.3). Exemplos desse caso são os sistemas ácido acético, clorofórmio, água; álcool etílico, acetato de etila, água; álcool, benzeno, água.

Uma mistura binária  $(B + C)$ , de composição  $x$ , vai produzir duas camadas de composição  $b$  e  $c$ , a primeira rica em  $B$  a segunda rica em  $C$  na proporção  $xc/xb$ . Adicionando uma certa quantidade de líquido  $A$  ao sistema, o ponto representativo do sistema global desloca-se de  $x$  para  $x'$  na direção do vértice  $A$ . Ao mesmo tempo, como o líquido  $A$  dissolve-se nas duas camadas, a composição destas passa para  $b'$  e  $c'$  e a inclinação da linha de junção  $b'c'$  indica que  $A$  é mais solúvel na camada  $c$  que na  $b$ . Adições posteriores de  $A$  alteram a composição das soluções conjugadas, assim como a proporção em que se encontram presentes. Em  $x'$  só restam traços da fase rica em  $B$ , permanecendo, contudo, a fase rica em  $C$ . Acima de  $x'$  até  $A$ , o sistema é homogêneo.

Como as linhas de junção não são paralelas, o ponto em que as duas soluções conjugadas possuem a mesma composição não se situa no máximo da curva binodal, mas está deslocado para um dos lados no ponto  $k$ , chamado *ponto crítico de miscibilidade isotérmica*. Partindo de uma mistura  $(B + C)$  de composição  $o$ , a adição de  $A$  desloca a composição global ao longo da reta  $ok$ , enquanto as composições das soluções conjugadas convergem para um valor comum em  $k$ . Nesse ponto, as duas camadas coalescem numa única solução homogênea. A situação em  $k$  é diversa da verificada em  $x'$ , onde o sistema se

tornou homogêneo como consequência do desaparecimento de uma fase, permanecendo a outra. Como é mostrado no diagrama, a adição de um componente ( $A$ ) aumenta a miscibilidade recíproca dos dois outros ( $B + C$ ) sempre que o componente adicionado for solúvel em ambos.

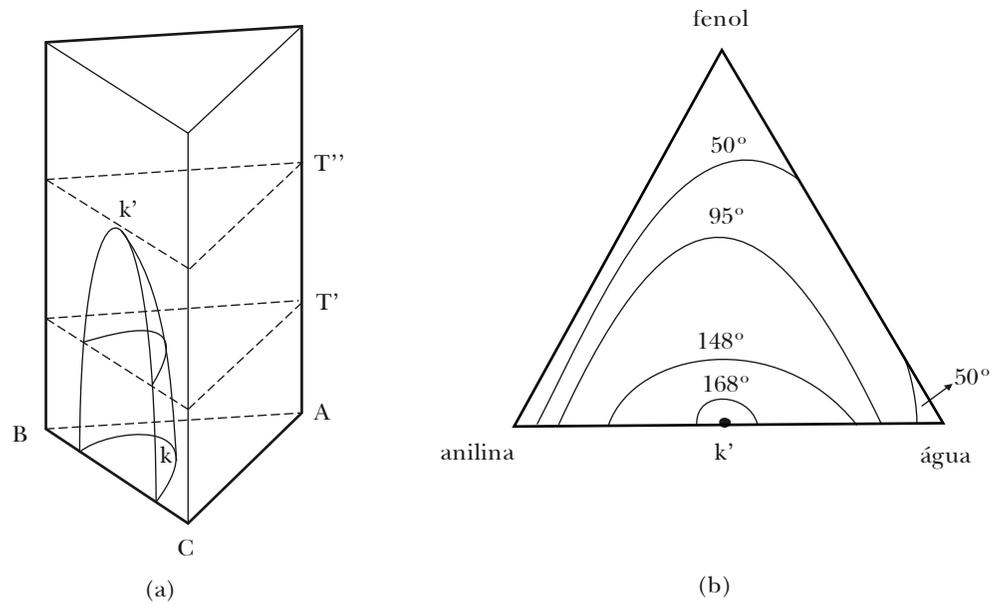


**Figura 11.3** – Um par de líquidos parcialmente miscíveis

Para construir uma curva binodal e determinar a posição de algumas linhas de junção, pode-se adotar o seguinte procedimento experimental. Quantidades conhecidas de dois componente ( $B + C$ ) são misturadas, adicionando-se quantidades crescentes do terceiro ( $A$ ) até que o sistema, constituído inicialmente por duas camadas, se torna homogêneo. As quantidades de  $A$ ,  $B$  e  $C$  em que isso ocorre determinam um ponto na curva binodal tal como  $x'$ . Repetindo a experiência para diferentes misturas de ( $B + C$ ), determinam-se diferentes pontos da curva binodal. Entretanto, as linhas de junção não são paralelas, e a posição de cada uma deve ser determinada independentemente. Para isso, toma-se uma mistura ( $A + C + B$ ) de composição conhecida que determina sobre o diagrama um ponto, tal como  $x'$ . Estabelecido o equilíbrio, formam-se duas camadas, uma das quais é separada para análise. Determinado, nesta última, o conteúdo de um dos componentes, fica determinado, sobre a curva previamente traçada, o ponto que lhe corresponde, como por exemplo  $b'$ . Como  $x'$  é conhecido, a reta  $b'x'$  determina o outro ponto conjugado  $c'$ .

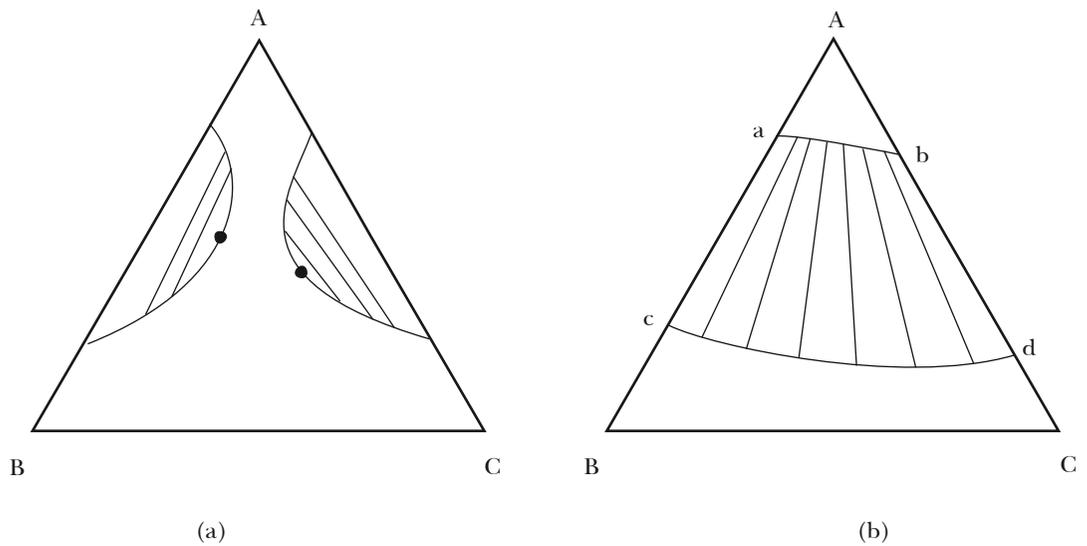
Em geral, um acréscimo de temperatura aumenta a miscibilidade recíproca dos líquidos e reduz assim a área bifásica limitada pela curva binodal. É o que mostra o diagrama tridimensional da Figura 11.4, na qual  $k'$  é a temperatura crítica de miscibilidade para o sistema binário ( $A + B$ ), enquanto a linha  $kk'$  é o lugar dos pontos críticos de miscibilidade dos sistemas ternários a diversas temperaturas.

A influência da temperatura pode ser descrita mais simplesmente num diagrama triangular, bastando para isso projetar sobre o mesmo plano as diversas curvas isotérmicas binodais. Quanto mais baixa a temperatura, maior a lacuna de miscibilidade e maior a área heterogênea limitada pelas sucessivas curvas binodais, podendo mesmo acontecer um segundo par de líquidos tornar-se parcialmente miscível. É o caso do sistema fenol, anilina e água a que se refere o diagrama da Figura 11.4.



**Figura 11.4** – Temperatura e miscibilidade parcial

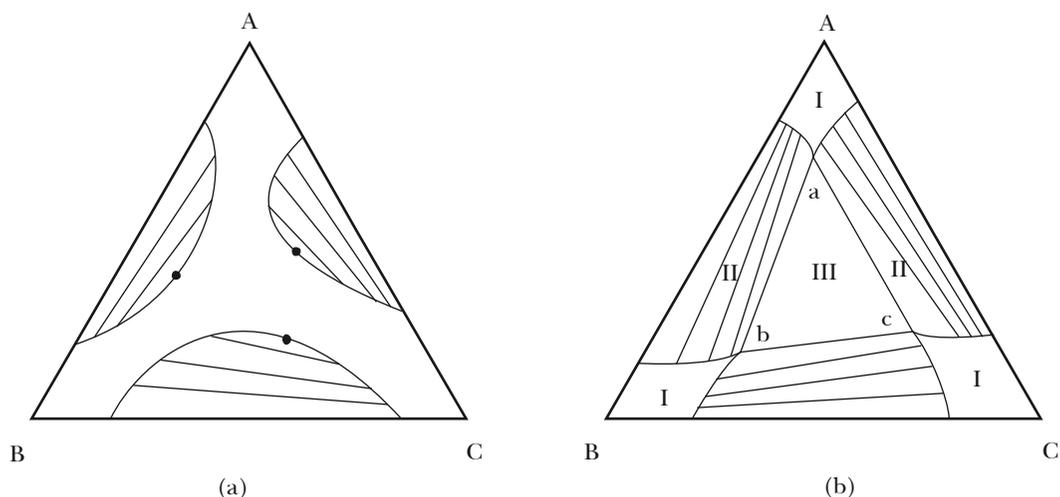
Quando, num sistema de três líquidos, dois pares são parcialmente miscíveis, o diagrama de fases apresenta duas curvas binodais, como se mostra na Figura 11.5. Como sempre, as linhas de junção indicam as composições das camadas líquidas em equilíbrio. Este comportamento é apresentado, na temperatura ambiente, pelo sistema nitrila do ácido succínico (A), água (B) e álcool (C), sendo o par (água + álcool) completamente miscível.



**Figura 11.5** – Dois pares de líquidos parcialmente miscíveis

Baixando a temperatura, crescem as áreas limitadas pelas curvas binodais e pode suceder que elas se interpenetrem para formar uma banda, tal como se vê na Figura 11.5. Quando isso sucede, a zona de miscibilidade parcial, *abcd*, estende-se de um lado a outro do diagrama, de sorte que enquanto a linha *ab* dá a composição de uma camada, a conjugada *cd* dá a composição da outra camada.

Três pares de líquidos parcialmente miscíveis dão lugar a três curvas binodais (Figura 11.6). A baixas temperaturas, as três curvas podem encontrar-se nos pontos *a*, *b*, *c*, resultando um diagrama com três áreas monofásicas (I), três áreas bifásicas (II) e uma área trifásica (III). Esta última é o lugar dos pontos que dão a composição *global* de sistemas divididos em três camadas líquidas de composição invariável indicadas pelos vértices do triângulo *abc*.



**Figura 11.6** – Três pares de líquidos parcialmente miscíveis

### 11.3 – DOIS SAIS E ÁGUA

Suponha-se que os dois sais possuam um íon comum, de sorte que a solubilidade de um é reduzida pela adição do outro. Em primeiro lugar, considerem-se os sistemas binários ( $H_2O$  + sal *B*) e ( $H_2O$  + sal *C*), cujos estados se dispõem, respectivamente, sobre os lados *AB* e *AC* do triângulo (Figura 11.7).

O ponto *E* é representativo da solução saturada do sal *B* na água. A linha de junção, *BE*, é o lugar dos pontos representativos de sistemas binários divididos, em proporções variáveis, entre o sólido *B* e a solução saturada *E*. No segmento *EA*, dispõem-se soluções salinas não saturadas. No outro lado do triângulo, *F* representa a solução saturada do sal *C* na água. Para os segmentos *CF* e *FA* valem considerações análogas às feitas para os segmentos *BE* e *EA*.

Adicionando o sal *C* à solução *E* saturada de *B*, a solubilidade deste último diminui ao longo da curva *EH*, cujos pontos representam soluções saturadas de *B* (contendo *C*) em equilíbrio com o sal sólido *B*, como indicam as linhas de junção que convergem em *B*. De maneira semelhante, a adição de *B* à solução *F* saturada de *C* desloca a solubilidade deste último ao longo de *FH*, cujos pontos representam soluções saturadas de *C* (contendo *B*) em equilíbrio com o sal sólido *C*, como indicam as linhas de junção que convergem em *C*.

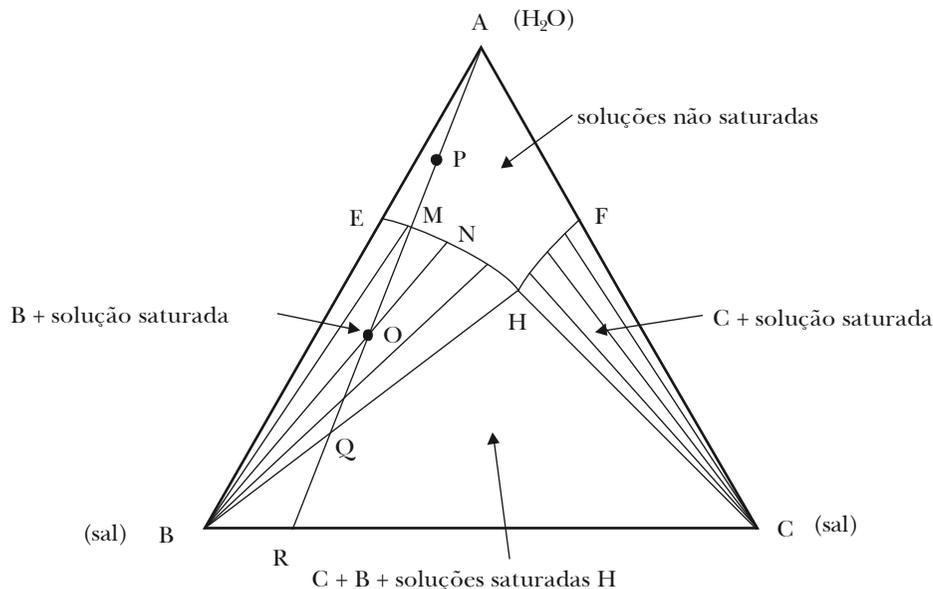


Figura 11.7 – Dois sais e água

Em  $H$ , tem-se a interseção das duas curvas de solubilidade e a solução está saturada em relação aos dois sais. O sistema agora é trifásico, pois os dois sólidos  $B$  e  $C$  estão em equilíbrio com a mesma solução saturada  $H$ . Por isso, segundo a equação (11.2), o sistema é invariante na temperatura considerada ( $\varphi = 3$ ,  $L = 0$ ) e a composição da solução  $H$  é invariável. Qualquer ponto no interior do triângulo  $BHC$  representa um sistema global dividido em três fases ( $B$ ,  $C$ ,  $H$ ) variando de um ponto a outro a proporção entre as fases em equilíbrio, mas não a composição dessas fases.

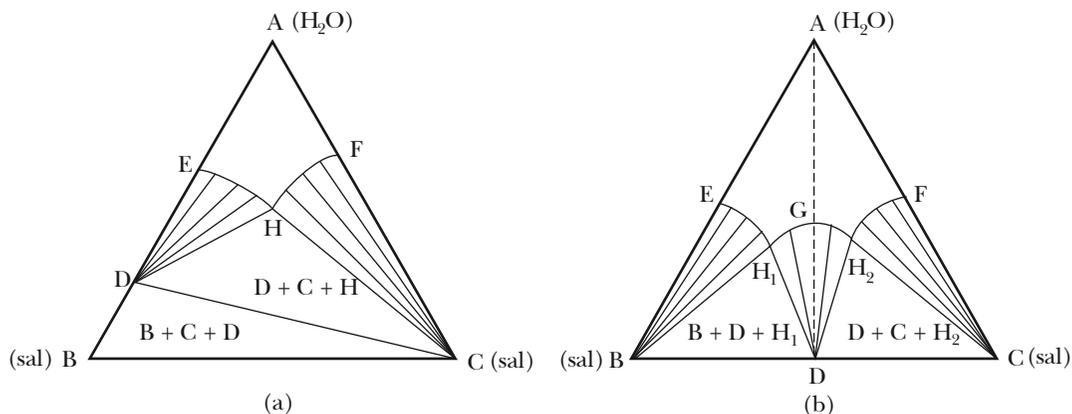
A área externa às curvas  $EH$  e  $FH$  é o lugar das soluções não saturadas ( $\varphi = 1$ ,  $L = 2$ ). As áreas  $BEH$  e  $CFH$  são bifásicas ( $\varphi = 2$ ,  $L = 1$ ). Assim, por exemplo, o sistema global  $O$  é constituído do sal sólido  $B$  e da solução saturada  $N$  na proporção  $ON/OB$ .

A título de exercício, veja-se o que acontece com uma solução não saturada de ambos os sais, tal como a representada pelo ponto  $P$ , quando evapora isotermicamente. Perdendo água, o sistema global evolui ao longo da reta  $AR$ . Em  $M$ , a solução saturada começa a depositar o sal  $B$ . Enquanto o sistema global passa de  $Ma$   $Q$ , continua a cristalização do sal  $B$  e a composição da solução desloca-se ao longo de  $MH$ . Começa a depositar-se o sal  $C$  até que, atingido o ponto  $R$ , a solução desapareceu, restando os dois sólidos  $B$  e  $C$  na proporção  $RC/RB$ .

O percurso  $AR$  pode ser invertido pela adição de água à mistura  $R$  dos dois sais sólidos. Como resultado, pode-se separar parcialmente o sal  $B$  da mistura. Quando o sistema global se desloca entre  $R$  e  $Q$  os dois sais estão em equilíbrio com a solução  $H$ . Mas, ao transpor a região bifásica, e chegando em  $O$ , por exemplo, têm-se unicamente o sólido  $B$  em presença da solução  $N$ . O sólido  $B$  é então separado por filtração, lavado e secado.

Diagramas como o da Figura 11.7 são observados com os componentes  $(\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{H}_2\text{O})$ ,  $(\text{NaCl} + \text{NaNO}_3 + \text{H}_2\text{O})$ ,  $(\text{NaCl} + \text{KCl} + \text{H}_2\text{O})$  e outros.

Em muitos sistemas constituídos de dois sais e água, observa-se a formação de um composto entre sal e água (hidrato de sal) ou de um composto entre os dois sais (sal duplo).



**Figura 11.8** – Formação de hidrato de sal e de sal duplo

No diagrama (a) da Figura 11.8, o ponto  $D$  representa o hidrato de sal e o ponto  $E$  indica a solubilidade deste hidrato na água. O ponto  $H$  é a solução saturada dos sais  $D$  e  $C$  e a área do triângulo  $DCH$  é uma área trifásica. O triângulo  $BCD$  é também uma área trifásica, mas aqui todas as fases são sólidas, isto é, o sal  $B$ , o sal  $C$  e o hidrato de sal  $D$ . Como exemplo, pode-se citar o sistema  $(\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O} + \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O})$  a  $25^\circ\text{C}$ .

No diagrama (b) da Figura 11.8, o ponto  $D$  representa um sal duplo e o ponto  $G$  dá a solubilidade deste sal que, no caso figurado, é congruente saturante, isto é, mantém em solução a mesma composição que possui no estado sólido. Entre  $G$  e  $H_1$ , as soluções estão saturadas, com  $D$  na presença de  $B$ ; entre  $G$  e  $H_2$  as soluções estão saturadas, com  $D$  na presença de  $C$ . O ponto  $H_1$  é a solução saturada de  $B$  com  $D$ ; o ponto  $H_2$  é a solução saturada de  $C$  com  $D$ . As áreas triangulares  $BDH_1$  e  $CDH_2$  são trifásicas.

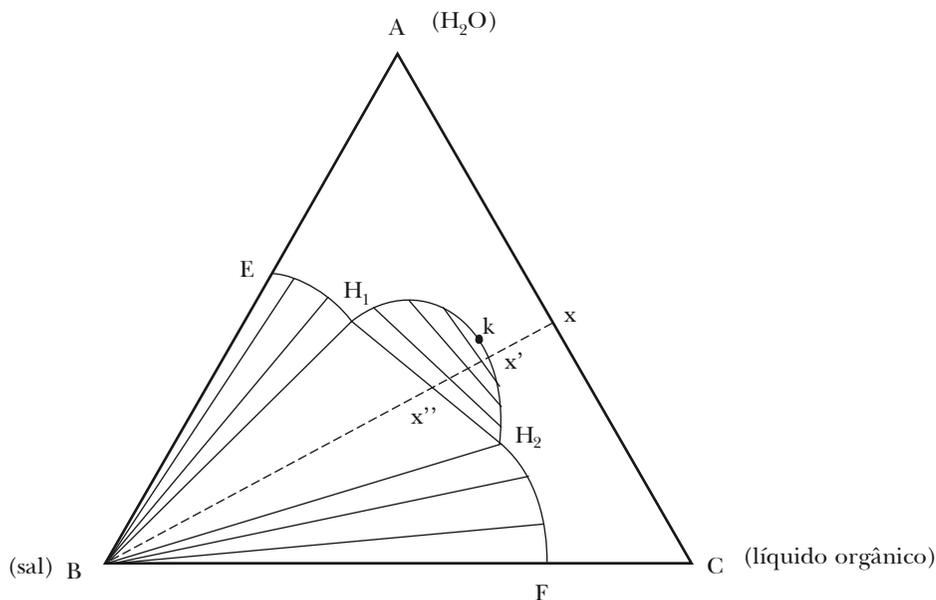
#### 11.4 – ÁGUA, SAL E LÍQUIDO ORGÂNICO

Em Química Orgânica experimental é freqüente obter-se um líquido orgânico em solução aquosa. A adição de sal produz a separação do sistema em duas camadas líquidas, uma rica no composto orgânico, outra rica em água, que podem ser facilmente separadas. O fenômeno pode ser denominado de *salting out*. A Figura 11.9 descreve as relações entre as fases.

Admite-se que o líquido orgânico se dissolve na água em todas as proporções;  $E$  é a solução saturada do sal em água;  $F$  é a solução saturada do sal no líquido orgânico. As soluções saturadas,  $H_1$  e  $H_2$ , são invariantes e encontram-se em equilíbrio com o sal sólido  $B$ . A primeira é rica em água ( $A$ ), a segunda é rica no líquido orgânico ( $C$ ).

Característica do sistema é a área bifásica  $H_1kH_2$ , em que duas camadas líquidas conjugadas estão em equilíbrio, conforme indicam as linhas de junção.

Supondo que se parte de uma solução  $x$  do líquido orgânico na água e que se vai adicionando o sal, a composição do sistema global se desloca ao longo de  $xB$ . Em  $x'$ , já começam a se formar duas camadas líquidas e em  $x''$  essas têm as composições  $H_1$  e  $H_2$ . Daí por diante, o sal adicionado já não se dissolve e permanece em equilíbrio com  $H_1$  e  $H_2$  na área triangular  $BH_1H_2$ . A solução  $H_2$ , rica no líquido orgânico,  $C$ , pode então ser separada de  $H_1$  e do sal sólido  $B$ .



**Figura 11.9** – Água, sal e líquido orgânico

### 11.5 – UM EUTÉTICO TERNÁRIO: O SISTEMA BISMUTO, ESTANHO E CHUMBO

A Figura 11.10 é um diagrama tridimensional do sistema (Bi + Sn + Pb), sob pressão constante, variando porém a temperatura ao longo do eixo vertical. Os três componentes são imiscíveis no estado sólido, porém miscíveis no estado líquido, em todas as proporções, tendo como pontos de fusão, respectivamente, 265 °C, 232 °C e 325 °C.

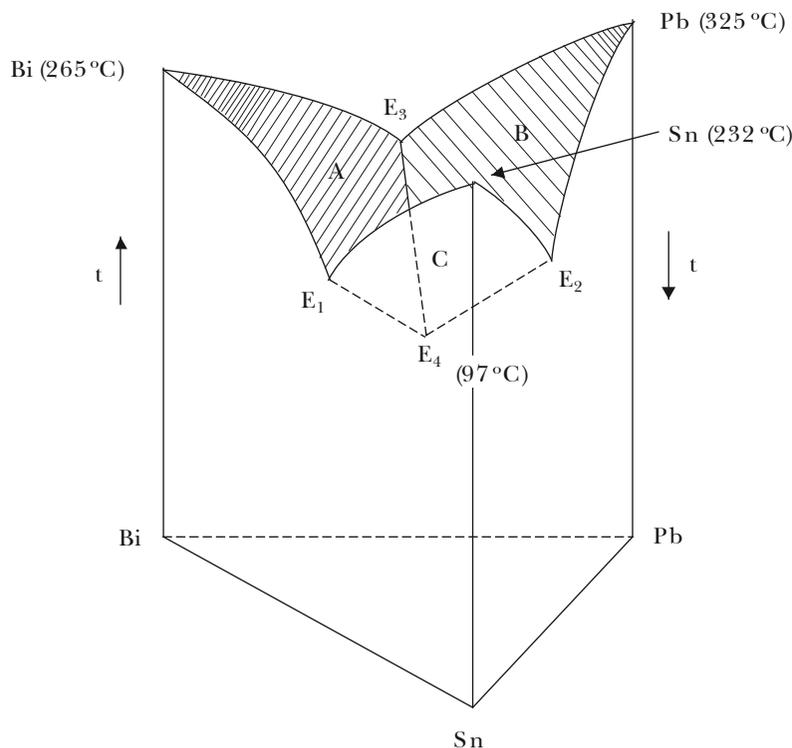
As três faces do prisma descrevem, cada qual, o comportamento dos pares (Bi + Sn), (Sn + Pb), (Pb + Bi) (ver seção 9.8). Assim, uma curva como Bi –  $E_1$  dá a composição dos líquidos binários (Bi + Sn) em equilíbrio com o bismuto sólido, enquanto a curva Sn –  $E_1$  indica a composição dos líquidos (Bi + Sn) em equilíbrio com o estanho sólido. Os pontos eutéticos  $E_1$ ,  $E_2$  e  $E_3$  dão a composição dos líquidos binários em equilíbrio com dois sólidos ( $\phi = 3$ ,  $L = 0$ ).

Sistemas ternários são representados por pontos situados no interior do prisma e, a pressão constante, a regra das fases dá, para um sistema ternário,

$$L^* = 4 - \phi \quad (11.3)$$

Acima das superfícies  $A$ ,  $B$  e  $C$  só existem soluções ternárias. O esfriamento de um líquido de dada composição vai dar lugar à separação de Bi ou Pb ou Sn (sólidos) conforme a isopleta correspondente cair sobre as superfícies  $A$ ,  $B$  ou  $C$ . Os pontos dessas superfícies representam, portanto, líquidos ternários em equilíbrio com um dos componentes sólidos. Nessas condições  $\phi = 2$ ,  $L = 2$ , devendo-se dar a temperatura e uma variável de concentração para definir o estado do sistema. As curvas  $E_1E_4$ ,  $E_2E_4$ ,  $E_3E_4$  resultam da interseção de duas superfícies e são chamadas curvas eutéticas. Elas indicam a composição de líquidos ternários em equilíbrio com dois sólidos. Assim, ao longo de  $E_1E_4$ , separam-se os sólidos Bi + Sn; ao longo de  $E_2E_4$ , separam-se Sn + Pb, ao passo que em  $E_3E_4$  separam-se Bi + Pb. Nessas condições  $\phi = 3$ ,  $L = 1$ , bastando dar uma variável de concentração para definir o sistema. Por fim, as três curvas eutéticas encontram-se em  $E_4$ , que é o ponto eutético ternário dos sistema, situado a 97 °C. Nesse ponto,

quatro fases estão em equilíbrio e o sistema é invariante ( $\varphi = 4, L = 0$ ). Estas fases são o eutético líquido  $E_4$ , constituído de 51 % de Bi, 16 % de Sn e 33 % de Pb e os três sólidos (Bi + Sn + Pb). Esses constituem, juntos, o eutético sólido que é um agregado de mesma composição do eutético líquido.



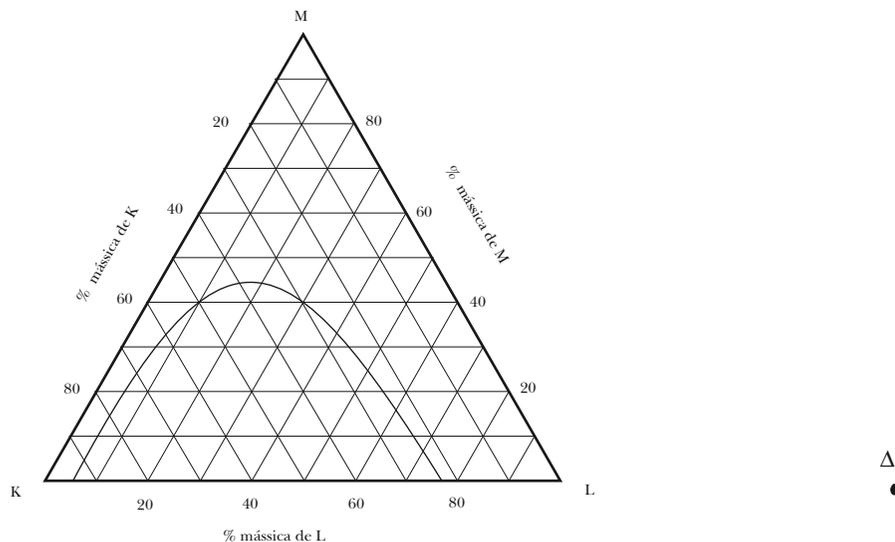
**Figura 11.10** – Sistema bismuto, estanho e chumbo

Concluída a solidificação a 97 °C, o sistema fica constituído de três sólidos, torna-se monovariante e a temperatura cai outra vez.

## 11.6 – PROBLEMAS PROPOSTOS

**11.1)** Considere o diagrama da Figura 11.11, que representa o equilíbrio para o sistema de líquidos parcialmente miscíveis K-L-M, sob pressão de 1 atmosfera e temperatura de 25 °C. Nesse diagrama está representado, também, o ponto de convergência ( $\Delta$ ) das linhas de união entre as fases em equilíbrio. Considere um sistema formado por 200 g de uma mistura que contém 50 % em massa de K, 20 % em massa de L e 30 % em massa de M.

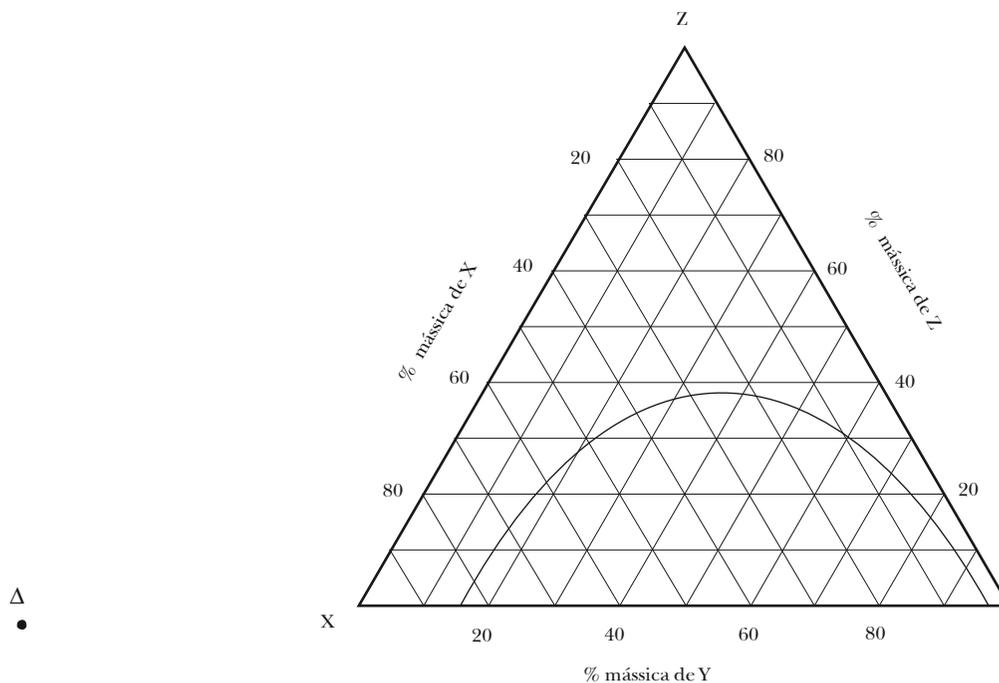
- Determine, a partir desse diagrama, a composição das fases em equilíbrio para este sistema.
- Qual a massa dessas fases?
- Quais são as massas dos componentes K, L e M presentes em cada uma dessas fases?



**Figura 11.11** – Diagrama de fases K-L-M

**11.2)** O diagrama da Figura 11.12 representa o sistema de líquidos parcialmente miscíveis X-Y-Z, sob pressão de 1 atmosfera e temperatura de 25 °C. Considere uma mistura formada por 30 kg de X, 15 kg de Y e 5 kg de Z.

- Quantas fases apresenta essa mistura, quando em equilíbrio?
- Qual a composição dessas fases?
- Qual é a massa das fases em equilíbrio?
- Qual a mínima quantidade de componente Z que deve ser adicionada a este sistema para torná-lo homogêneo, nesta mesma pressão e temperatura?

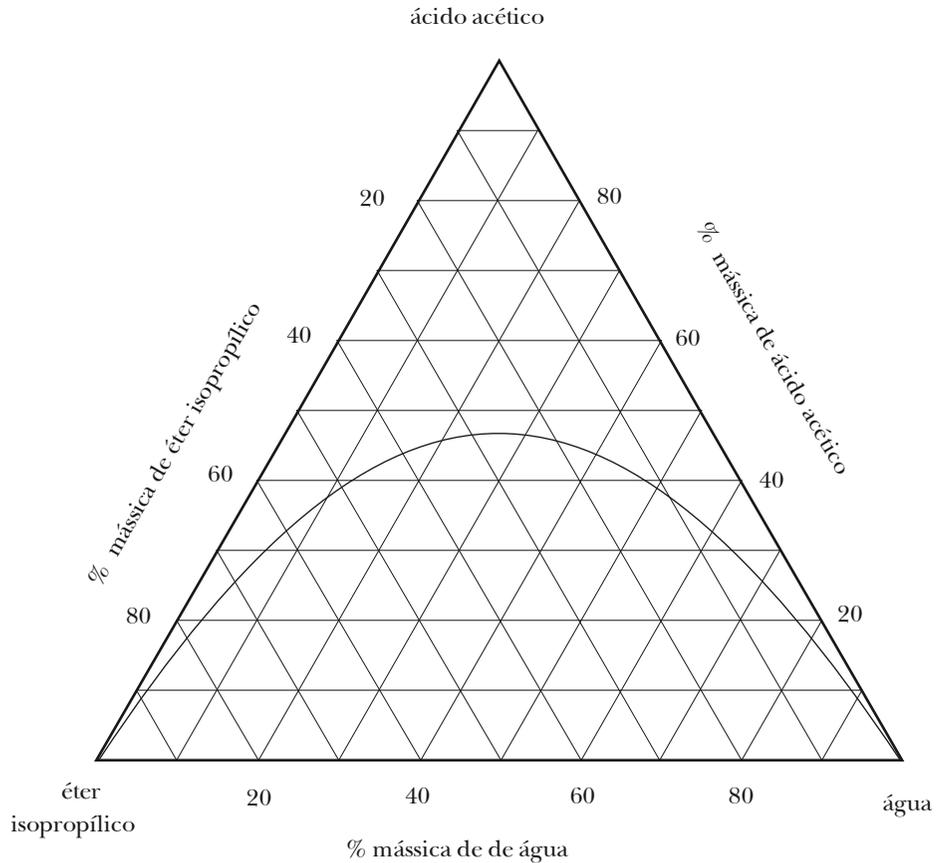


**Figura 11.12** – Diagrama de fases X-Y-Z

**11.3)** O diagrama da Figura 11.13 representa o equilíbrio entre fases para o sistema formado pelos líquidos água, éter isopropílico e ácido acético, sob pressão de 1 atm e temperatura de 25 °C. Para esse sistema, se determinou a porcentagem mássica de ácido acético nas fases em equilíbrio, obtendo-se os resultados da Tabela 11.1.

TABELA 11.1 – EQUILÍBRIO ÁGUA-ÉTER ISOPROPÍLICO-ÁCIDO ACÉTICO

| % mássica ácido acético |                   |
|-------------------------|-------------------|
| Fase rica em éter       | Fase rica em água |
| 5                       | 13                |
| 12                      | 26                |
| 16                      | 33                |
| 28                      | 43                |



**Figura 11.13** – Diagrama de fases água-éter isopropílico-ácido acético

A respeito desse sistema responda:

- Como se classificam, quanto à miscibilidade, os pares de líquidos éter isopropílico-água e ácido acético-água?
- Partindo de 1 kg de uma mistura binária de éter isopropílico e ácido acético, com 50 % em massa de cada componente, qual é a mínima quantidade de água que se deve adicionar para torná-lo heterogêneo?
- Se continuarmos a adicionar água, até que o sistema tenha 60 % em massa de água, qual será a composição das fases em equilíbrio no sistema obtido?
- Qual é a massa total do novo sistema obtido no item c)?
- Qual é a massa das fases em equilíbrio para o sistema com 60 % em massa de água?

**11.4)** O diagrama da Figura 11.14 apresenta a curva de equilíbrio para o sistema de líquidos parcialmente miscíveis F-G-H, sob pressão de 1 atm e temperatura de 25 °C, no qual as composições são dadas em porcentagens ponderais. Foram preparadas três misturas desses 3 líquidos e deixadas em repouso até atingirem o equilíbrio. A seguir, foi determinada a porcentagem do componente H em cada uma das fases de cada uma das 3 misturas. Os resultados obtidos estão na Tabela 11.2.

TABELA 11.2 – EQUILÍBRIO F-G-H

| Mistura | Composição global          | % H na fase rica em F | % H na fase rica em G |
|---------|----------------------------|-----------------------|-----------------------|
| I       | 60 % F<br>20 % G<br>20 % H | 22,0                  | 9,5                   |
| II      | 40 % F<br>30 % G<br>30 % H | 35,0                  | 17,5                  |
| III     | 20 % F<br>40 % G<br>40 % H | 51,0                  | 31,5                  |

- a) A partir desses dados, determine o ponto de convergência das linhas de união das fases conjugadas em equilíbrio.
- b) Qual é a composição das fases em equilíbrio para um sistema formado por 60 g de F, 100 g de G e 40 g de H?
- c) Qual é a massa de cada uma das fases do sistema citado no item b)?
- d) Qual a mínima quantidade de componente H puro que deve ser adicionada ao sistema do item b) para torná-lo homogêneo, quando se mantém a temperatura constante?

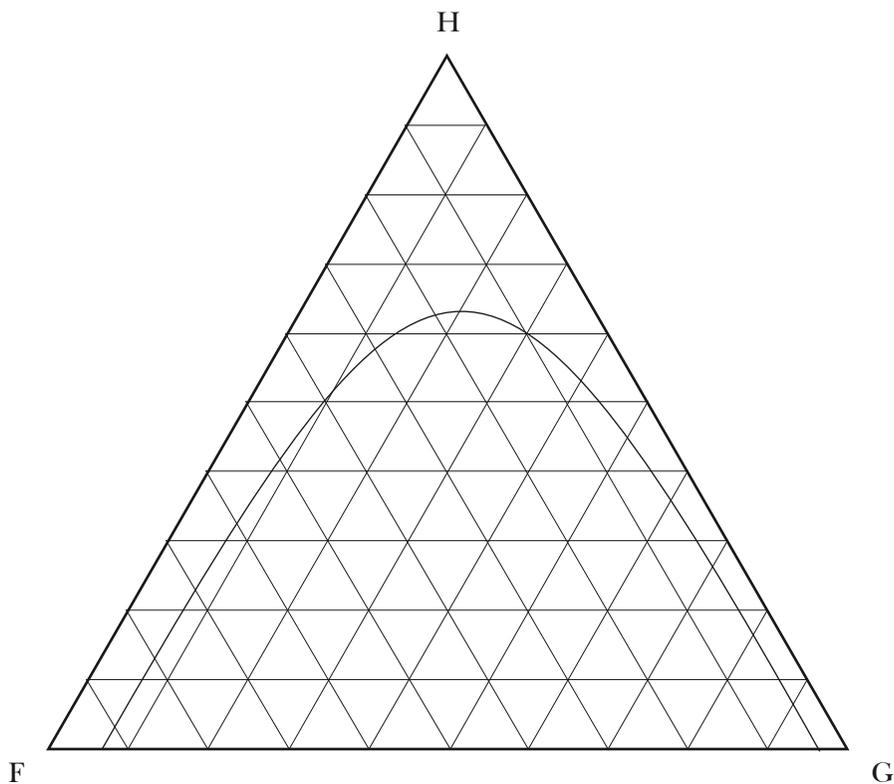


Figura 11.14 — Diagrama de fases F-G-H

**11.5)** A Tabela 11.3 dá as composições das fases em equilíbrio no sistema ternário de líquidos R-S-T sob pressão de 1 atm e temperatura de 25 °C.

TABELA 11.3 – EQUILÍBRIO R-S-T

| Fases ricas em S |                | Fases ricas em T |                |
|------------------|----------------|------------------|----------------|
| % mássica de T   | % mássica de S | % mássica de T   | % mássica de R |
| (1) 6,0*         | 94,0           | (1) 93,0         | 0,0            |
| (2) 7,3          | 92,2           | (2) 91,0         | 2,5            |
| (3) 10,0         | 85,0           | (3) 88,0         | 5,0            |
| (4) 15,0         | 60,0           | (4) 83,0         | 10,0           |
| (5) 25,0         | 40,0           | (5) 72,0         | 18,5           |
| (6) 30,0         | 33,0           | (6) 66,5         | 23,0           |
| (7) 45,0         | 20,0           | (7) 45,0         | 35,0           |

\* os números entre parênteses indicam soluções conjugadas

- Trace o diagrama de equilíbrio entre fases para esse sistema ternário, incluindo as linhas de união e o ponto de convergência dessas linhas.
- Qual é o par de líquidos parcialmente miscíveis desse sistema?
- Prepara-se uma mistura ternária com massa total de 200 g, que contém 20 % em massa de R e 30 % em massa de S. Determine a composição das fases em equilíbrio e a massa de cada uma delas.
- Qual é a mínima quantidade de componente R que deve ser adicionado ao sistema preparado no item c) para que ele se torne homogêneo?

**11.6)** Para o sistema de líquidos A, B e C, conhecem-se os dados de equilíbrio a 25 °C, descritos na Tabela 11.4.

TABELA 11.4 – EQUILÍBRIO A-B-C

|                |         |        |        |        |        |        |        |        |       |       |       |
|----------------|---------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|-------|-------|-------|
| % mássica de B | 90 (a)* | 85 (b) | 80 (c) | 70 (d) | 60 (e) | 35 (f) | 15 (e) | 11 (d) | 7 (c) | 6 (b) | 5 (a) |
| % mássica de C | 10      | 10     | 10     | 10     | 11     | 19     | 40     | 52     | 71    | 81    | 95    |

\* as letras entre parênteses indicam soluções conjugadas

- A partir desses dados, construa o diagrama de equilíbrio deste sistema e determine o ponto de convergência das linhas de união.
- Prepara-se uma mistura contendo 5 g de A, 7 g de B e 8 g de C. Qual a massa e a composição das fases em equilíbrio?
- Qual a massa de componente A presente em cada fase da mistura preparada em b)?

**11.7)** Metanol, éter dietílico e água formam um sistema ternário parcialmente miscível. O diagrama de equilíbrio entre fases foi determinado, a 20 °C, por adição de metanol a várias misturas binárias de éter e água, de composição  $x_E$ , e anotando-se as frações molares de metanol ( $x_M^0$ ) na qual ocorria completa miscibilidade entre os três componentes. Os dados obtidos estão na Tabela 11.5.

TABELA 11.5 – EQUILÍBRIO ÉTER DIETÍLICO-ÁGUA

|                                     |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
|-------------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| $x_E$ (mistura original)            | 0,10 | 0,20 | 0,30 | 0,40 | 0,50 | 0,60 | 0,70 | 0,80 | 0,90 |
| $x_M^{\ominus}$ (mistura homogênea) | 0,20 | 0,27 | 0,30 | 0,28 | 0,26 | 0,22 | 0,17 | 0,12 | 0,07 |

- a) Quantas fases apresentará uma mistura que contenha 5 g de metanol, 30 g de éter dietílico e 50 g de água a 20 °C?
- b) Qual a massa de água que deve ser adicionada ou removida desta mistura para mudar o seu número de fases?

11.8) O diagrama da Figura 11.15 mostra o equilíbrio entre fases líquidas do sistema XYZ, a 40 °C e 1 atm, no qual as composições estão expressas em porcentagens mássicas.

- a) Quantos pares de líquidos parcialmente miscíveis existem nesse sistema? Quais são eles?
- b) Para 100 g de uma mistura contendo 50 % de X, 10 % de Y e 40 % de Z, determine a massa de componente Z presente em cada fase do sistema.
- c) Qual a mínima quantidade de Y que se deve adicionar a esse sistema para torná-lo homogêneo?

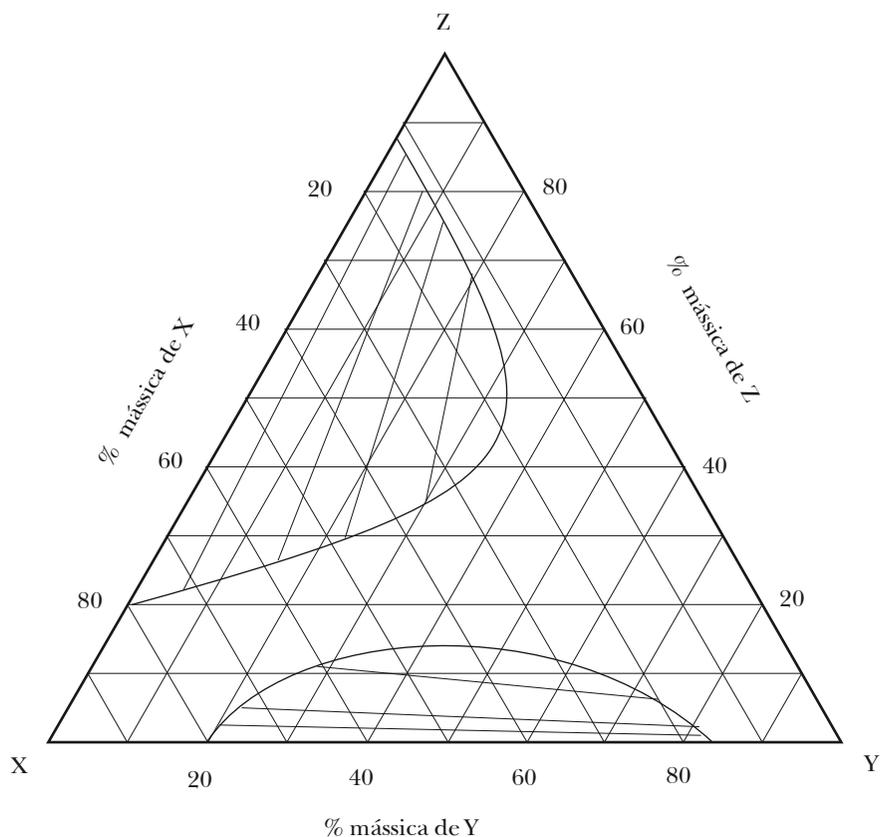


Figura 11.15 – Diagrama de fases X-Y-Z

**11.9)** O sistema de líquidos A-B-C apresenta dois pares de líquidos parcialmente miscíveis. Para esse sistema, os dados, sob pressão de 1 atm e temperatura de 30 °C, estão na Tabela 11.6.

TABELA 11.6 – EQUILÍBRIO A-B-C

| I              |                | II             |                |
|----------------|----------------|----------------|----------------|
| % mássica de B | % mássica de C | % mássica de B | % mássica de C |
| *(1) 0         | 15             | (a) 5          | 0              |
| (2) 10         | 23             | (b) 15         | 8              |
| (3) 15         | 30             | (c) 25         | 15             |
| (4) 20         | 45             | (d) 35         | 20             |
| (5) 20         | 65             | (e) 46         | 21             |
| (4) 12         | 78             | (d) 62         | 15             |
| (3) 7          | 83             | (c) 70         | 9              |
| (2) 4          | 86             | (b) 77         | 4              |
| (1) 0          | 90             | (a) 82         | 0              |

\* números e letras entre parênteses indicam soluções conjugadas

- Trace o diagrama de equilíbrio entre fases para esse sistema e determine os pontos de convergência das linhas de união.
- Para uma mistura formada por 30 g de A, 15 g de B e 55 g de C, qual a massa e a composição das fases em equilíbrio a 30 °C?
- Descreva o que ocorrerá se adicionarmos, à mistura citada no item b), pouco a pouco, uma mistura binária de A e B, formada por 40 % em massa de B.

**11.10)** Considere o diagrama da Figura 11.16, que representa o equilíbrio entre fases para o sistema formado por  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  e  $\text{H}_2\text{O}$  a 25 °C. Em relação a este sistema, são feitas as seguintes perguntas:

- Qual é a solubilidade do  $\text{NH}_4\text{Cl}$  em água pura a 25 °C?
- Qual é a solubilidade do  $\text{NH}_4\text{Cl}$  em solução saturada de  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  em  $\text{H}_2\text{O}$  a 25 °C?
- Prepara-se, inicialmente, uma mistura de 40 g de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  e 60 g de  $\text{H}_2\text{O}$ . Quais são as fases presentes e qual a proporção entre elas?
- A seguir, acrescentam-se 45 g de  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  ao sistema preparado no item c). Quais são as fases presentes, e qual a proporção entre elas?
- Se do sistema referido no item d) forem evaporados 30 g de água, quantas fases ele apresentará e qual a sua composição? Qual a massa de cada fase em equilíbrio nessa situação?

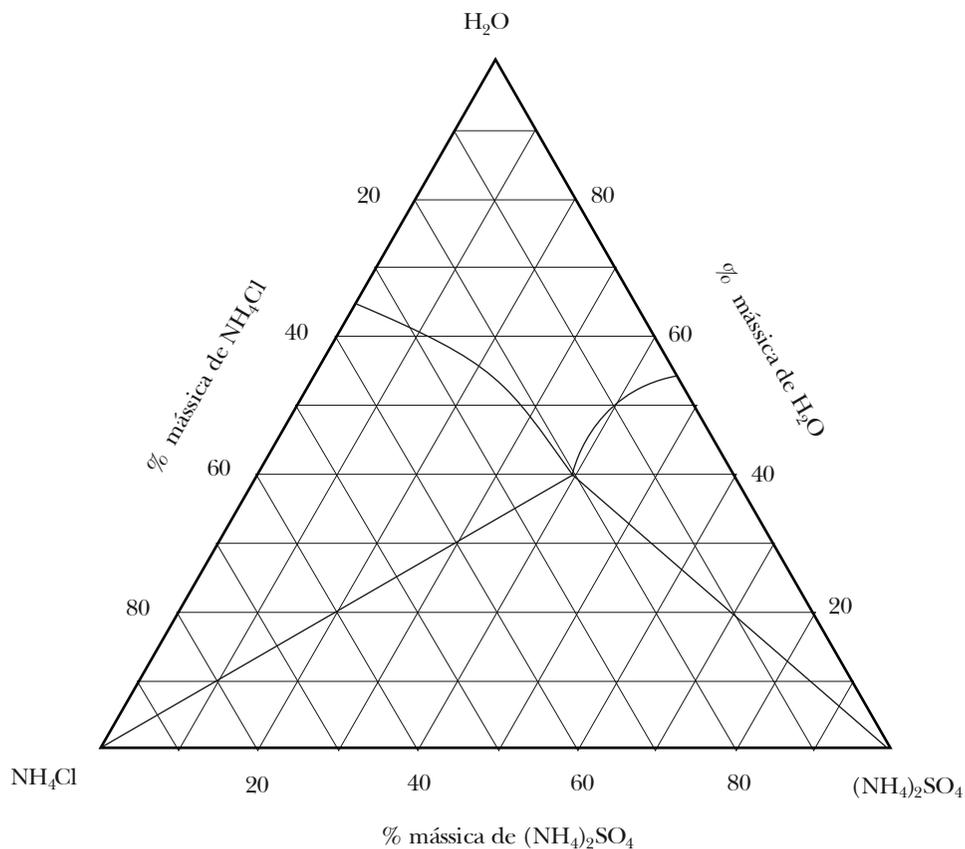
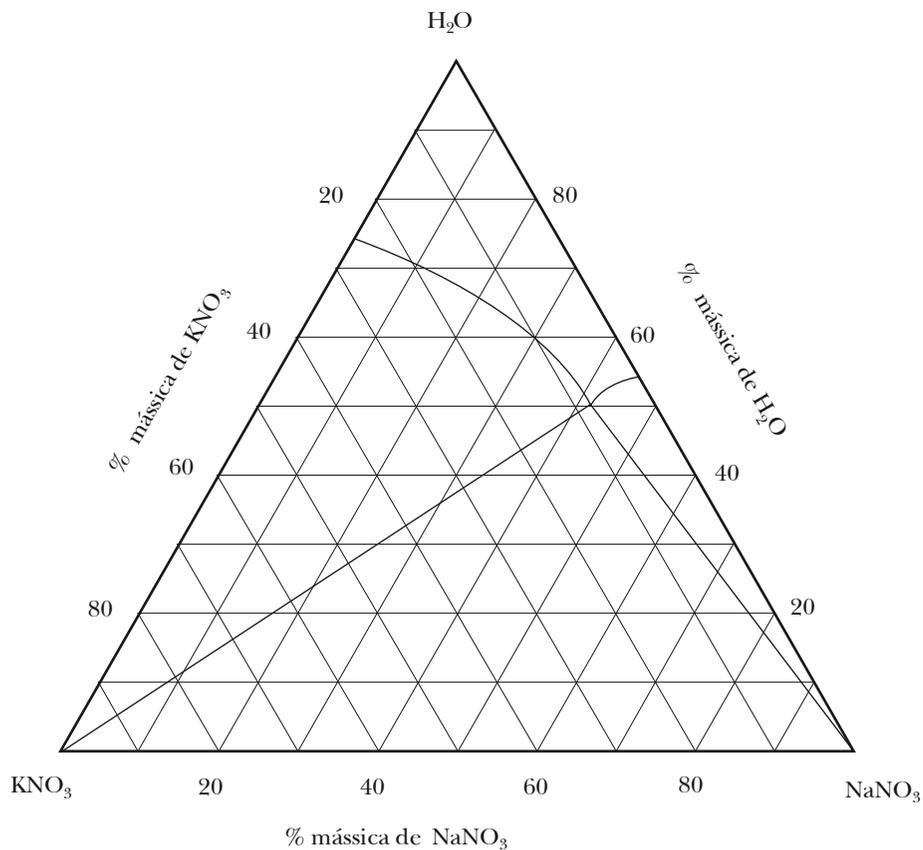


Figura 11.16 – Diagrama de fases  $\text{NH}_4\text{Cl}-(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$

11.11) O diagrama da Figura 11.17 mostra o equilíbrio entre fases para o sistema formado por  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{NaNO}_3$  e  $\text{H}_2\text{O}$  a  $25^\circ\text{C}$  e 1 atm. Em um laboratório, encontrou-se uma mistura sólida formada por 70 g de  $\text{KNO}_3$  e 30 g de  $\text{NaNO}_3$ . Deseja-se recuperar, a partir dessa mistura, a máxima quantidade possível de  $\text{KNO}_3$ . Para isso, adiciona-se água ao sistema, até dissolvê-lo completamente e, a seguir, evapora-se a água continuamente.

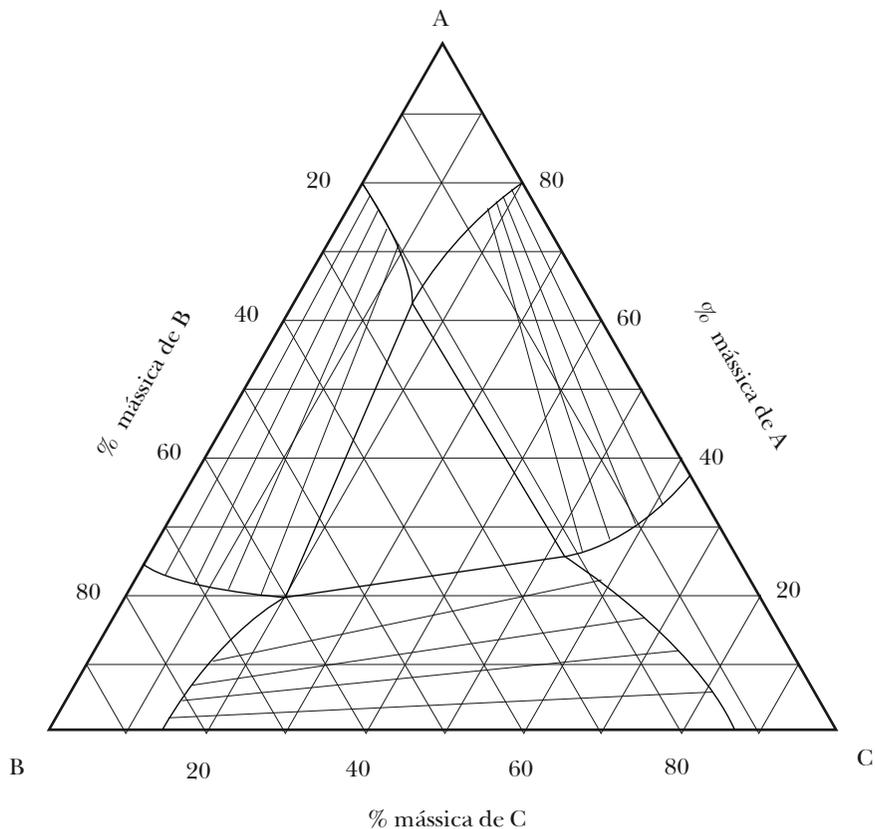
- Calcule a quantidade máxima de  $\text{KNO}_3$  puro que se pode obter por este processo.
- Qual a massa e a composição da solução restante, após a separação do  $\text{KNO}_3$ ?
- É possível obter  $\text{NaNO}_3$  puro a partir do sistema original? Por quê?



**Figura 11.17** – Diagrama de fases  $\text{KNO}_3\text{-NaNO}_3\text{-H}_2\text{O}$

**11.12)** Considere o diagrama da Figura 11.18, que representa o equilíbrio para o sistema de líquidos A-B-C, a  $20^\circ\text{C}$  e 1 atm, usando porcentagens mássicas.

- Colocam-se, em um recipiente fechado, 40 g de A, 24 g de B e 16 g de C. O sistema é deixado a  $20^\circ\text{C}$  até que o equilíbrio se estabeleça. Determine a variação do sistema nessas condições.
- Determine a composição das fases presentes no sistema do item a).
- Calcule a massa de cada uma dessas fases.



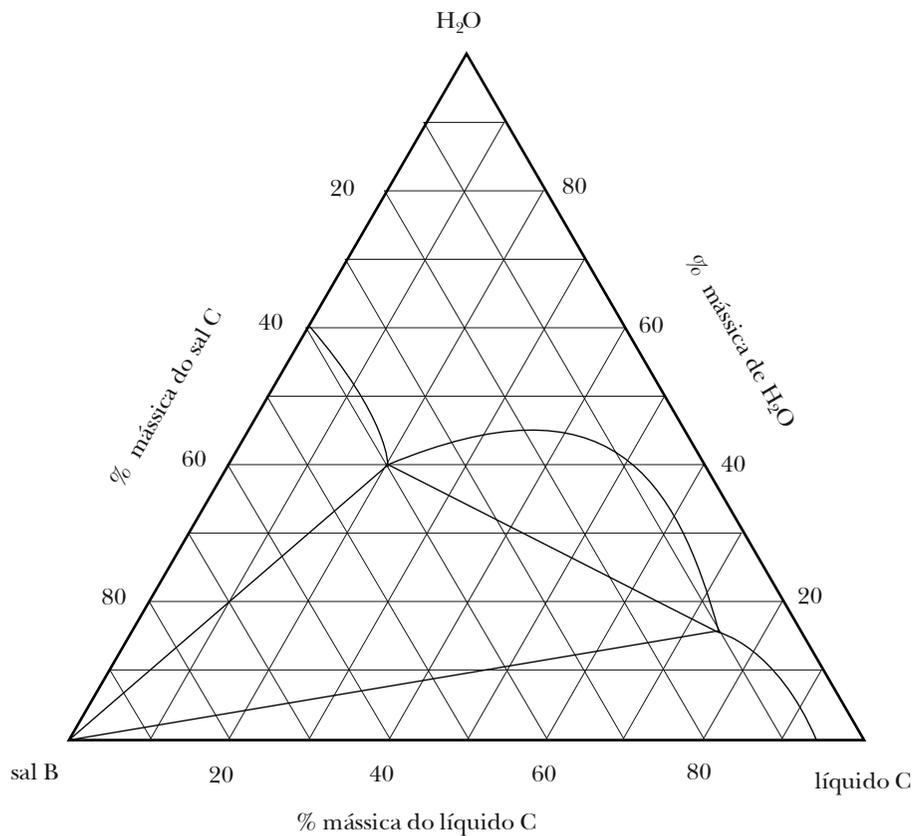
**Figura 11.18** – Diagrama de fases A-B-C

**11.13)** Ainda para o sistema de líquidos A-B-C a que se refere o problema 11.12, considere uma mistura formada por 10 g de A, 50 g de B e 40 g de C.

- Localize no diagrama o ponto que representa esse sistema e determine sua variação.
- Qual a composição das fases em equilíbrio?
- Determine a massa dessas fases.

**11.14)** Considere o sistema formado pelo líquido orgânico C, o sal B e água, cujo diagrama de equilíbrio entre fases, a 25 °C e 1 atm, é dado na Figura 11.19. Preparam-se 10 kg de uma mistura destes três componentes, com 20 % de H<sub>2</sub>O, 20 % do líquido orgânico C e 60 % do sal B, em massa.

- Qual é a variação do sistema neste ponto?
- Qual a massa das fases em equilíbrio para este ponto?
- Supondo que se retire toda a água deste sistema, quantas e quais fases apresentará o sistema? Em que proporção elas estarão presentes?



**Figura 11.19** – Diagrama de fases C-B-H<sub>2</sub>O

## RESPOSTAS

**11.1)** a) 60 % K, 7 % L, 33 % M e 25 % K, 53 % L e 22 % M;

b) 142,86 g e 57,14 g;

c) 85,72 g K, 10,0 g L, 47,14 g M e 14,29 g K, 30,28 g L e 12,57 g M

**11.2)** a) duas;

b) 75 % X, 16 % Y, 9 % Z e 6 % X, 77 % Y, 17 % Z;

c) 38,64 kg e 11,36 kg;

d) 15,22 kg

**11.3)** a) éter isopropílico e água são imiscíveis; ácido acético e água são completamente miscíveis;

b) 190,48 g;

c) 9,5 % ác. ac., 89,0 % éter, 1,5 % água e 22,0 % ác. ac., 4,0 % éter e 74,0 % água;

d) 2500 g;

- e) 469 g e 2031 g
- 11.4)** b) 65 % F, 7 % G, 28 % H e 5 % F, 82 % G e 13 % H;  
c) 85,29 g e 114,71 g;  
d) 218,3 g
- 11.5)** b) S e T;  
c) 29 % R, 54 % S, 17 % T e 12 % R, 8 % S e 80 % T; 84 g e 166 g;  
d) 50 g
- 11.6)** b) 32 % A, 10 % B, 58 % C e 15 % A, 75 % B, 10 % C; 12,28 g e 7,72 g;  
c) 3,9 g e 1,1 g
- 11.7)** a) duas; b) remover 45,52 g H<sub>2</sub>O
- 11.8)** a) dois: X-Y e X-Z;  
b) 17,48 g e 22,55 g;  
c) 25 g
- 11.9)** b) 43 % A, 19 % B, 38 % C e 10 % A, 10 % B e 80 % C e 60,5 g e 39,5 g
- 11.10)** a) 0,538 g/g H<sub>2</sub>O;  
b) 0,250 g/g sol. sat. B;  
c) NH<sub>4</sub>Cl sólido e solução saturada de NH<sub>4</sub>Cl em água; 1:12;  
d) NH<sub>4</sub>Cl sólido e solução saturada contendo 45 % H<sub>2</sub>O, 20 % NH<sub>4</sub>Cl e 35 % (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> na proporção 64:5;  
e) três; NH<sub>4</sub>Cl sólido, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e solução saturada de composição 40 % H<sub>2</sub>O, 40 % (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 20 % NH<sub>4</sub>Cl; 76,7 g, 22,98 g, 15,32 g
- 11.11)** a) 62,42 g;  
b) 72,5 g; 50 % H<sub>2</sub>O, 41 % NaNO<sub>3</sub>, 9 % KNO<sub>3</sub>;  
c) não
- 11.12)** a) invariante;  
b) 63 % A, 23 % B, 14 % C; 20 % A, 60 % B, 20 % C; 25 % A, 22 % B, 53 % C;  
c) 9,14 g, 54,42 g, 16,44 g
- 11.13.** a) monovariante;  
b) 14 % A, 70 % C, 16 % B e 5 % A, 15 % C e 80 % B;  
c) 54,1 g e 45,9 g
- 11.14.** a) invariante;  
b) 4,07 kg, 4,45 kg, 1,48 kg;  
c) duas: sal B sólido e solução líquida F; 2,8:1



Eletroquímica



### 12.1 – UM BREVE HISTÓRICO DA ELETROQUÍMICA

Toda a reação química é de natureza elétrica, pois implica sempre transferência ou redistribuição de elétrons de valência. Todavia, entende-se por Eletroquímica apenas o domínio daquelas transformações químicas que são acompanhadas de troca de trabalho elétrico com o meio externo e que se devem geralmente a uma interação entre íons e elétrons.

É óbvio que as transformações eletroquímicas envolvem aspectos termodinâmicos e cinéticos, mas o tratamento que se dá aqui se restringe, principalmente, à análise termodinâmica.

A palavra eletricidade (do grego *elektron* = âmbar) foi empregada pela primeira vez por Gilbert (1600) para designar o “eflúvio” que se dizia emanar de certos corpos, como o âmbar e o vidro, quando friccionados. Duas espécies de eletricidade foram distinguidas: a vítrea e a resinosa. Construíram-se máquinas de atrito (máquinas eletrostáticas) e com elas se carregavam condensadores (garrafas de Leiden). Franklin (1747) estabeleceu a convenção, ainda hoje em uso, segundo a qual a eletricidade vítrea é positiva (representando fluido elétrico em excesso), enquanto a eletricidade resinosa é negativa (representando carência de fluido elétrico).

Galvani (1786), da Universidade de Bolonha, observou que uma perna de rã recentemente preparada sofria contrações quando em sua proximidade operava uma máquina elétrica. Posteriormente, Galvani descobriu que o fenômeno podia ser produzido sem interferência da máquina elétrica, mas intercalando-se simplesmente um arco constituído de um fio de cobre, ou melhor, de dois metais de natureza diversa, entre o nervo e o músculo da perna de rã. Galvani, que era médico, acreditava tratar-se de *eletricidade animal* e que só tecidos de seres vivos podiam gerá-la.

Volta (1796), da Universidade de Pávia, contestou a interpretação de Galvani, mostrando que a eletricidade podia ser facilmente produzida por meio de uma *pilha*, ou seja, um empilhamento de lâminas de prata e zinco, intercaladas por tecido embebido em solução salina. Esse desempenhava, na pilha de Volta, o mesmo papel do fluido contido no tecido animal. Volta mostrou ainda que os metais podiam ser ordenados numa série eletromotriz, na qual cada metal adquiria a polaridade positiva quando em contato com o próximo da série. A pilha de Volta causou sensação mundial só comparável com a produzida quando Fermi (1942) construiu uma outra *pilha*, desta vez um empilhamento de tijolos de grafita entre os quais se inseriram massas de urânio.

Dispondo da pilha de Volta como fonte de corrente, realizaram-se rápidos progressos no campo da eletricidade. Já em 1800, Nicholson e Carlisle produziram a eletrólise da água e, a seguir, diversos sais foram eletrolisados, tendo Davy isolado o sódio e o potássio dos respectivos hidróxidos.

Em 1806, Grotthus propôs uma teoria que teve larga aceitação sobre o mecanismo da eletrólise. As substâncias seriam constituídas de dipolos  $\overset{+}{A}-\overset{-}{B}$ , que, em solução, se alinhavam sob a ação do campo elétrico aplicado. As extremidades positivas junto ao eletrodo negativo e as extremidades negativas junto ao eletrodo positivo eram neutralizadas, libertando o material correspondente, enquanto as extremidades residuais recuperavam seus parceiros à custa dos dipolos contíguos. O processo de permuta de parceiros propagava-se em todo o alinhamento, até reconstituir-se a situação anterior, e assim sucessivamente.

Em 1813, Faraday, então com apenas 22 anos de idade e simples aprendiz de encadernador, ingressou como auxiliar de Davy no laboratório da *Royal Institution*. Em 1833, Faraday estabeleceu as leis da eletrólise e criou a nomenclatura do fenômeno. Embora não explicasse a sua origem, Faraday admitia a existência de íons (do grego *íons* = o que vai) na solução.

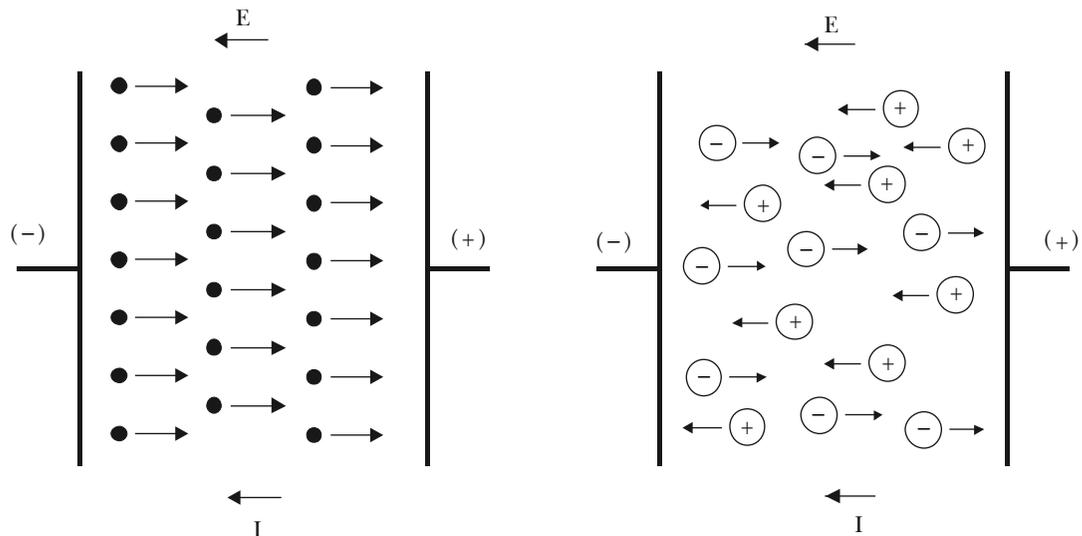
A teoria da dissociação eletrolítica foi proposta por Arrhenius, em 1883, e se tornou amplamente aceita depois que van't Hoff publicou, em 1887, o resultado de suas observações sobre as propriedades coligativas das soluções eletrolíticas. O sucesso da teoria se deve também aos trabalhos de Ostwald e Nernst.

No século XX, a teoria da atração interiônica de Debye e Hückel (1923) foi o marco mais importante da história da eletroquímica. Nas últimas décadas rápidos progressos foram feitos na cinética dos fenômenos eletroquímicos e no estudo fenômenos de sobrevoltagem, corrosão, revestimentos galvânicos etc.

## 12.2 – A CORRENTE ELÉTRICA

Um condutor é um sistema no interior do qual se encontram cargas elétricas “livres”. Aplicada uma diferença de potencial entre dois pontos do condutor, essas cargas se deslocam, constituindo uma corrente elétrica. Se as cargas não forem móveis, o campo aplicado terá como único efeito a polarização do material, que é então chamado de dielétrico.

Distinguem-se duas classes de condutores: eletrônicos e iônicos. Nos primeiros, as cargas livres são *elétrons*, tais como se encontram nos metais, ou, eventualmente, o seu equivalente positivo, as chamadas *lacunas* eletrônicas que ocorrem nos semicondutores. Nos condutores iônicos, as cargas livres são *íons* positivos e negativos cuja massa é milhares de vezes maior que a massa do elétron. São condutores iônicos as soluções eletrolíticas, os sais e óxidos fundidos e os gases ionizados.



**Figura 12.1** – Condutor eletrônico e condutor eletrolítico

A direção convencional da corrente é a do deslocamento das cargas positivas, que é a mesma direção do campo elétrico,  $\vec{E}$ , aplicado. Portanto, se a corrente for devido ao deslocamento de elétrons ou de íons negativos, a direção real destas partículas será oposta à direção convencional da corrente, mas o seu efeito é igual ao do transporte de igual número de cargas positivas na direção do campo (Figura 12.1).

A intensidade de uma corrente elétrica é a carga elétrica que flui, por unidade de tempo, através de uma seção do condutor. Se  $dQ$  representa a carga que passa durante o intervalo de tempo  $dt$ , pela seção, a intensidade,  $I$ , da corrente neste intervalo é definida por

$$I = \frac{dQ}{dt} \quad \text{ou} \quad dQ = Idt \quad (12.1)$$

onde  $I$  é dado em ampères, quando  $dQ$  é dado em coulombs e  $dt$  em segundos.

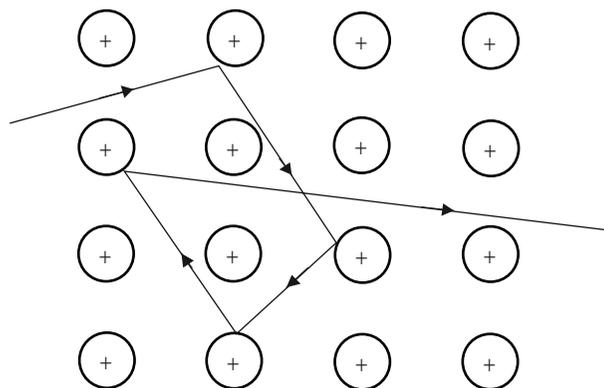
A carga transportada pela corrente, durante o intervalo de tempo,  $t$ , será

$$Q = \int_0^t Idt \quad (12.2)$$

No caso de uma corrente de intensidade constante, tem-se

$$Q = It \quad \text{ou} \quad I = \frac{Q}{t} \quad (12.3)$$

Considere-se o mecanismo da condução eletrônica. Um condutor metálico deve ser considerado como uma estrutura cristalina formada por um retículo ocupado por íons positivos entre os quais se movimentam elétrons “livres” (Figura 12.2). Assim, no cobre, cada íon  $\text{Cu}^+$  retém 28 dos 29 elétrons do metal, enquanto os elétrons de valência constituem um *gás eletrônico*. Esses elétrons possuem energia cinética de translação, como as moléculas de um gás, mas os seus movimentos estão condicionados pela ação do campo elétrico dos íons e pelas suas colisões elásticas com os mesmos íons.



**Figura 12.2** – Movimentos de um elétron no retículo cristalino de um metal

Como o movimento dos elétrons é desordenado, não resulta corrente líquida através de uma seção do condutor. Mas no caso de ser aplicado um campo elétrico, o movimento de translação dos elétrons se sobrepõe ao movimento caótico resultando um fluxo de elétrons na direção  $-\vec{E}$  do campo elétrico.

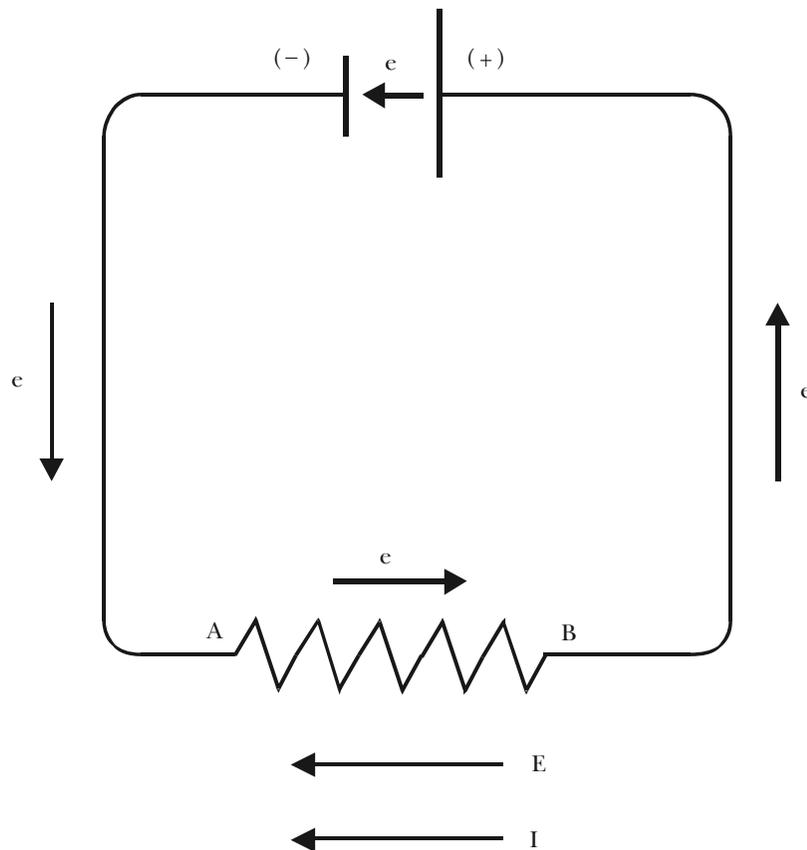
Os elétrons que constituem a corrente atingem uma velocidade média constante, no momento em que a ação aceleradora de um campo elétrico é neutralizada pela ação desaceleradora

das suas colisões com os íons do retículo. A situação de um elétron que se desloca sob a ação de um campo elétrico é semelhante à de uma esfera que cai, sob a ação do campo gravitacional, no seio de um fluido viscoso, no qual adquire um movimento uniforme com uma velocidade limite constante.

A intensidade,  $I$ , da corrente é a mesma em todas as seções do condutor, embora as áreas dessas seções sejam diferentes em pontos diferentes. Como os elétrons se deslocam com velocidade constante sob um dado campo elétrico, isso significa que a densidade da corrente elétrica

$$i = \frac{I}{A} \quad (12.4)$$

será tanto maior quanto menor for a área da seção considerada.



**Figura 12.3** – Gerador e condutor

Um gerador elétrico não é um gerador de cargas elétricas, mas sim a sede de uma força eletromotriz (f.e.m.) capaz de produzir um deslocamento de cargas (elétrons ou íons) já existentes num condutor. Um gerador atua como uma bomba que comprime o gás eletrônico no terminal negativo, aspirando-o no terminal positivo (Figura 12.3). A diferença de pressão gerada pela bomba pode ser comparada à diferença de potencial entre os terminais do gerador, a que se dá o nome de força eletromotriz. Como se vê, os elétrons circulam externamente do terminal negativo ao positivo e internamente deste ao negativo. Todavia, a direção convencional da corrente é justamente a oposta.

Ambas as direções seriam coincidentes se Franklin tivesse atribuído à eletricidade resinosa o sinal positivo, pois neste caso a carga dos elétrons teria recebido o sinal positivo.

O trabalho elétrico produzido pelo gerador, ao vencer a corrente de uma força contraeletromotriz gerada por um resistor, um motor elétrico, uma célula eletrolítica etc., é obtido:

- à custa da própria energia interna do gerador que, assim, se transforma de maneira permanente, tal como acontece com uma pilha ou bateria;
- à custa do trabalho mecânico recebido do meio externo, caso em que o gerador (dínamo) sofre apenas transformações cíclicas.

A resistência que um condutor oferece à passagem da corrente elétrica é definida como a razão entre a diferença de potencial nele aplicado e a intensidade da corrente produzida

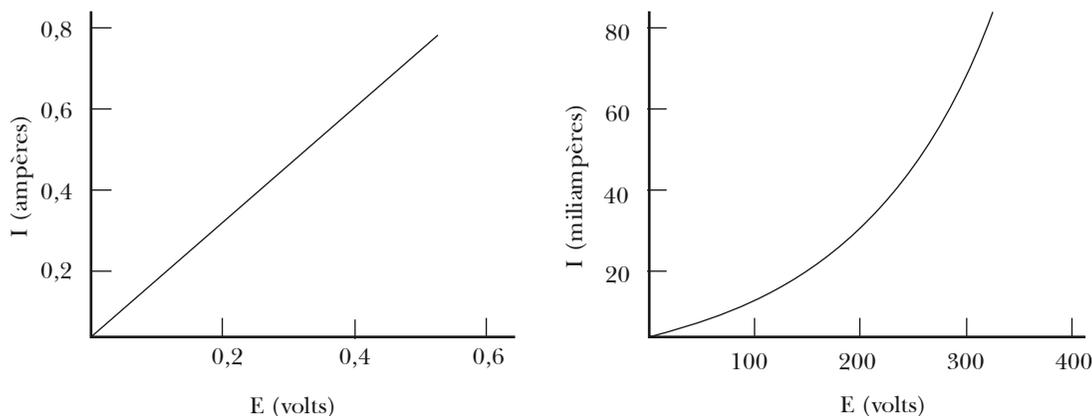
$$R = \frac{E}{I} \quad (12.5)$$

onde  $R$  é dado em ohms quando  $E$  é expresso em volts e  $I$  em ampères.

Quando  $R$  é independente da voltagem aplicada, a corrente  $I$  é proporcional à tensão  $E$ , dizendo-se que o condutor obedece à *Lei de Ohm* (Ohm, 1789-1854).

$$I = \frac{E}{R} \quad \text{ou} \quad E = IR \quad (12.6)$$

Distinguem-se, por isso, condutores lineares ou ôhmicos e condutores não-lineares ou não-ôhmicos (Figura 12.4).



**Figura 12.4** – Variação da corrente com a diferença de potencial num fio de cobre e numa válvula eletrônica

Para comparar as resistências de condutores de diferente natureza, comparam-se suas resistividades. Resistividade, ou resistência específica, é a resistência apresentada por um condutor de comprimento unitário que apresenta uma seção de área unitária. No sistema SI, a resistividade é expressa em ohm.m. O inverso da resistividade denomina-se condutividade, sendo essa expressa em siemens por metro ( $S.m^{-1}$ ). A Tabela 12.1 dá a condutividade de diversos condutores. Esses tomam o nome de isoladores ou dielétricos quando a condutividade é muito pequena.

A resistividade dos metais aumenta quando sobe a temperatura, enquanto a dos condutores eletrolíticos diminui. O primeiro efeito é devido ao fato da amplitude de vibração dos íons que

constituem o retículo metálico aumentar com a temperatura, dificultando o deslocamento dos elétrons que constituem a corrente. O segundo efeito se deve à diminuição da viscosidade do meio eletrolítico e conseqüente aumento da mobilidade dos íons. A resistividade dos metais tende a um valor nulo nas proximidades do zero absoluto. Este fenômeno, descoberto por Kamerling Onnes (1911) é denominado *supercondutividade*.

Se o gerador (Figura 12.3) possuir uma força eletromotriz,  $E$ , constante, a corrente,  $I$ , que percorre o circuito será constante, tendo-se para a f.e.m. do gerador

$$E = (R + r)I$$

onde  $R$  é a resistência do condutor externo e  $r$  é a resistência interna do gerador.

TABELA 12.1 – CONDUTIVIDADES A 25 °C

| Substância            | S.m <sup>-1</sup>      | Substância                           | S.m <sup>-1</sup>                    |
|-----------------------|------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|
| <i>metais</i>         |                        | <i>isoladores</i>                    |                                      |
| cobre                 | 5,81 x 10 <sup>7</sup> | vidro                                | 10 – 10 <sup>-14</sup>               |
| prata                 | 6,14 x 10 <sup>7</sup> | lucita                               | 10 <sup>-13</sup>                    |
| alumínio              | 3,54 x 10 <sup>7</sup> | mica                                 | 10 <sup>-1</sup> – 10 <sup>-15</sup> |
| ferro                 | 1,53 x 10 <sup>7</sup> | quartzo                              | 1,33 x 10 <sup>-18</sup>             |
| tungstênio            | 1,82 x 10 <sup>7</sup> | teflon                               | 10 <sup>-13</sup>                    |
| <i>ligas</i>          |                        | parafina                             | 3,37 x 10 <sup>-17</sup>             |
| manganina             | 2,27 x 10 <sup>6</sup> | <i>eletrólitos</i>                   |                                      |
| constantan            | 2,04 x 10 <sup>6</sup> | NaCl (fundido)                       | 3,3                                  |
| nicrômio              | 1,00 x 10 <sup>6</sup> | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (1 M) | 0,7634                               |
| <i>semicondutores</i> |                        | KCl (0,1 M)                          | 12,9                                 |
| carbono               | 2,8 x 10 <sup>4</sup>  | CH <sub>3</sub> COOH (0,1 M)         | 5,20 x 10 <sup>-2</sup>              |
| germânio              | 2,2 x 10 <sup>-2</sup> | H <sub>2</sub> O                     | 4,0 x 10 <sup>-6</sup>               |
| silício               | 1,6 x 10 <sup>-5</sup> |                                      |                                      |

Pela mesma razão, a parte da f.e.m.,  $E$ , do gerador aplicada ao segmento  $AB$  do condutor será

$$E_{AB} = R_{AB} I$$

onde  $E_{AB}$  se chama geralmente diferença de potencial entre  $A$  e  $B$ .

Um condutor cuja resistência é considerável em relação aos fios condutores comuns chama-se *resistor*, tal como  $AB$  na Figura 12.3. Um resistor de resistência variável chama-se *reostato*.

Manter uma corrente num condutor exige energia porque os elétrons acelerados pela força eletromotriz aplicada perdem energia cinética por efeito das colisões com os íons do retículo, os quais têm assim acrescida sua energia vibratória. Isso significa que o trabalho elétrico aplicado é convertido em energia interna do condutor cuja temperatura se eleva. Mas essa se estabiliza quando o calor irradiado é igual ao trabalho aplicado. Esta conversão de trabalho elétrico em calor é conhecida como *efeito Joule*.

O trabalho elétrico dissipado num condutor, no qual uma carga  $dQ$  se desloca sob uma diferença de potencial  $E$ , será dado por

$$dw' = EdQ \quad (12.7)$$

se  $E$  for constante, podemos escrever

$$w' = EQ = EIt = I^2R \quad (12.8)$$

porque para condutores que obedecem à Lei de Ohm

$$E = IR$$

Este trabalho é expresso em volt-coulombs ou joules. Por outro lado, a potência aplicada a um condutor,  $AB$ , para nele manter uma corrente  $I$ , é o trabalho dissipado por unidade de tempo, ou seja,

$$P = \frac{w'}{t} = EI = I^2R \quad (12.9)$$

sendo a potencia expressa em joules.s<sup>-1</sup> ou watts.

No Sistema Internacional de Unidades (SI), adotado oficialmente no Brasil, o *ampère*, unidade de corrente elétrica, é uma das chamadas unidades fundamentais.

O *ampère* foi definido na 9ª Conferência Geral de Pesos e Medidas (1948) como sendo *a corrente constante que, mantida em dois condutores retos e paralelos de comprimento infinito e seção desprezível, separados por 1 metro no vácuo, produz entre esses condutores uma força de  $2 \times 10^{-7}$  newton por metro de comprimento.*

Outras grandezas elétricas com as respectivas unidades SI são apresentadas no Apêndice.

### 12.3 – CÉLULA ELETROLÍTICA E CÉLULA GALVÂNICA

Eletrólise é uma reação de decomposição de certas substâncias por efeito de uma corrente elétrica. Tal reação se processa a temperatura e pressão constantes, num reator denominado célula eletrolítica, e o sistema a considerar é constituído do eletrólito (dissolvido ou fundido) e dos eletrodos nele imersos.

A eletrólise é uma reação forçada, pois só se realiza mediante o consumo de trabalho elétrico (trabalho útil). Ela é acompanhada de um aumento da energia de Gibbs, igual ao trabalho útil recebido. Como esse, por convenção é uma quantidade positiva em relação ao sistema, tem-se, por unidade de reação eletrolítica,

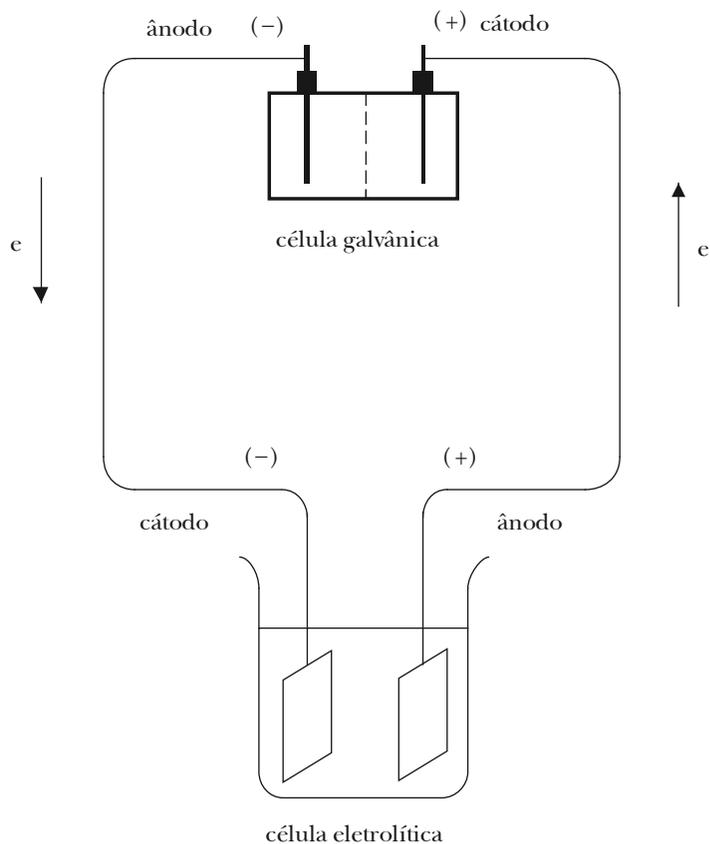
$$\Delta G_{T,p} = w'_r = EQ \quad (12.10)$$

Nessa equação,  $E$  é a força eletromotriz de oposição gerada pela própria célula eletrolítica no momento em que tem início a eletrólise. Portanto, a f.e.m. aplicada,  $\hat{E}$ , deve ser superior a  $E$ , para que a eletrólise se desenvolva e será  $\hat{E} = E + dE$  quando o processo for reversível. Seguindo a convenção termodinâmica adotada, a carga  $Q$  será positiva quando entregue ao sistema (célula eletrolítica) e negativa quando transferida do sistema para o meio externo (célula galvânica).

É claro que os produtos da eletrólise possuem energia de Gibbs superior à do eletrólito que lhes deu origem e podem recombinar-se espontaneamente devolvendo a energia de Gibbs recebida. Assim, a eletrólise de uma solução concentrada de HCl, com eletrodos de platina, produz H<sub>2</sub> (g) e Cl<sub>2</sub> (g). Mas estes gases podem alimentar um reator de características especiais, chamado pilha ou *célula galvânica*, em que se forma HCl em solução, com produção de um trabalho elétrico igual ao consumido pela célula eletrolítica, se ambos os processos forem conduzidos reversivelmente. A energia de Gibbs devolvida será então

$$\Delta G_{T,p} = EQ \quad (12.11)$$

Em conclusão, célula eletrolítica e célula galvânica são reatores eletroquímicos nos quais se processam reações em que  $\Delta G > 0$ , no primeiro caso, e  $\Delta G < 0$  no segundo caso (Figura 12.5).



**Figura 12.5** – Célula galvânica e célula eletrolítica

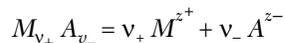
Em qualquer dos reatores, se dá o nome de cátodo ao eletrodo que *recebe* elétrons do circuito externo, enquanto o ânodo é o eletrodo que entrega elétrons ao circuito externo. Em qualquer dos reatores, a reação que se processa no cátodo consome elétrons (redução catódica), enquanto a que se processa no anodo *liberta* elétrons (oxidação anódica).

## 12.4 – AS LEIS DA ELETRÓLISE

A eletrólise é uma reação química entre os íons do eletrólito e a eletricidade fornecida pelo gerador. Essa reação se processa exclusivamente na interface eletrodo – eletrólito, dela podendo participar também o material do ânodo, caso este não seja quimicamente inerte em relação ao eletrólito. Os produtos da eletrólise que se libertam no cátodo (eletrodo negativo) são o hidrogênio e os elementos metálicos, enquanto os que se libertam no ânodo (eletrodo positivo) são o oxigênio e os halogênios.

Em 1833, Faraday estabeleceu a relação entre a quantidade de eletricidade transportada durante a eletrólise e as massas dos produtos da eletrólise. O resultado pode ser expresso pela Lei de Faraday, assim enunciada: *o número de mols de produtos formados pela passagem de uma corrente elétrica em uma célula eletrolítica é estequiometricamente equivalente ao número de mols de elétrons fornecidos.*

Seja um eletrólito  $M_{v_+} A_{v_-}$  que se dissocia formando

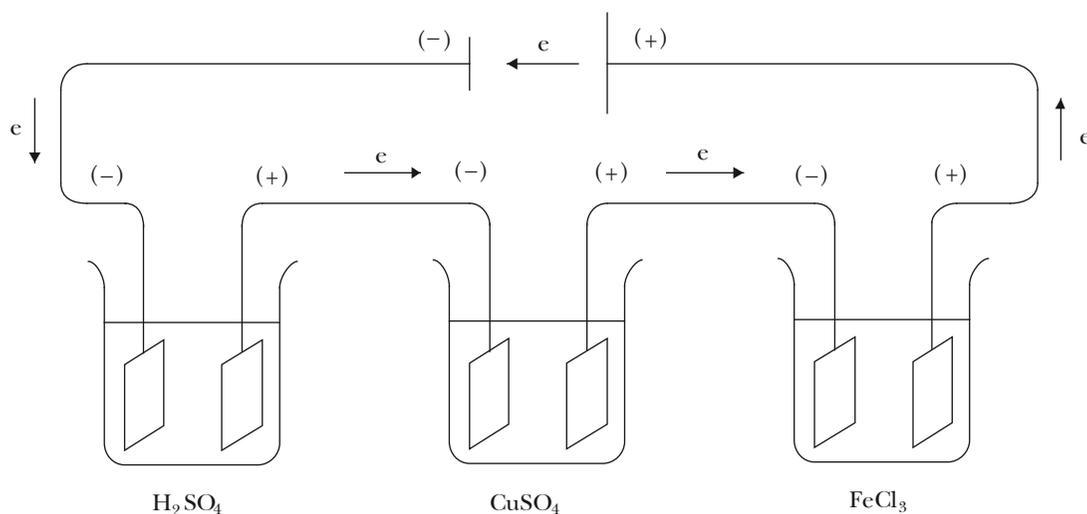


Para calcular a massa de produto que será formado no cátodo de uma solução eletrolítica pela passagem de uma corrente  $I$  durante um tempo  $t$ , correspondendo a uma quantidade de eletricidade  $Q = It$ , deve-se considerar que  $z_+$  elétrons são necessários para neutralizar um mol de  $M^{z_+}$ . Chamando de  $\bar{M}$  a massa molar de  $M^{z_+}$ , a massa deste produto formado na eletrólise é dada por<sup>9</sup>

$$M = \frac{\bar{M}It}{z_+ F} \quad (12.12)$$

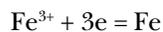
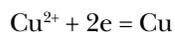
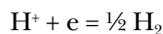
Raciocínio análogo pode ser aplicado aos produtos formados no ânodo.

Considerem-se três células eletrolíticas, ligadas em série, contendo respectivamente soluções de  $H_2SO_4$ ,  $CuSO_4$  e  $FeCl_3$  com eletrodos de platina (Figura 12.6).



**Figura 12.6** – Verificação da Lei de Faraday

A mesma corrente percorre as três células e, num dado tempo, a mesma quantidade de eletricidade passa por elas. No cátodo, as reações correspondentes à liberação de  $H_2$ , deposição de  $Cu$  e deposição de  $Fe$  são:



<sup>9</sup>No estudo da Eletroquímica, os valores  $z_+$  e  $z_-$  representativos da carga do cátion e do ânion, respectivamente, serão sempre utilizados em valor absoluto sem consideração do sinal. O sentido de deslocamento das cargas será obtido pela observação do sistema.

De acordo com a Lei de Faraday, será necessário 1 mol de elétrons para liberar 0,5 mol de hidrogênio; 2 mols de elétrons para depositar 1 mol de Cu e 3 mols de elétrons para depositar 1 mol de Fe. Nessas condições, as massas de hidrogênio, cobre e ferro formadas no cátodo das células guardam entre si a proporção

$$M_{\text{hidrogênio}} : M_{\text{cobre}} : M_{\text{ferro}} = \frac{1,008}{1} : \frac{63,55}{2} : \frac{55,85}{3}$$

De modo análogo, as massas de oxigênio e cloro libertadas no ânodo das três células guardam a proporção

$$M_{\text{oxigênio}} : M_{\text{oxigênio}} : M_{\text{cloro}} = \frac{16,000}{2} : \frac{16,000}{2} : 35,45$$

## 12.5 – O FARADAY

A Lei de Faraday mostra que a eletrólise deve ser considerada como uma reação química entre os íons e a eletricidade fornecida pelo gerador. Convencionou-se chamar a quantidade de eletricidade correspondente a um mol de elétrons de *faraday* ( $F$ ). Em outras palavras, o faraday corresponde à carga de um mol de elétrons.

$$F = \bar{N}e \quad (12.13)$$

O faraday é uma constante universal, dada pelo produto de duas outras constantes universais. Sua dimensão é coulombs.mol<sup>-1</sup>.

Medidas realizadas pelo *National Bureau of Standards* (1960), utilizando a eletrólise de um sal de prata e tomando para massa atômica da prata o valor 107,873 deram para o faraday o valor de

$$F = 96490 \pm 2,4 \text{ C.mol}^{-1}$$

Mas o faraday pode ser determinado também mediante a equação (12.13), pois o número de Avogadro e a carga elementar foram determinados independentemente do fenômeno da eletrólise. Os valores mais exatos destas duas constantes universais são

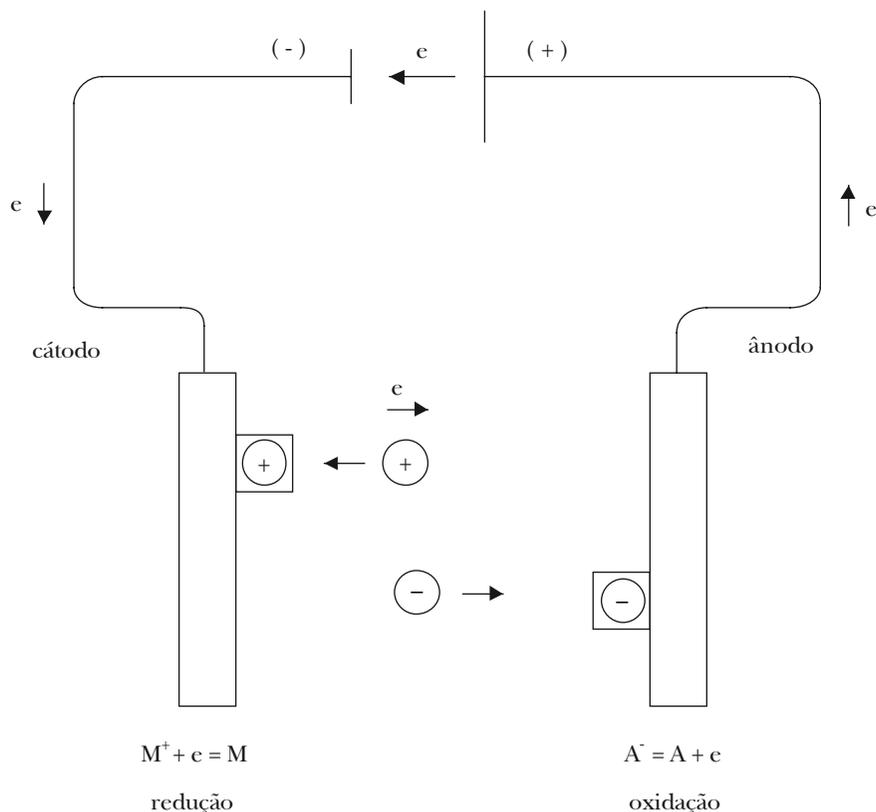
$$\bar{N} = 6,02252 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1} \quad e = 1,60210 \times 10^{-19} \text{ C}$$

o que dá para o faraday

$$F = 96487 \text{ C.mol}^{-1} \quad (12.14)$$

## 12.6 – MECANISMO DA ELETRÓLISE

Considere-se o circuito representado na Figura 12.7 no qual se distinguem o condutor metálico (ou eletrônico) e o condutor eletrolítico (ou iônico). Na interface, entre os dois condutores (eletrodo-solução), a corrente eletrônica oriunda do gerador se converte em corrente iônica.



**Figura 12.7** – Mecanismo da eletrólise

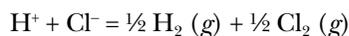
No condutor eletrolítico, processa-se, sob a ação do campo, um duplo fluxo de íons em direções opostas, deixando como consequência cátions “livres” no cátodo e ânions “livres” no ânodo. Esta acumulação de íons “livres” junto aos eletrodos determina uma diferença de potencial na interface eletrodo-solução. A eletrólise inicia-se quando a tensão aplicada atinge o valor crítico necessário à descarga dos íons. A reação de descarga dos íons junto aos eletrodos é uma reação *redox*. Tome-se como exemplo a eletrólise de uma solução de HCl. No cátodo, concentram-se elétrons provenientes do gerador e aí se processa uma reação de *redução* dos cátions  $H^+$  na qual elétrons são *consumidos*:



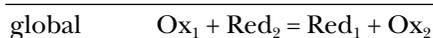
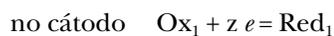
No ânodo, a carga positiva significa carência de elétrons e aí se processa uma reação de *oxidação* de ânions  $Cl^-$  na qual elétrons são *liberados* e devolvidos ao gerador:



A reação eletrolítica global será



Generalizando, qualquer reação eletrolítica obedece a um mecanismo redox:



Portanto, a redução consome elétrons no cátodo enquanto a oxidação liberta elétrons no ânodo: *tudo se passa como se elétrons fossem transferidos do cátodo ao ânodo no interior da solução e do ânodo para o cátodo no circuito exterior.*

Cada vez que um faraday de eletricidade é fornecido à solução eletrolítica,  $\bar{N}$  cargas positivas são neutralizadas no cátodo e  $\bar{N}$  cargas negativas são neutralizadas no ânodo. Esse é o efeito produzido pelo transporte de um faraday ( $F = \bar{N}e$ ) no interior da solução, sendo esse transporte compartilhado pelos cátions e pelos ânions numa proporção que depende de suas mobilidades relativas, como será mostrado adiante.

TABELA 12.2 – REAÇÕES ELETROLÍTICAS EM SOLUÇÃO AQUOSA

| Cátodo                  | Reação catódica                       | Eletrólito        | Reação anódica  | Ânodo                                       |
|-------------------------|---------------------------------------|-------------------|---|---|
| Pt                      | $H^+ + e = \frac{1}{2} H_2$           | $H_2SO_4$         | $OH^- = \frac{1}{4} O_2 + \frac{1}{2} H_2O + e$         | Pt  |
| Pt                      | $H^+ + e = \frac{1}{2} H_2$           | HCl (diluído)     | $OH^- = \frac{1}{4} O_2 + \frac{1}{2} H_2O + e$         | Pt  |
| Pt                      | $H^+ + e = \frac{1}{2} H_2$           | HCl (concentrado) | $Cl^- = \frac{1}{2} Cl_2 + e$                           | Pt  |
| Pt                      | $Cu^{2+} + 2e = Cu$                   | $CuSO_4$          | $2OH^- = \frac{1}{2} O_2 + H_2O + 2e$                   | Pt  |
| Pt                      | $Ag^+ + e = Ag$                       | $AgNO_3$          | $OH^- = \frac{1}{4} O_2 + \frac{1}{2} H_2O + e$         | Pt  |
| Ag                      | $Ag^+ + e = Ag$                       | $AgNO_3$          | $Ag = Ag^+ + e$   | Ag  |
| Pb<br>PbSO <sub>4</sub> | $PbSO_4 + 2e =$<br>$= Pb + SO_4^{2-}$ | $H_2SO_4$         | $PbSO_4 + 2H_2O =$<br>$= PbO_2 + 4H^+ + SO_4^{2-} + 2e$ | Pb<br>PbSO <sub>4</sub><br>PbO <sub>2</sub> |

O potencial de descarga de uma espécie iônica depende da natureza dos íons e de sua concentração. Acontece que, além dos íons do eletrólito, estão presentes, numa solução aquosa, também os íons  $H^+$  e  $OH^-$  provenientes da fraca dissociação da água. Essa é a razão pela qual, na eletrólise de uma solução de NaCl, se descarrega o cátion  $H^+$  com produção de hidrogênio e não o cátion  $Na^+$ . Igualmente, numa solução diluída de HCl, descarrega-se o ânion  $OH^-$  com produção de oxigênio e não o íon  $Cl^-$ , mas, numa solução concentrada é o cloro que se desprende no ânodo. Na Tabela 12.2, são descritas algumas reações eletrolíticas, sendo a última que se processa durante a carga de uma bateria de chumbo.

## 12.7 – COULÔMETRO

A quantidade de eletricidade que flui por uma seção de um condutor, percorrido por uma corrente contínua de intensidade constante  $I$ , durante um tempo  $t$ , é  $Q = It$ , bastando, portanto, medir a intensidade da corrente mediante um amperímetro intercalado em série e o tempo. O mesmo procedimento não é válido quando a corrente é afetada de variações, caso em que a quantidade de eletricidade é dada pela integral (12.2).

$$Q = \int_0^t I dt$$

Contudo, esta integração pode ser realizada por meio de um coulômetro. Este instrumento, conhecido também como voltâmetro, é uma célula eletrolítica especialmente construída para medir quantidades de eletricidade em função da massa de um produto da eletrólise. O coulômetro se baseia na Lei de Faraday, cuja expressão matemática (12.12) dá para a carga transportada

$$It = \frac{z_+ F}{M} M \quad (12.15)$$

Um coulômetro deve obedecer a certas condições para que as medidas sejam exatas:

- uma única reação eletrolítica deve se processar, independentemente da densidade de corrente;
- os produtos da reação não devem sofrer alterações por ação do oxigênio atmosférico, ou por difusão do católito para o anólito ou vice-versa;
- a determinação analítica do produto deve ser rigorosa.

Um dos coulômetros mais exatos é o de prata (Figura 12.8). O cátodo é um cadinho de platina contendo uma solução de  $\text{AgNO}_3$  e o ânodo é um bastão de prata suspenso na mesma solução. O ânodo se encontra no interior de um recipiente de cerâmica porosa que recolhe qualquer partícula sólida de prata que possa se desprender, evitando que a mesma caia no interior do cadinho de platina. Esse é pesado antes e depois da eletrólise, de modo a obter-se a massa de prata depositada. Durante a eletrólise, a massa de prata que precipita no cátodo é igual a que se dissolve no ânodo.



Para medidas menos rigorosas, pode-se usar um coulômetro de cobre. Cátodo e ânodo são lâminas de cobre imersas numa solução de  $\text{CuSO}_4$  contendo ácido sulfúrico e álcool. O álcool inibe a oxidação do cobre recém-precipitado. As reações catódica e anódica são



No coulômetro de *gás*, dá-se a eletrólise de uma solução aquosa, ácida ou alcalina, com formação de hidrogênio e oxigênio na proporção de 2:1 em volume. O volume total dos gases, medido sob determinada condição de  $T$  e  $P$ , permite calcular a quantidade de eletricidade.

O coulômetro de *iodo* (Figura 12.8) consiste em compartimentos catódico e anódico separados, mas interligados por um tubo estreito em forma de  $V$  e os eletrodos,  $C$  e  $A$ , são de folha de Pt-Ir inatacável pelo iodo. Os compartimentos são cheios com uma solução de KI a 10 %, até um pouco acima do tubo em  $V$ . Depois, lentamente, por intermédio das alongas  $D$  e  $D'$ , o cátodo  $C$  é coberto com uma solução de iodo em solução de KI e o ânodo  $A$  é coberto com uma solução saturada de KI.

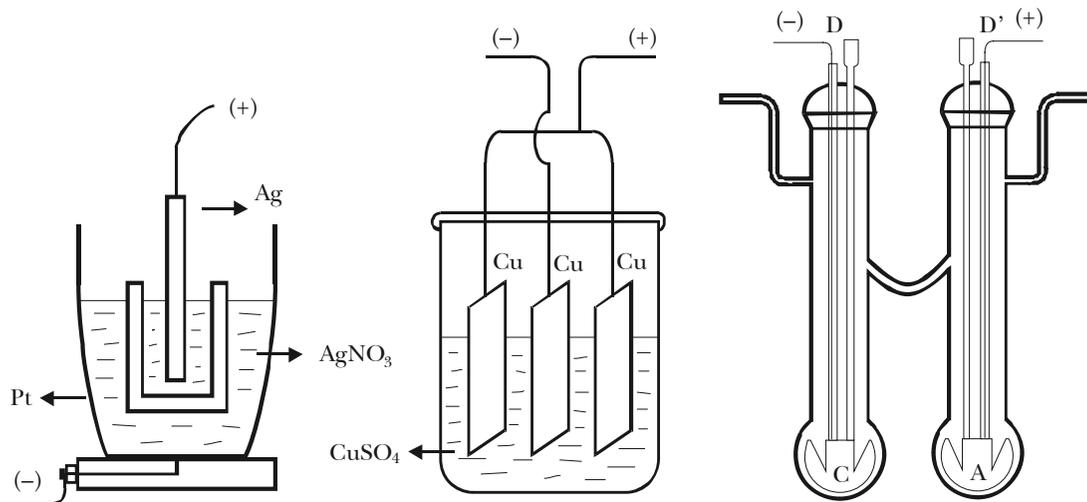


Figura 12.8 – Coulômetros de prata, de cobre e de iodo

As reações catódicas e anódica são as seguintes:



Concluída a eletrólise, extraem-se amostras do cátodo e do ânodo por meio das alongas  $D$  e  $D'$ , titulando-as a seguir com solução padronizada de ácido arsenioso.

## 12.8 – MOBILIDADE IÔNICA E NÚMERO DE TRANSPORTE

No fenômeno da eletrólise, duas manifestações devem ser distinguidas:

- a neutralização dos íons “livres” junto aos eletrodos, ou seja, a reação eletrolítica;
- a migração dos cátions e dos ânions em sentidos opostos, no seio da solução.

Quando um faraday atravessa um plano normal ao fluxo da corrente,  $\bar{N}$  cargas positivas são neutralizadas no cátodo e  $\bar{N}$  cargas negativas são neutralizadas no ânodo. No entanto, a variação de concentração do eletrólito, nas zonas catódica e anódica, por efeito da eletrólise, não é a mesma, e Hittorf (1853) mostrou que o fato se deve a que as duas espécies iônicas, cátion e ânion, não participam igualmente do transporte da corrente.

Seja  $I$  a corrente que flui por uma seção da solução eletrolítica. Essa corrente é igual à soma da corrente positiva  $I_+$ , transportada pelos cátions no sentido convencional, e da corrente negativa  $I_-$ , transportada pelos ânions no sentido oposto:

$$I = I_+ + I_-$$

O número de transporte (ou de transferência) de uma espécie iônica, num dado eletrólito, é a fração da corrente total transportada pelos íons correspondentes. Tem-se então, como número de transporte do cátion e do ânion de um eletrólito, respectivamente:

$$t_+ = \frac{I_+}{I} \quad t_- = \frac{I_-}{I} \quad (12.16)$$

e como consequência

$$\frac{t_+}{t_-} = \frac{I_+}{I_-} \quad t_+ + t_- = 1 \quad (12.17)$$

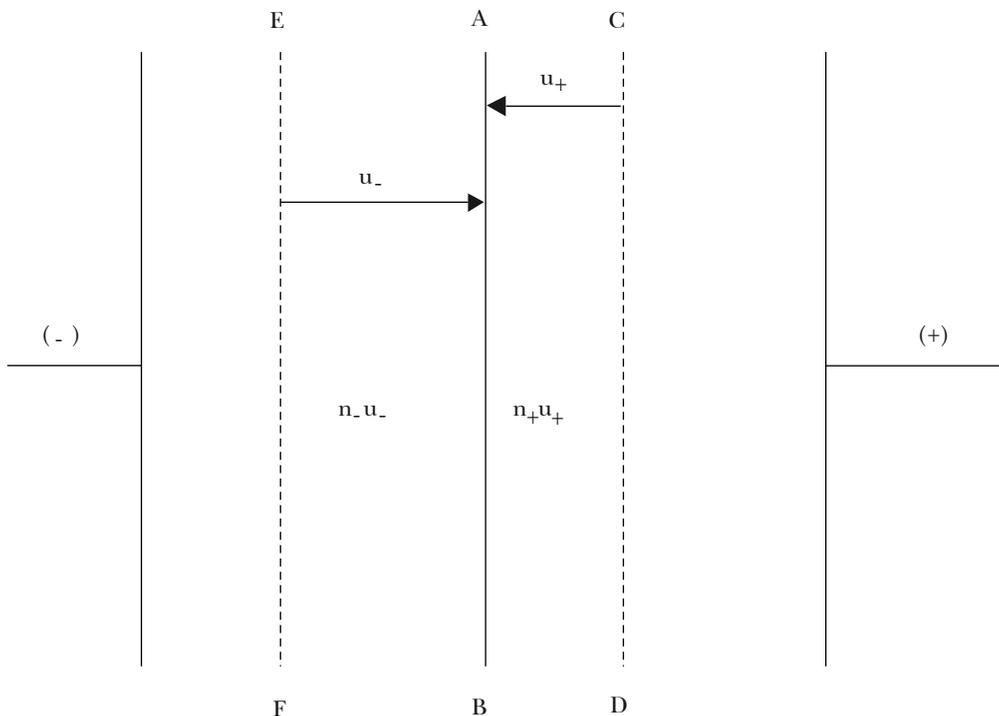
Esta diferente contribuição das espécies iônicas ao transporte da corrente não pode ser atribuída à diferença de cargas dos íons, porque, se por exemplo, os cátions possuem carga dupla do ânion (como no  $MgCl_2$ ), o número dos ânions na solução será o dobro do número de cátions.

A explicação deve ser encontrada na diferente velocidade de deslocamento dos íons, sob a ação de um campo elétrico, pois nas mesmas condições, quanto menor o raio (ou volume) do íon, entendido este como o raio do íon hidratado, tanto menor a resistência viscosa oferecida pelo solvente e tanto maior a sua velocidade.

A relação entre número de transporte e velocidade iônica é estabelecida a seguir. Antes porem se deve esclarecer que, para comparar velocidades iônicas comparam-se as suas mobilidades. A mobilidade de um íon é definida como a sua velocidade sob um gradiente de potencial unitário (1 volt.m<sup>-1</sup> no SI),

$$u_+ = \frac{s_+}{E/l} \quad u_- = \frac{s_-}{E/l} \quad (12.18)$$

sendo  $s_+$  e  $s_-$  as velocidades de deslocamento do cátion e do ânion sob um gradiente de potencial igual a  $E/l$ .



**Figura 12.9** – Mobilidade e número de transporte

Considere-se uma solução eletrolítica de um eletrólito forte, completamente dissociado, de concentração  $c$ , contida entre eletrodos de área  $A$ , separados por uma distância  $l$ , entre os quais se aplica uma diferença de potencial  $E$  (Figura 12.9). Seja um eletrólito que se dissocia de acordo com



O raciocínio a seguir se aplica igualmente aos cátions e aos ânions, razão pela qual vamos considerar, inicialmente, apenas os cátions.

O número de cátions que passa através de um plano  $P$ , de área  $A$ , normal à direção da corrente, num intervalo de tempo  $\Delta t$ , corresponde ao número de cátions que se encontram a uma distância  $s_+ \Delta t$ , ou seja, o número de cátions existentes no volume  $s_+ \Delta t A$ . Sendo a concentração de cátions igual a  $v_+ c \bar{N}$ , o número total de cátions no volume  $s_+ \Delta t A$  será  $s_+ \Delta t A v_+ c \bar{N}$ . O fluxo de cátions através do plano  $P$ , isto é, o número de cátions que atravessa o plano  $P$  por unidade de área e por unidade de tempo é igual a

$$J_{\text{cátions}} = \frac{s_+ \Delta t A v_+ c \bar{N}}{A \Delta t} = s_+ v_+ c \bar{N} \quad (12.19)$$

A carga transportada por cada cátion é igual a  $z_+ e$ , portanto, o fluxo de carga será

$$J_{\text{carga+}} = s_+ v_+ z_+ e \bar{N} = z_+ s_+ v_+ c F$$

Lembrando que  $s_+ = u_+ (E/l)$  (equação 12.18),

$$J_{\text{carga+}} = z_+ u_+ v_+ c F (E/l)$$

A corrente  $I_+$ , através do plano  $P$ , é igual ao fluxo de carga multiplicado pela área, resultando

$$I_+ = z_+ \mu_+ v_+ c F (E/l) A \quad (12.20)$$

Da mesma forma, podemos escrever para os ânions

$$I_- = z_- \mu_- v_- c F (E/l) A \quad (12.21)$$

A corrente total será a soma das duas correntes,  $I = I_+ + I_-$ , e lembrando que a eletroneutralidade da solução exige que  $v_+ z_+ = v_- z_-$ , resulta

$$I = z_+ v_+ c F (E/l) A (u_+ + u_-) \quad (12.22)$$

Voltando agora à definição de número de transporte, obtém-se das equações (12.20), (12.21) e (12.22)

$$t_+ = \frac{u_+}{u_+ + u_-} \quad t_- = \frac{u_-}{u_+ + u_-} \quad (12.23)$$

$$\frac{t_+}{t_-} = \frac{u_+}{u_-} \quad (12.24)$$

Os números de transporte dos íons constituintes de um eletrólito são proporcionais às respectivas mobilidades. Todavia, o número de transporte de um íon não depende apenas de sua própria mobilidade, mas também da mobilidade do co-íon, como é mostrado na equação (12.23).

## 12.9 – A LEI DE FARADAY E O NÚMERO DE TRANSPORTE

À primeira vista, parece surpreendente que uma quantidade igual de cargas sejam neutralizadas nos eletrodos, como exige a Lei de Faraday, não obstante a diferente participação de cátions e ânions no transporte da corrente. A contradição é apenas aparente, como será mostrado a seguir, com o auxílio do diagrama da Figura 12.10, onde se representa uma célula eletrolítica dividida em três compartimentos: a zona catódica (ou católito), a zona média e a zona anódica (ou anólito).

Vamos considerar um eletrólito para o qual  $v_+ z_+ = v_- z_- = 5$  de tal forma que a passagem de uma certa quantidade de eletricidade resulte na neutralização de cinco cargas (+) no cátodo e cinco cargas (-) no ânodo.

No diagrama da Figura 12.10, a situação I corresponde à perfeita uniformidade de concentração nas três zonas, antes da eletrólise.

A situação II seria o resultado obtido após a neutralização de cinco cargas (+) no cátodo e cinco cargas (-) no ânodo, quando apenas os cátions se deslocassem, permanecendo imóveis os ânions, tal como acontece com certos eletrólitos fundidos. Nessa hipótese, o número de transporte do cátion seria  $t_+ = 1$ , enquanto o do ânion seria  $t_- = 0$ .

Vê-se que o mesmo número de cargas se libertam e se descarregam na zona anódica e na zona catódica, embora o transporte da corrente tenha sido realizado unicamente pelos cátions. O esquema mostra que foram neutralizadas cinco cargas (+) no cátodo e cinco cargas (-) no ânodo, ainda que a subtração das cargas (+) recaia toda sobre a zona anódica, permanecendo inalterada a concentração da zona catódica.

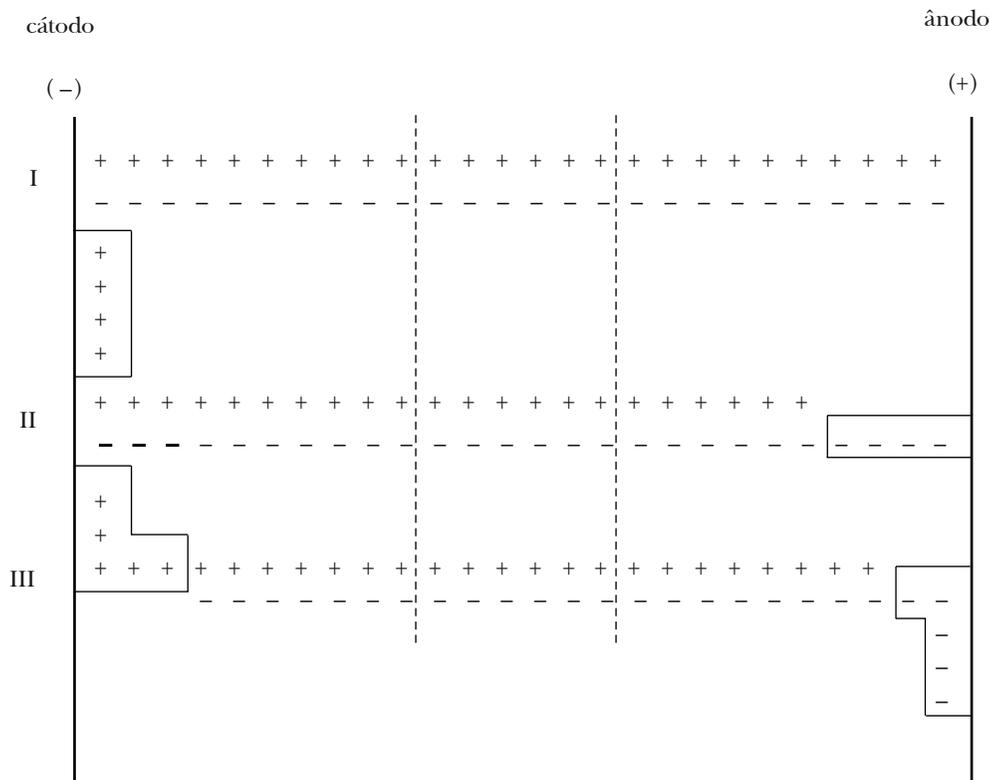


Figura 12.10 – A Lei de Faraday e o número de transporte

A situação III corresponde ao resultado obtido no caso em que as mobilidades do cátion e do ânion estejam entre si na proporção de 2:3, de modo que os respectivos números de transporte sejam  $2/5$  e  $3/5$ :

$$\frac{u_+}{u_-} = \frac{2}{3} \quad t_+ = \frac{2}{2+3} = \frac{2}{5} \quad t_- = \frac{3}{2+3} = \frac{3}{5}$$

Vê-se, mais uma vez, que o mesmo número de cargas se liberta e se descarrega nas duas regiões, apesar da diferente participação das duas espécies iônicas no transporte da corrente.

O transporte de um faraday através da solução resulta na neutralização de  $\bar{N}$  cargas positivas no cátodo e  $\bar{N}$  cargas negativas no ânodo. A subtração destas cargas recai sobre ambas as zonas, de tal forma que a *perda de cargas numa zona é proporcional à mobilidade, ou ao número de ions que migra desta região*.

Voltando à situação configurada em III,  $3/5$  das cargas são subtraídas da zona catódica e  $2/5$  delas da zona anódica, frações essas que estão entre si como  $t_+ : t_-$  ou como  $u_+ : u_-$ . Em resumo, tem-se a relação:

$$\frac{\text{perda de cargas na zona catódica}}{\text{perda de cargas na zona anódica}} = \frac{u_-}{u_+} = \frac{t_-}{t_+} \quad (12.25)$$

$$\frac{\text{perda de cargas na zona catódica}}{\text{perda total de cargas}} = \frac{u_-}{u_+ + u_-} = \frac{t_-}{t_+ + t_-} \quad (12.26)$$

$$\frac{\text{perda de cargas na zona anódica}}{\text{perda total de cargas}} = \frac{u_+}{u_+ + u_-} = \frac{t_+}{t_+ + t_-} \quad (12.27)$$

Note-se que as perdas de cargas nas duas zonas seriam idênticas só no caso em que as mobilidades, ou os números de transporte das duas espécies iônicas, fossem os mesmos.

## 12.10 – DETERMINAÇÃO DO NÚMERO DE TRANSPORTE

Existem três métodos para a determinação experimental do número de transporte:

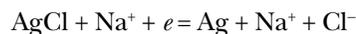
- o método de Hittorf, baseado na observação das variações de concentração nas zonas anódica e catódica;
- o método da fronteira móvel;
- o método baseado na medida da f.e.m. das células de concentração.

Apenas os dois primeiros serão tratados aqui. No método de Hittorf, utiliza-se uma célula eletrolítica, *A*, um coulômetro de prata, *C*, um microamperímetro, *M*, um reostato, *R*, e uma bateria *B*, ligados em série (Figura 12.11 *a*). O reostato permite regular a corrente a uma intensidade de 0,01 a 0,02 A e o coulômetro dá o número de faradays que passa através da solução em função da prata depositada no decurso da experiência. A célula, dividida em três compartimentos, é cheia com a solução eletrolítica a ser investigada, procedendo-se à eletrólise durante o tempo suficiente para produzir uma variação apreciável de concentração em torno dos eletrodos. Concluída a experiência, o conteúdo de um ou de ambos os compartimentos eletródicos é esgotado, pesado e analisado. O conteúdo do compartimento central pode ser ignorado se a concentração for conhecida, mas deve ser analisado se este não for o caso.

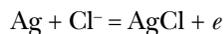
É claro que basta determinar o número de transporte,  $t_+$ , do cátion para se ter o do ânion, pois  $t_- = 1 - t_+$ .

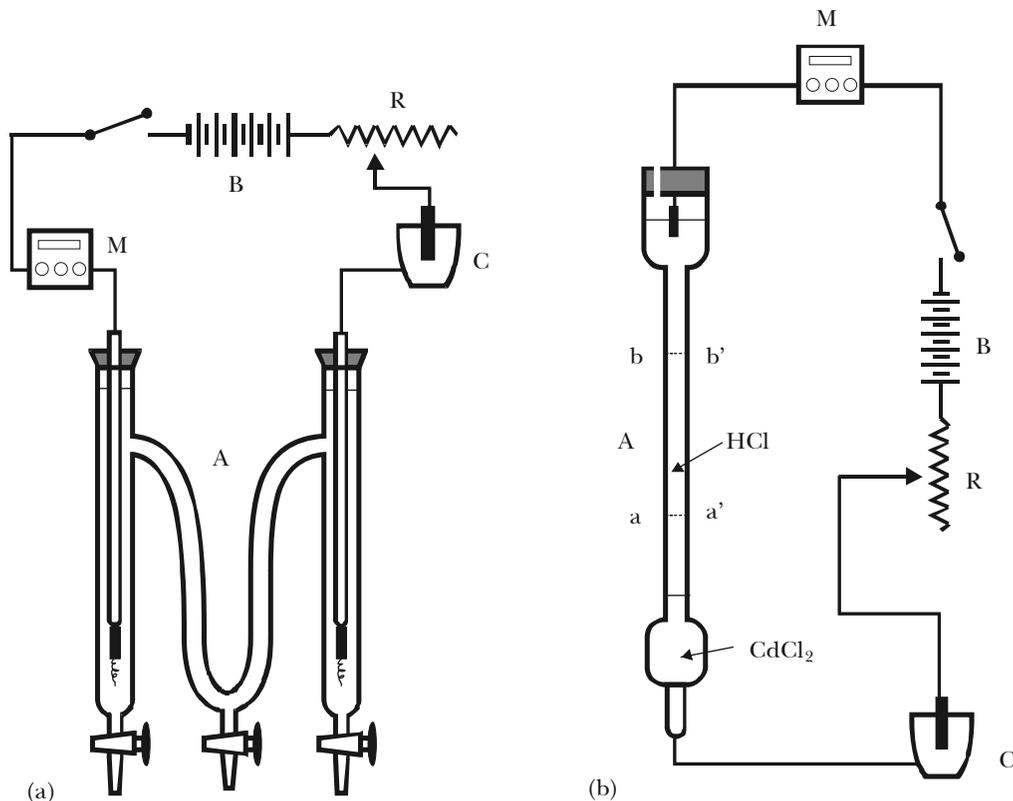
O diagrama da Figura 12.10 representa o caso simples em que cátions e ânions são descarregados sobre eletrodos *inertes* e removidos da solução. Na realidade, sempre se desprende hidrogênio do cátodo quando da eletrólise de sais alcalinos ou alcalino-terrosos, enquanto no ânodo geralmente se desprende oxigênio ou halogênios. Tais gases produzem agitação da solução, favorecendo a difusão entre os compartimentos. Por isso, na determinação do número de transporte, sempre que necessário, se deve utilizar eletrodos cuja substância participe da reação de redução no cátodo ou da reação de oxidação no ânodo, de modo a evitar o desprendimento de gases. O resultado é que, por efeito dessas reações, pode acontecer um aumento da concentração do católito, ou do anólito, em vez de uma perda de concentração.

Assim, por exemplo, operando com uma solução de NaCl, utiliza-se um cátodo construído de prata recoberta de AgCl, que evita o desprendimento de hidrogênio graças à reação de redução em que elétrons são consumidos sem descarga de cátions:



Por outro lado, evita-se o desprendimento de gases no ânodo, usando como eletrodo um metal capaz de dissolver-se mediante uma reação de oxidação em que os elétrons são libertados sem descarga dos ânions:





**Figura 12.11** – Determinação do número de transporte: (a) método de Hittorf; (b) método da fronteira móvel

Para determinar o número de transporte de um íon, pode-se usar qualquer dos compartimentos eletródicos, bastando ter presente que, por definição da equação (12.16),

$$t_+ = \frac{I_+}{I} \quad t_- = \frac{I_-}{I}$$

As correntes  $I_+$  e  $I_-$  podem ser substituídas pelo número de cargas positivas e negativas que migram de uma zona para a outra durante a experiência, enquanto  $I$  é substituído pelo número de faradays que passam pela solução no mesmo tempo, medidos pelo coulômetro intercalado no circuito.

Supondo que se queira determinar o número de transporte dos íons de uma solução de  $\text{CuSO}_4$ , utilizando a célula de Hittorf com eletrodos de cobre. Analisando a zona *anódica* após a passagem de  $Q = It$  coulombs, a determinação do número de cargas (+), num determinado volume de solução, no início e no fim da eletrólise, permite escrever o seguinte balanço de material:

$$n_f = n_i + n_e - n_m$$

ou

$$n_f - n_i = n_e - n_m$$

onde

$n_i$  = móis de cátions no volume de solução analisado antes da eletrólise;

$n_f$  = móis de cátions no volume de solução analisado após a eletrólise;

$n_e$  = mols de cátions resultantes da dissolução do ânodo =  $I\Delta t/z_+F$ ;

$n_m$  = mols de cátions que migraram do compartimento anódico =  $t_+I\Delta t/z_+F$ .

O número de transporte será dado por:

$$n_f - n_i = \frac{I\Delta t}{z_+F} - t_+ \frac{I\Delta t}{z_+F} = (1 - t_+) \frac{I\Delta t}{z_+F} = t_- \frac{I\Delta t}{z_+F}$$

A determinação pode também ser feita pela análise do compartimento catódico, lembrando que íons  $\text{Cu}^{2+}$  se descarregam no cátodo ao mesmo tempo em que íons  $\text{Cu}^{2+}$  migram da região anódica para a catódica

$$n_f' = n_i' + n_m - n_e$$

ou

$$n_f' - n_i' = n_m - n_e$$

$$n_f' - n_i' = t_+ \frac{I\Delta t}{z_+F} - \frac{I\Delta t}{z_+F} = (t_+ - 1) \frac{I\Delta t}{z_+F} = -t_- \frac{I\Delta t}{z_+F}$$

Nesse caso,  $n_m < n_e$  e  $n_f' < n_i'$  e a concentração de  $\text{Cu}^{2+}$  diminui no compartimento catódico.

Embora simples, o método de Hittorf não fornece resultados muito precisos, especialmente quando se opera com soluções diluídas. Por isso, ele tem sido substituído pelo método da fronteira móvel, no qual, no lugar da variação da concentração nos eletrodos, observa-se a migração dos íons mediante o deslocamento da fronteira entre duas soluções iônicas.

Nesse método, para determinar o número de transporte de um cátion  $M^+$ , num eletrólito  $MA$ , é necessário um segundo eletrólito,  $M'A$ , chamado eletrólito indicador, que possui um ânion comum com o primeiro. O íon indicador,  $M'$ , deve ter uma mobilidade menor que  $M^+$ .

Considere-se, em particular, a determinação do número de transporte dos cátions  $\text{H}^+$  numa solução de  $\text{HCl}$ , usando como indicador uma solução de  $\text{CdCl}_2$ .

A célula eletrolítica é constituída por um tubo montado verticalmente (Figura 12.11b) e enchido cuidadosamente, primeiro com a solução de  $\text{CdCl}_2$  e depois com a solução de  $\text{HCl}$ , de modo a deixar entre ambas uma nítida superfície de separação. O cátodo, inserido no topo, é um fio de platina e o ânodo, embaixo, é um bastão de cádmio. Fechado o circuito, o cádmio se dissolve no ânodo e há desprendimento de hidrogênio no cátodo. Os íons  $\text{H}^+$ , junto à fronteira, se deslocam para o alto e são substituídos pelos íons  $\text{Cd}^{2+}$ , com o que a fronteira também se desloca na mesma direção. Medindo o volume percorrido pela fronteira móvel durante a passagem de  $Q = I\Delta t$  coulombs pela célula, é possível calcular o número de transporte.

Suponha-se que, após a passagem de uma corrente  $I$  por um tempo  $\Delta t$ , a fronteira móvel tenha se deslocado de  $aa'$  para  $bb'$  (Figura 12.11b) Nesse intervalo de tempo, os cátions contidos no volume percorrido pela fronteira móvel passaram através de  $bb'$ . Este número de cátions é igual a  $cdA\bar{N}$ , sendo  $c$  a concentração molar dos íons,  $d$  a distância percorrida pela fronteira,  $A$  a área da célula e  $\bar{N}$  o número de Avogadro. Considerando que cada cátion possui uma carga igual a  $z_+e$ , a carga transferida através do plano  $bb'$  é igual a  $z_+cdAe\bar{N}$ . Como a carga total transferida por uma corrente  $I$  no tempo  $\Delta t$  é igual a  $I\Delta t$ , a fração de carga correspondente ao movimento dos cátions, ou seja, o número de transporte, é dado por:

$$t_+ = \frac{z_+cdAF}{I\Delta t}$$

## 12.11 – RESULTADOS DAS MEDIDAS DOS NÚMEROS DE TRANSPORTE

A Tabela 12.3 dá o número de transporte de cátions a 25 °C, em soluções de concentração crescente. É evidente que o número de transporte,  $t_+$ , dos ânions é dado pela diferença  $1 - t_+$ . O número de transporte de um íon, sendo uma fração, depende também do co-íon, como se observa comparando as colunas referentes aos eletrólitos KCl, KNO<sub>3</sub> e K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

TABELA 12.3 – NÚMEROS DE TRANSPORTE DE CÁTIONS A 25 °C

| $c$ mol.L <sup>-1</sup> | HCl   | LiCl  | NaCl  | KCl   | KNO <sub>3</sub> | K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | BaCl <sub>2</sub> |
|-------------------------|-------|-------|-------|-------|------------------|--------------------------------|-------------------|
| 0,01                    | 0,825 | 0,329 | 0,392 | 0,490 | 0,508            | 0,483                          | 0,440             |
| 0,02                    | 0,827 | 0,326 | 0,390 | 0,490 | 0,509            | 0,485                          | 0,437             |
| 0,05                    | 0,829 | 0,321 | 0,388 | 0,490 | 0,509            | 0,487                          | 0,432             |
| 0,10                    | 0,831 | 0,317 | 0,385 | 0,490 | 0,510            | 0,489                          | 0,425             |
| 0,20                    | 0,834 | 0,311 | 0,382 | 0,489 | 0,512            | 0,491                          | 0,416             |
| 0,50                    | 0,838 | 0,303 | —     | 0,489 | —                | 0,491                          | 0,399             |

Como se vê nesta tabela, o número de transporte varia moderadamente com a concentração do eletrólito e isso significa que a variação da concentração altera diferentemente as mobilidades do cátion e do ânion correspondentes. Diversas causas podem ser apontadas, entre elas a modificação da hidratação do cátion e do ânion em grau diverso, à medida que aumenta a concentração. É interessante notar que os números de transporte elevados, como é o caso do íon H<sup>+</sup>, aumentam com a concentração. Os números de transporte pequenos, como é o caso do íon Li<sup>+</sup>, diminuem com a concentração.

O número de transporte varia também com a temperatura, de tal forma que aumentando a temperatura,  $t_+$  e  $t_-$  se aproximam e tendem para o valor comum 0,5. Isso se deve a que o íon cujo número de transporte é inferior a 0,5 perde relativamente mais água de hidratação quando a temperatura sobe que o seu co-íon e, assim, as suas mobilidades tornam-se idênticas. Quando, na temperatura ambiente,  $t_+ \approx t_-$ , como acontece com o KCl, esses valores pouco se modificam quando a temperatura aumenta.

Examinando os dados da tabela, vê-se que os cátions Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, companheiros do mesmo ânion Cl<sup>-</sup>, possuem números de transporte que crescem nesta ordem. Portanto, aumenta também a sua mobilidade, embora o raio destes íons não hidratados aumente nesta ordem. O resultado parece paradoxal, mas a verdade é que, possuindo estes íons a mesma carga, o seu potencial (carga/raio) diminui na ordem Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup> e assim, na mesma seqüência diminui o seu grau de hidratação. Em conclusão, o raio *efetivo* desses cátions diminui na ordem em que aumenta a sua mobilidade, como era de esperar.

Quando os cátions e os ânions de um eletrólito possuem diferente grau de hidratação, a sua migração vai produzir, nas regiões catódica e anódica, uma variação de concentração resultante do transporte de diferentes quantidades de água em direções opostas. O fenômeno pode ser demonstrado de duas maneiras. A primeira, pela variação de volume do católito e do anólito, que se observa quando a eletrólise se processa mantendo as duas regiões separadas por uma membrana de pergaminho. A segunda, pela adição de um não-eletrólito, como açúcar ou uréia, cuja concentração se altera por efeito do transporte de água no decorrer da eletrólise. Dessa maneira, pode-se determinar o saldo de água transportada e corrigir os números de transporte dados pela Tabela 12.3, de modo a obter os “verdadeiros” números de transporte.

## 12.12 – PROBLEMAS PROPOSTOS

**12.1)** A prata possui massa atômica igual a  $107,9 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Qual a massa de prata que será depositada, num coulômetro de prata, pela passagem de uma corrente de  $2,5 \text{ A}$  durante  $50$  minutos?

**12.2)** Qual o tempo necessário para eletrodepositar  $25,0 \text{ g}$  de cobre a partir de uma solução de  $\text{CuSO}_4$  quando se utiliza uma corrente de  $4,0$  ampères? A massa atômica do cobre é igual a  $63,5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

**12.3)** Um coulômetro de prata, intercalado em um circuito, acusou um depósito de prata de  $2,4328 \text{ g}$  depois que uma corrente de intensidade constante passou durante  $25$  minutos e  $10$  segundos. Qual a intensidade da corrente?

**12.4)** Uma corrente de  $10 \text{ A}$  passa através de uma solução de hidróxido de sódio, durante  $80$  minutos, mantida entre eletrodos inertes. Para produzir essa corrente é requerida uma diferença de potencial de  $8 \text{ V}$ . Calcule:

- o número de coulombs e o número de faradays de eletricidade que passaram pela célula;
- a energia despendida;
- o volume de gás desprendido em cada eletrodo, medido a  $25^\circ\text{C}$  sob a pressão de  $1 \text{ bar}$ .

**12.5)** Uma solução diluída de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  é eletrolisada durante  $50$  minutos pela passagem de uma corrente de  $0,8 \text{ A}$  numa célula dotada de eletrodos de platina. Calcule os volumes de gás, medidos a  $25^\circ\text{C}$  e  $1 \text{ bar}$ , liberados nos eletrodos.

**12.6)** Em uma determinação do número de transporte pelo método da fronteira móvel, uma solução de  $\text{KCl}$   $0,02 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  foi colocada em um tubo vertical de diâmetro interno igual a  $4,00 \text{ mm}$ . A passagem de uma corrente de  $25,0 \text{ mA}$  fez com que a fronteira móvel se deslocasse com uma velocidade de  $0,49 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ . Calcule o número de transporte do cátion  $\text{K}^+$ .

**12.7)** Em uma célula de Hittorf de eletrodos inertes, contendo uma solução aquosa de  $\text{LiCl}$ , circula uma corrente de  $1,6 \text{ A}$  durante  $50$  minutos. Após esse tempo, a massa de  $\text{LiCl}$  no compartimento anódico diminuiu  $0,6680 \text{ g}$ . Calcule o número de transporte do  $\text{Li}^+$ .

**12.8)** Uma corrente de  $0,25 \text{ A}$  circula durante  $45$  minutos por uma célula de Hittorf com eletrodos inertes contendo uma solução de  $\text{BaCl}_2$ . A análise do compartimento catódico mostrou ter havido uma perda de  $0,3096 \text{ g}$  de  $\text{BaCl}_2$ . Calcule o número de transporte do  $\text{Ba}^{2+}$ .

**12.9)** Uma solução aquosa de sulfato de cobre contendo  $15\%$  em massa de  $\text{CuSO}_4$  é colocada numa célula de Hittorf e eletrolisada entre eletrodos de cobre. Após a passagem de uma corrente elétrica que resultou na deposição de  $0,5715 \text{ g}$  de prata em um coulômetro, a análise de  $41,8077 \text{ g}$  de solução do compartimento anódico acusou a presença de  $6,5423 \text{ g}$  de  $\text{CuSO}_4$ . Calcule o número de transporte do  $\text{Cu}^{2+}$  e do  $\text{SO}_4^{2-}$ .

**12.10)** Uma corrente constante de  $0,8 \text{ A}$  circulou por  $40$  minutos numa célula de Hittorf dotada de eletrodos de  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  e contendo uma solução de  $\text{LiCl}$  a  $4,5\%$  em massa. Após a eletrólise, a análise de  $86,5935 \text{ g}$  de solução do compartimento catódico revelou a presença de  $4,1185 \text{ g}$  de  $\text{LiCl}$ . Calcule o número de transporte do cátion  $\text{Li}^+$  e do ânion  $\text{Cl}^-$ .

**12.11)** Uma diferença de potencial de  $4,9 \text{ V}$  é aplicada entre dois eletrodos planos separados por uma distância de  $9,6 \text{ cm}$ . Que distância será percorrida pelo íon acetato, para o qual  $\lambda_- = 4,09 \text{ mS}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$ , em  $40$  minutos?

**12.12)** Aplica-se um potencial de  $5,6 \text{ V}$  entre dois eletrodos colocados a uma distância de  $9,8 \text{ cm}$ . Que distância percorrerá o íon  $\text{NH}_4^+$ , após  $2$  horas, em uma solução extremamente diluída de sal de amônio? A mobilidade iônica do cátion amônio é  $u_{\text{NH}_4^+} = 7,16 \times 10^{-8} \text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{V}^{-1}$ .

## RESPOSTAS

12.1) 8,39 g

12.2) 316,6 min

12.3) 1,44 A

12.4) a) 48000 C; 0,5 faraday;

b) 384 kJ;

c)  $V_{H_2} = 6,19$  L;  $V_{O_2} = 3,10$  L

12.5)  $V_{H_2} = 0,310$  L;  $V_{O_2} = 0,156$  L

12.6) 0,475

12.7) 0,316

12.8) 0,4253

12.9)  $t_+ = 0,245$ ;  $t_- = 0,755$

12.10)  $t_+ = 0,275$ ;  $t_- = 0,725$

12.11)  $5,91 \times 10^{-3}$  m

12.12)  $3,12 \times 10^{-2}$  m



## 13.1 – RESISTÊNCIA E CONDUTÂNCIA

A *resistência* de um condutor à passagem da corrente elétrica, em dadas condições de temperatura e pressão, é definida pela razão entre a tensão aplicada e a corrente produzida

$$R = \frac{E}{I} \quad (13.1)$$

onde  $R$  é dado em ohms,  $E$  em volts e  $I$  em ampères.

A resistência de um condutor homogêneo e de seção constante é diretamente proporcional ao seu comprimento e inversamente proporcional à seção transversal do condutor

$$R = \rho \frac{l}{A} \quad (13.2)$$

A constante de proporcionalidade,  $\rho$ , depende da natureza do condutor e se chama *resistividade*. No sistema internacional de unidades, SI, a resistividade é a resistência de uma amostra de condutor que possui 1 m de comprimento e 1 m<sup>2</sup> de seção. Da equação (13.2), obtém-se para a resistividade

$$\rho = R \frac{A}{l} \quad (13.3)$$

A *condutância* de um condutor é o inverso de sua resistência, isto é,

$$C = \frac{1}{R} \quad (13.4)$$

onde  $C$  é expresso em siemens, equivalente a ohm<sup>-1</sup>.

Da equação (13.2), tem-se para a condutância

$$C = \frac{1}{\rho} \frac{A}{l}$$

$$C = \kappa \frac{A}{l} \quad (13.5)$$

A constante de proporcionalidade  $\kappa$  é o inverso da resistividade e se chama *condutividade*.

$$\kappa = \frac{1}{\rho} \quad (13.6)$$

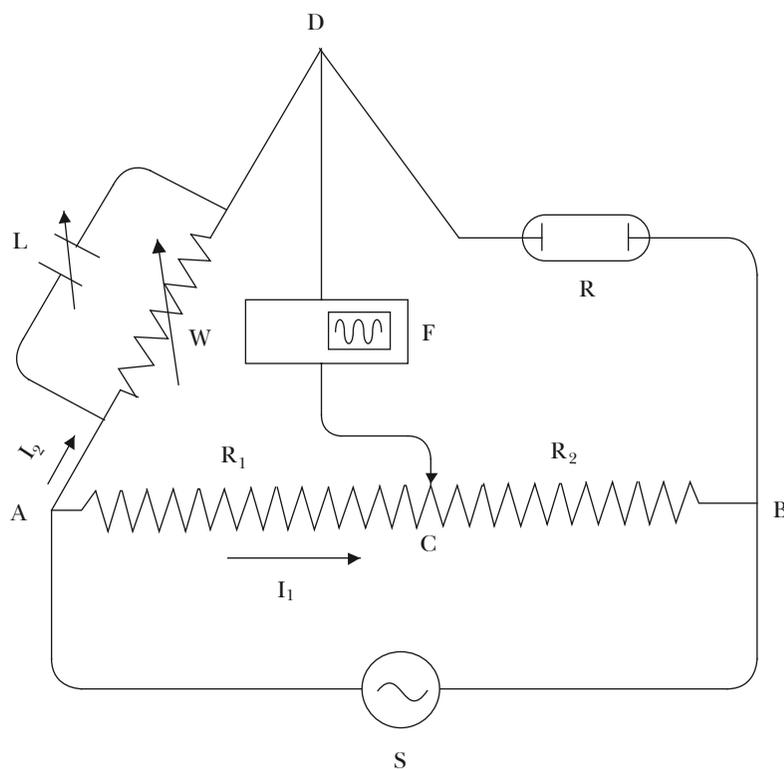
No sistema SI, a condutividade é expressa em S.m<sup>-1</sup> (siemens por metro). A condutividade pode ser expressa em função da resistência do condutor, pois da equação (13.5) tira-se

$$\kappa = \frac{1}{R} \frac{l}{A} \quad (13.7)$$

## 13.2 – MEDIDA DA CONDUTIVIDADE

A equação (13.7) dá a condutividade de uma solução eletrolítica se for medida a sua resistência,  $R$ , e se for conhecida a geometria  $A/l$  da célula de condutividade, isto é, da célula na qual está contida a solução eletrolítica, ao medir-se a sua resistência. A medida da resistência de um condutor é feita convenientemente por intermédio de um circuito denominado ponte de Wheatstone (Figura 13.1).

Nas medidas da resistência de um condutor eletrolítico, não se pode usar um gerador de corrente contínua como fonte de f.e.m. porque ao iniciar a eletrólise, a descarga dos produtos na superfície dos eletrodos gera uma f.e.m. de oposição, que corresponde a um aumento da resistência da célula. Por isso, por sugestão de Kohlrausch (1868), se emprega uma fonte de corrente alternada. Usa-se, em geral, um gerador de frequência,  $S$ , capaz de produzir uma onda senoidal simples, de frequência invariável de cerca de 1000 Hz, de modo que as “polarizações” dos eletrodos produzidas pelos sucessivos pulsos de corrente se anulem reciprocamente.



**Figura 13.1** – Ponte de Wheatstone

Os quatro elementos da ponte são a célula de condutividade cuja resistência,  $R$ , se deseja medir; uma resistência calibrada variável,  $W$ , e as duas seções do fio,  $AB$ , de resistências  $R_1$  e  $R_2$ . A resistência  $W$  é regulada a um valor da mesma ordem de grandeza da resistência  $R$  da célula e a ponte é equilibrada mediante o deslocamento de um cursor ao longo do fio  $AB$ . O detector de corrente entre  $D$  e  $C$  pode ser um osciloscópio ou um galvanômetro eletrônico. É necessário equilibrar não só as resistências dos braços da ponte como também as suas capacitâncias. Esta é a razão pela qual

se usa uma capacitância variável,  $L$ , em paralelo com a resistência  $W$ . Alcançado o ponto zero com o cursor em  $C$ , a diferença de potencial entre  $D$  e  $C$  é nula e, segundo a Lei de Ohm, deve-se ter

$$I_1 R_1 = I_2 W$$

$$I_1 R_2 = I_2 R$$

que dá a relação

$$\frac{R_1}{R_2} = \frac{W}{R} \quad (13.8)$$

ou

$$R = W \frac{BC}{AC} \quad (13.9)$$

Para medidas de condutividade podem ser utilizados instrumentos comerciais, baseados em circuitos semelhantes aos anteriormente descritos, denominados condutímetro. Tais equipamentos permitem que, com o auxílio de uma célula de condutividade, se possa fazer a leitura digital da condutividade.

A resistência de um condutor eletrolítico varia consideravelmente com a temperatura e, por essa razão, as medidas são realizadas com a célula de condutividade imersa num banho termostático.

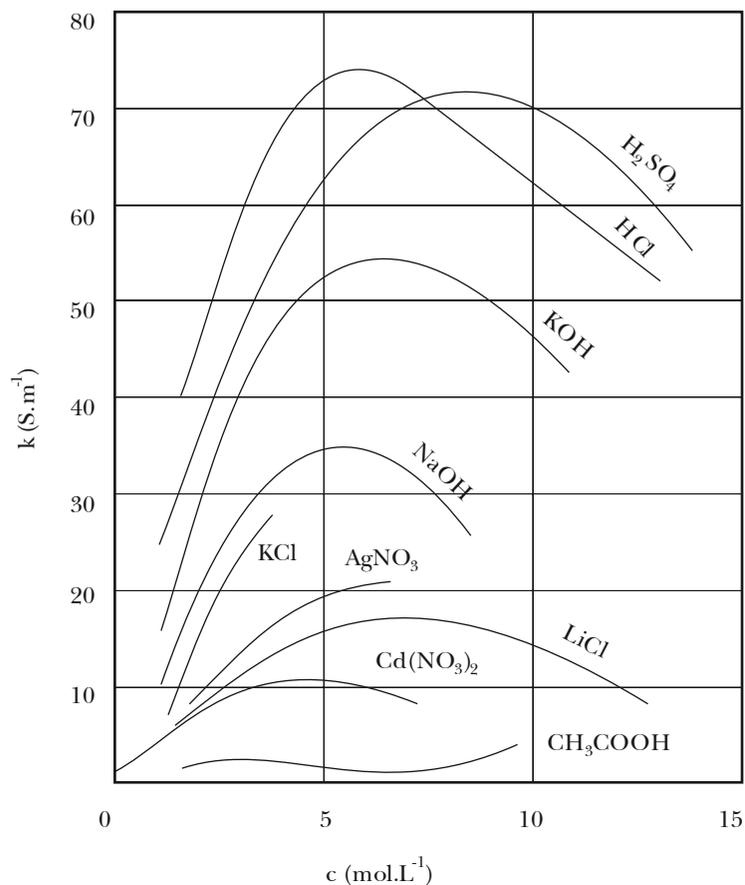


Figura 13.2 – Condutividade e concentração

A Tabela 13.1 dá a condutividade de soluções de KCl, em diferentes concentrações e temperaturas. O diagrama da Figura 13.2 refere-se à variação da condutividade com a concentração de diversos eletrólitos fortes e também do ácido acético. Vê-se que a condutividade cresce quase linearmente com a concentração, passa por um máximo e diminui. A presença de um máximo é explicada levando-se em conta que, nas soluções diluídas de eletrólitos fortes, a mobilidade dos íons é praticamente independente da concentração, de modo que a condutividade aumenta quase proporcionalmente à concentração iônica; mas em concentrações maiores, as atrações interiônicas são cada vez mais fortes, reduzindo rapidamente a mobilidade iônica e, portanto, a condutividade. Nos eletrólitos fracos, a diminuição da condutividade em concentrações maiores deve-se quase exclusivamente à diminuição do grau de dissociação.

TABELA 13.1 – CONDUTIVIDADES DE SOLUÇÕES DE KCl ( $\text{mS}\cdot\text{m}^{-1}$ )

| c mol.L <sup>-1</sup> | KCl g/kg de solução | 0 °C   | 18 °C   | 25 °C   |
|-----------------------|---------------------|--------|---------|---------|
| 0,01                  | 0,745263            | 77,364 | 122,052 | 140,877 |
| 0,1                   | 7,41913             | 713,79 | 1116,67 | 1285,60 |
| 1,0                   | 71,1352             | 6517,6 | 9783,8  | 11134,2 |

### 13.3 – CÉLULAS DE CONDUTIVIDADE

As células de condutividade são feitas de vidro insolúvel ou de sílica fundida. Diversas formas de células de condutividade (Figura 13.3) podem ser usadas, de acordo com o objetivo e o rigor da medida. Também a distância entre os eletrodos da célula deve ser escolhida de acordo com a concentração da solução em estudo. Os eletrodos são de platina platinizada, isto é, formados por uma lâmina de platina recoberta por uma camada de platina finamente dividida (negro-de-platina) para reduzir os efeitos da polarização dos eletrodos.

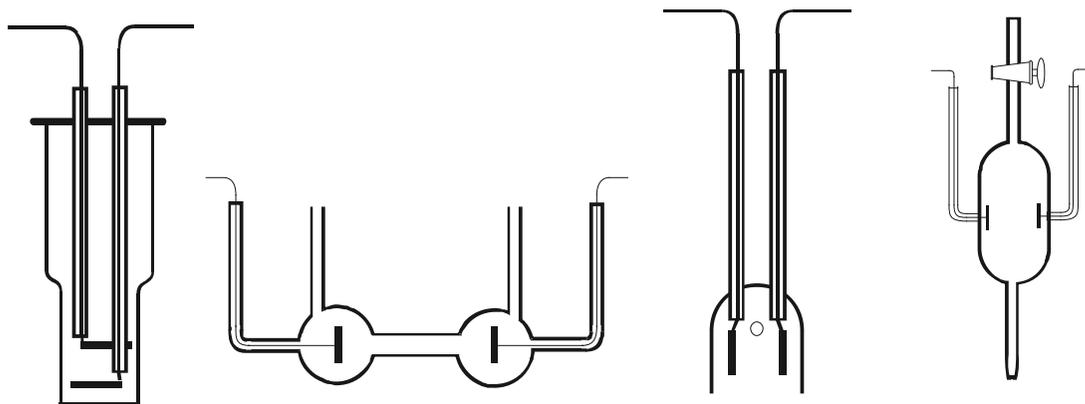


Figura 13.3 – Células de condutividade

Na equação (13.7), a razão  $l/A$  é constante para uma dada célula, podendo-se escrever:

$$\kappa = \frac{1}{R} K \quad (13.10)$$

onde  $K = l/A$  é chamado *constante da célula*.

Em vez de uma medida direta da distância e da superfície dos eletrodos, sempre imprecisa, é preferível determinar a constante da célula indiretamente, utilizando uma solução de KCl de condutividade conhecida. Introduzindo tal solução na célula considerada, a medida da sua resistência na ponte de Wheatstone dá a constante da célula.

### 13.4 – ÁGUA DE CONDUTIVIDADE

Ao se determinar a condutividade de um eletrólito, o que se procura medir é o efeito dos seus íons, excluído o efeito produzido pelos íons do solvente. A condutividade da água destilada é muito pequena, mas não é absolutamente desprezível quando se trata de determinar a condutividade de soluções eletrolíticas diluídas.

É preciso, pois, subtrair a condutividade da água da condutividade medida. Entretanto, isso não é tão simples, porque a condutividade da água pode variar tanto pela dissolução de gases da atmosfera ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{NH}_3$ ) como pela dissolução de substâncias dos recipientes e de pó que podem agir sobre o próprio eletrólito, modificando sua condutividade. Os eletrólitos devem ser dissolvidos, por isso, em água tão livre de impurezas quanto possível. Esta água denomina-se *água de condutividade*. A água mais pura foi obtida por Kohlrausch e Heydweiller (1894), destilando-a 42 vezes sob pressão reduzida. Essa água tinha uma condutividade

$$\kappa = 4,3 \mu\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$$

Para trabalhos envolvendo medidas de condutividade, pode ser utilizada água de baixíssima condutividade obtida em equipamentos que fazem uso de resinas trocadoras de íons ou resinas trocadoras acopladas com purificação por osmose reversa.

### 13.5 – CONDUTIVIDADE MOLAR

Em se tratando de eletrólitos, é importante verificar a variação da condutividade de uma certa massa de eletrólito quando varia a diluição, isto é, o volume da solução no qual esta massa de eletrólito está dissolvida.

Define-se condutividade molar de um eletrólito como sendo

$$\Lambda = \frac{\kappa}{c} \quad (13.11)$$

A condutividade molar<sup>10</sup> é expressa, em unidades SI, por  $\text{S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$ . Como se vê, a determinação da condutividade molar de uma solução eletrolítica de concentração conhecida implica a medida de sua condutividade.

Resultados de medidas de condutividade estão reunidos na Tabela 13.2 e o diagrama da Figura 13.4 mostra a forma de variação da condutividade molar com a concentração para alguns eletrólitos.

<sup>10</sup> Ao utilizar a equação (13.11), a concentração  $c$  deve ser expressa em  $\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$  a fim de que a condutividade molar seja expressa em unidades SI.

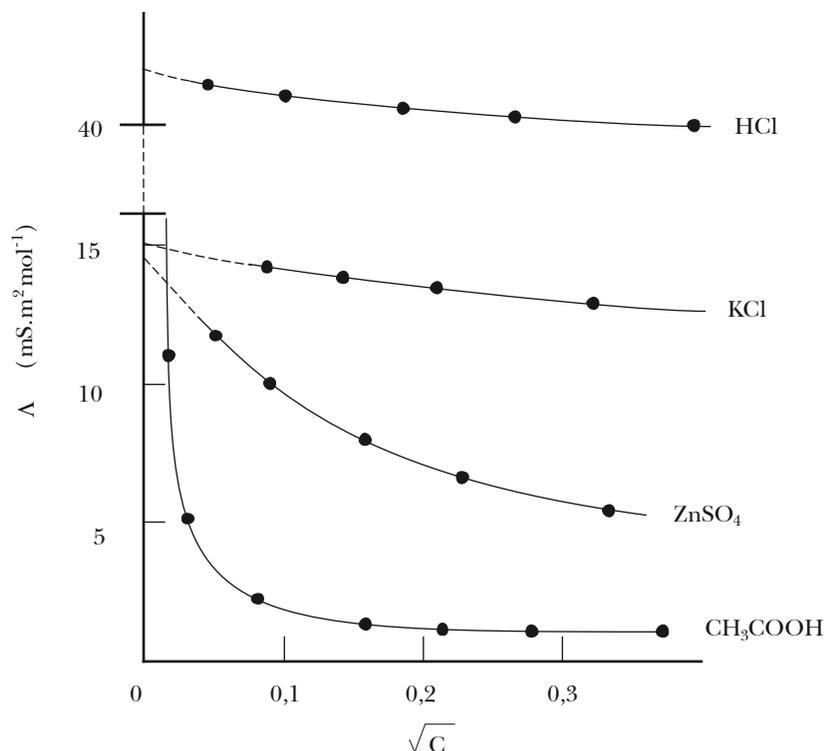


Figura 13.4 – Condutividade molar e concentração a 25 °C

TABELA 13.2 – CONDUTIVIDADES MOLARES EM mS.m<sup>2</sup>.mol<sup>-1</sup> (25 °C)

| $c$ mol.L <sup>-1</sup> | HCl    | KCl    | NaOH | AgNO <sub>3</sub> | BaCl <sub>2</sub> | NiSO <sub>4</sub> | LaCl <sub>3</sub> | CH <sub>3</sub> COOH |
|-------------------------|--------|--------|------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|----------------------|
| 0,0005                  | 42,274 | 14,781 | 24,6 | 13,136            | 27,19             | 23,74             | 41,88             | —                    |
| 0,001                   | 42,136 | 14,695 | 24,5 | 13,051            | 26,87             | 22,62             | 41,10             | 4,863                |
| 0,005                   | 41,580 | 14,355 | 24,0 | 12,720            | 25,60             | 18,64             | 38,25             | 2,280                |
| 0,01                    | 41,200 | 14,127 | 23,7 | 12,476            | 24,79             | 16,54             | 36,54             | 1,620                |
| 0,02                    | 40,724 | 13,834 | 23,3 | 12,141            | 23,82             | 14,46             | 34,59             | 1,157                |
| 0,05                    | 39,909 | 13,337 | 22,7 | 11,524            | 22,30             | 11,84             | 31,86             | 0,736                |
| 0,10                    | 39,132 | 12,896 | 22,1 | 10,914            | 21,04             | 10,16             | 29,73             | 0,520                |

Em igualdade de concentração, certos eletrólitos apresentam elevada condutividade molar; outros, reduzida. Os primeiros são chamados de eletrólitos fortes; os outros, eletrólitos fracos.

A condutividade molar aumenta com a diluição, mas esta variação segue nos eletrólitos fracos uma marcha diferente da observada com os eletrólitos fortes. Com esses, a variação é regular de modo a poder obter-se, por extrapolação, a condutividade molar em diluição infinita ( $\Lambda_0$ ), chamada também de condutividade molar limite. Nos eletrólitos fracos (como o ácido acético), a condutividade molar aumenta também regularmente com a diluição, mas cresce tão bruscamente a grandes diluições que se torna impraticável a determinação de  $\Lambda_0$  por extrapolação.

Conforme mostrou Kohlrausch (1885), a condutividade molar dos eletrólitos fortes varia *linearmente* com a *raiz quadrada* da molaridade, na região de concentrações moderadas, como se vê pelo exame do diagrama da Figura 13.4. Esta relação é representada pela equação de Kohlrausch

$$\Lambda = \Lambda_0 - b\sqrt{c} \quad (13.12)$$

onde  $\Lambda_0$  é a ordenada na origem e  $-b$  é o coeficiente angular da reta.

Entre os eletrólitos fortes, contam-se os sais e diversos ácidos e bases inorgânicas. Eletrólitos fracos são os ácidos carboxílicos e as aminas. Entretanto, certos eletrólitos apresentam um comportamento intermediário, tais como os sais biunivalentes ( $\text{ZnCl}_2$ ), bibivalentes ( $\text{CuSO}_4$ ), triunivalentes ( $\text{LaCl}_3$ ). É que nestas soluções, as atrações interiônicas são consideráveis, segundo a Lei de Coulomb, determinando a redução da mobilidade iônica e, portanto, da condutividade.

Note-se, além disso, que o solvente também influi no comportamento de um eletrólito. Uma substância que se manifesta como um eletrólito forte, quando dissolvida na água, pode se tornar um eletrólito intermediário, ou mesmo fraco, quando o solvente possui pequena constante dielétrica. É que nesse caso as forças de atração interiônica se tornam mais intensas, na forma da Lei de Coulomb, reduzindo a mobilidade iônica e, portanto, a condutividade.

### 13.6 – LEI DA CONDUTIVIDADE INDEPENDENTE DOS ÍONS

Como se viu, é possível determinar, por extrapolação, a condutividade molar limite,  $\Lambda_0$ , dos eletrólitos fortes. A comparação dos resultados revela certas regularidades interessantes.

Na Tabela 13.3, estão alinhados, na primeira coluna, três pares de eletrólitos, possuindo cada par um ânion comum. Vê-se que a diferença entre as condutividades molares  $\Lambda_0$  de cada par é igual a  $2,341 \text{ mS}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$ . Como o ânion é idêntico em cada par, essa diferença constante se explica admitindo-se que os cátions  $\text{Na}^+$  e  $\text{K}^+$  contribuem para a condutividade molar  $\Lambda_0$  com parcelas que só dependem da sua própria natureza e não da natureza dos co-íons.

TABELA 13.3 – CONDUTIVIDADES MOLARES ( $\Lambda_0$ ) EM  $\text{mS}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$  (25°C)

| Pares de eletrólitos | $\Lambda_0$ | Diferença | Pares de eletrólitos       | $\Lambda_0$ | Diferença |
|----------------------|-------------|-----------|----------------------------|-------------|-----------|
| KCl                  | 14,986      | 2,341     | KCl                        | 14,986      | 0,490     |
| NaCl                 | 12,645      |           | $\text{KNO}_3$             | 14,496      |           |
| $\text{KNO}_3$       | 14,496      | 2,341     | NaCl                       | 12,645      | 0,490     |
| $\text{NaNO}_3$      | 12,155      |           | $\text{NaNO}_3$            | 12,155      |           |
| KI                   | 15,032      | 2,341     | $\text{BaCl}_2$            | 27,988      | 2 x 0,490 |
| NaI                  | 12,691      |           | $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ | 27,008      |           |

Examinando-se agora os três pares de eletrólitos da quarta coluna, que possuem um cátion comum, verifica-se analogamente que as contribuições dos ânions  $\text{Cl}^-$  e  $\text{NO}_3^-$  para  $\Lambda_0$  só dependem da sua própria natureza e não se da natureza dos co-íons.

Estes dados empíricos levaram Kohlrausch (1876) a enunciar a chamada Lei da Condutividade Independente ou da Migração Independente dos Íons: *em diluição infinita, a condutividade molar dos*

eletrólitos é uma propriedade aditiva, sendo dada pela soma das contribuições fixas e características dos íons constituintes, chamadas condutividades iônicas molares em diluição infinita.

$$\Lambda_0 = v_+ \lambda_+ + v_- \lambda_- \quad (13.13)$$

### 13.7 – CONDUTIVIDADE IÔNICA E MOBILIDADE IÔNICA

Em diluição infinita, os eletrólitos se encontram em *estado iônico ideal*, definido como o estado de total ionização e completa independência iônica. Nessas condições, um mol de um eletrólito terá produzido  $v_+ z_+ \bar{N}$  cargas positivas e  $v_- z_- \bar{N}$  cargas negativas inteiramente livres e disponíveis para o transporte da corrente. A condutividade molar de um eletrólito dependerá, portanto, apenas da mobilidade dos íons constituintes. Essa, por sua vez, é função unicamente do raio dos íons hidratados e da viscosidade do meio, uma vez que as atrações interiônicas são nulas, em diluição infinita.

Partindo da Lei de Ohm,  $E = R i$ , e lembrando que  $R = \frac{l}{\kappa A}$ , temos

$$E = I \frac{l}{\kappa A} \quad (13.14)$$

Sendo  $i = I/A$  a densidade de corrente, a equação (13.14) pode ser escrita como

$$i = \kappa \frac{E}{l} \quad (13.15)$$

Por outro lado, a densidade de corrente pode ser escrita como

$$i = v_+ z_+ c F \left( \frac{E}{l} \right) (u_+ + u_-)$$

Comparando esta equação com a equação (13.15), resulta:

$$\kappa = v_+ z_+ c F (u_+ + u_-) \quad (13.16)$$

Os valores de velocidade e mobilidade aqui considerados são sempre valores limites para diluição infinita, a fim de evitar problemas decorrentes das interações iônicas.

Separando a contribuição de cada íon, temos

$$\kappa = v_+ z_+ c F u_+^0 + v_- z_- c F u_-^0 \quad (13.17)$$

Dividindo esta equação pela concentração  $c$  do eletrólito, resulta

$$\Lambda_0 = (v_+ z_+ u_+^0 + v_- z_- u_-^0) F \quad (13.18)$$

Se o eletrólito for simétrico (1:1, 2:2 etc.),  $z_+ = z_- = z$ , e a equação (13.18) assume a forma

$$\Lambda_0 = z (u_+^0 + u_-^0) F \quad (13.19)$$

que é outra expressão da Lei de Kohlrausch, conhecida também como Lei da Migração Independente dos Íons porque, em diluição infinita, as mobilidades iônicas são independentes entre si.

No caso em que se aplica a equação (13.19), se pode escrever para ambos os íons

$$\kappa = z u^0 v c F \quad \frac{\kappa}{v c} = \lambda \quad \lambda = z u^0 F$$

De onde se tira, para as condutividades iônicas molares,

$$\lambda_+ = z_+ u_+^0 F \quad \text{e} \quad \lambda_- = z_- u_-^0 F \quad (13.20)$$

Combinando as equações (13.20) com a (13.18), e lembrando que  $v_+ z_+ + v_- z_-$ , obtém-se

$$\frac{v_+ \lambda_+}{\Lambda} = \frac{u_+^0}{u_+^0 + u_-^0} = t_+^0 \quad \frac{v_- \lambda_-}{\Lambda_0} = \frac{u_-^0}{u_+^0 + u_-^0} = t_-^0 \quad (13.21)$$

$$v_+ \lambda_+ = t_+^0 \Lambda_0 \quad v_- \lambda_- = t_-^0 \Lambda_0 \quad (13.22)$$

$$\frac{\lambda_+}{\lambda_-} = \frac{t_+^0}{t_-^0} = \frac{u_+^0}{u_-^0} \quad (13.23)$$

Dois fatos devem ser agora considerados:

- as condutividades molares em diluição infinita dos eletrólitos fortes podem ser obtidas por extrapolação, a diluição infinita, das medidas experimentais;
- as condutividades iônicas molares em diluição infinita podem ser obtidas mediante a Lei de Kohlrausch (13.13) caso seja conhecida com exatidão a condutividade de uma *única* espécie iônica, em diluição infinita, e esta pode ser determinada utilizando a equação (13.22).

Tome-se o NaCl para o qual se encontra, por extrapolação, a diluição infinita  $\Lambda_0 = 12,645 \text{ mS.m}^2\text{mol}^{-1}$ . Igualmente, por medida do número de transporte do íon  $\text{Na}^+$ , em soluções de NaCl, em diversas concentrações, obtém-se, por extrapolação, a diluição infinita,  $t_+^0 = 0,3965$ . Esses dois dados experimentais dão a condutividade molar do íon  $\text{Na}^+$ :

$$\lambda_{\text{Na}^+} = t_{\text{Na}^+}^0 \Lambda_0 / v_+ = 0,3965 \times 12,645 = 5,011 \text{ mS.m}^2\text{mol}^{-1}$$

Agora um encadeamento de operações baseadas na Lei de Kohlrausch dá a condutividade molar dos demais íons, em função das condutividades molares limites dos eletrólitos fortes.

Assim, para o íon  $\text{Cl}^-$ , tem-se

$$\lambda_{\text{Cl}^-} = \Lambda_0 (\text{NaCl}) - \lambda_{\text{Na}^+} = 12,645 - 5,011 = 7,634 \text{ mS.m}^2\text{mol}^{-1}$$

Da mesma forma, dada a condutividade molar limite do KCl, tem-se para o íon  $\text{K}^+$

$$\lambda_{\text{K}^+} = \Lambda_0 (\text{KCl}) - \lambda_{\text{Cl}^-} = 14,986 - 7,634 = 7,352 \text{ mS.m}^2\text{mol}^{-1}$$

A Tabela 13.4 dá as condutividades molares em diluição infinita de diversos íons a 25°C. Note-se que a condutividade iônica só depende do íon considerado e não do co-íon que o acompanha num dado eletrólito. O mesmo não acontece com o número de transporte de um íon, que, como se viu, depende também do co-íon.

TABELA 13.4 – CONDUTIVIDADES IÔNICAS MOLARES EM mS.m<sup>2</sup>.mol<sup>-1</sup> (25 °C)

| Cátions                      | $\lambda_+$ | Ânions                            | $\lambda_-$ |
|------------------------------|-------------|-----------------------------------|-------------|
| H <sup>+</sup>               | 34,982      | OH <sup>-</sup>                   | 19,85       |
| K <sup>+</sup>               | 7,352       | Br <sup>-</sup>                   | 7,840       |
| NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> | 7,340       | I <sup>-</sup>                    | 7,680       |
| Ag <sup>+</sup>              | 6,192       | Cl <sup>-</sup>                   | 7,634       |
| Na <sup>+</sup>              | 5,011       | NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>      | 7,144       |
| Li <sup>+</sup>              | 3,869       | CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>  | 4,090       |
| Ba <sup>2+</sup>             | 12,728      | SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>     | 15,960      |
| Mg <sup>2+</sup>             | 10,612      | Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>4-</sup> | 44,20       |

Condutividade iônica molar e mobilidade iônica, em diluição infinita, estão relacionadas entre si pela constante de Faraday conforme a equação (13.20).

$$u_+ = \frac{\lambda_+}{z_+ F} \quad \text{e} \quad u_- = \frac{\lambda_-}{z_- F} \quad (13.24)$$

A Tabela 13.5 dá a mobilidade de alguns íons, calculadas a partir das condutividades iônicas apresentadas na Tabela 13.4. Descontando as condutividades excepcionalmente elevadas dos íons H<sup>+</sup> e OH<sup>-</sup>, as condutividades iônicas molares variam de 4 a 8 mS.m<sup>2</sup>.mol<sup>-1</sup>, o que dá para as mobilidades iônicas um valor entre 4 x 10<sup>-8</sup> e 8 x 10<sup>-8</sup> m<sup>2</sup>s<sup>-1</sup>V<sup>-1</sup>, pois  $F \approx 10^5$  C.mol<sup>-1</sup>.

TABELA 13.5 – MOBILIDADES IÔNICAS EM m<sup>2</sup>s<sup>-1</sup>V<sup>-1</sup> A 25 °C

| Cátions          | $u_+ \times 10^8$ | Ânions                        | $u_- \times 10^8$ |
|------------------|-------------------|-------------------------------|-------------------|
| H <sup>+</sup>   | 36,2              | OH <sup>-</sup>               | 20,5              |
| K <sup>+</sup>   | 7,61              | SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> | 8,27              |
| Ba <sup>2+</sup> | 6,60              | Cl <sup>-</sup>               | 7,91              |
| Na <sup>+</sup>  | 5,19              | NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>  | 7,40              |

### 13.8 – CONDUTIVIDADE IÔNICA E TEMPERATURA

Em diluição infinita, a ionização é total e a condutividade iônica só depende da mobilidade iônica, isto é,

$$\lambda = zuF$$

Mas, nessas condições, as atrações interiônicas são nulas e a mobilidade iônica depende exclusivamente:

- do raio do íon hidratado;
- da viscosidade do meio.

Tanto a viscosidade do meio como o grau de hidratação dos íons sofrem a influência da temperatura. Em torno de 25 °C, a condutividade iônica molar varia com a temperatura segundo a equação linear

$$\lambda_t = \lambda_{25} [1 + x(t - 25)] \quad (13.25)$$

onde o coeficiente de temperatura  $x$  varia entre 0,018 e 0,022, conforme a natureza do íon, o que significa o aumento da condutividade (e portanto da mobilidade) de 1,8 % a 2,2 % cada vez que a temperatura sobe um grau. Exceção fazem os íons  $H^+$  e  $OH^-$ , para os quais o coeficiente é bastante inferior e igual a 0,014 e 0,016 respectivamente.

Em geral, quanto menor a condutividade iônica, maior o coeficiente  $x$ , de modo que a diferença entre as condutividades dos íons de um dado eletrólito tende a diminuir à medida que a temperatura cresce. Por isso, os números de transporte dos íons constituintes tendem a aproximar-se do valor comum 0,5, como foi visto na seção 12.11. A explicação é a seguinte: os íons mais fortemente hidratados e que possuem, por isso, menor mobilidade, perdem, com o acréscimo de temperatura, maior fração de água de hidratação que os fracamente hidratados, dando, assim, maiores coeficientes de temperatura.

Se o raio de um íon solvatado for independente da temperatura do solvente e se a Lei de Stokes

$$f = 6\pi r \eta u$$

for válida para o deslocamento dos íons, deve-se ter, em diluição infinita, o produto da viscosidade pela mobilidade  $(\eta u)_0$  independe da natureza do solvente. Em outros termos, numa dada temperatura,

$$(\lambda \eta)_0 = \text{constante} \quad (13.26)$$

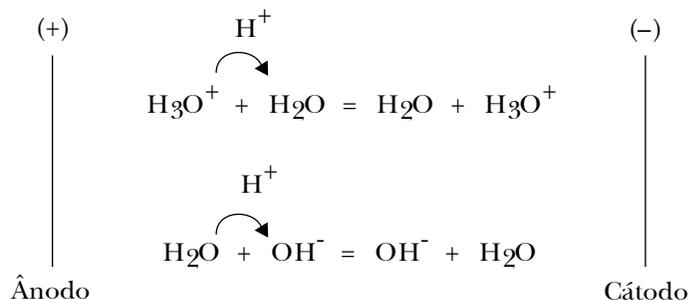
Esta previsão, conhecida como regra de Walden (1906), foi verificada em alguns casos, mas apresenta muitas exceções. Isso indica que o raio dos íons solvatados varia em geral com a natureza do solvente, como era de esperar. Entretanto, a regra de Walden se cumpre com íons do tipo  $NR_4^+$ , onde  $R$  é um radical relativamente grande. É que uma estrutura saturada como essa tem pouca tendência a atrair moléculas de solvente e terá, por isso, o mesmo raio em diversos solventes.

### 13.9 – CONDUTIVIDADES IÔNICAS ANORMAIS

Conforme se vê pelo exame da Tabela 13.4, as condutividades dos íons hidrogênio e oxidrila são excepcionalmente elevadas em soluções aquosas e o mesmo se verifica em outros solventes hidroxilados.

Pensava-se atribuir a elevada condutividade do íon hidrogênio ao seu reduzido volume. Todavia, o íon  $H^+$  (próton) não existe como tal em soluções aquosas, mas sempre ligado pelo menos a uma molécula de água, sob a forma do íon hidrônio  $H_3O^+$ . Mas o volume do íon  $H_3O^+$  é aproximadamente igual ao do íon  $Na^+$ , cuja condutividade é sete vezes menor que a do íon  $H_3O^+$ .

Admite-se, agora, que a condutividade do íon hidrogênio é devido não apenas à natural migração do íon  $H_3O^+$ , mas também a um mecanismo semelhante ao imaginado por Grotthuss (1806) para explicar a condutividade das soluções eletrolíticas em geral. A água é uma substância anfiprótica e, como tal, pode atuar como próton-doadora ou como próton-receptora. Por isso, a transferência sucessiva de íons  $H_3O^+$  em direção do cátodo deve-se principalmente à transferência sucessiva de prótons entre íons  $H_3O^+$  e moléculas  $H_2O$  que, desta forma, trocam de identidade. Analogamente, a transferência de íon  $OH^-$  em direção ao ânodo é atribuída principalmente à transferência sucessiva de prótons entre moléculas  $H_2O$  e íons  $OH^-$ , como é mostrado a seguir.



Note-se que, em ambos os casos, os prótons se movimentam em direção ao cátodo, mas o efeito, no primeiro caso, é a transferência de cargas positivas (íons H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>) na mesma direção, enquanto no segundo caso é a transferência de cargas negativas (íons OH<sup>-</sup>) em direção ao ânodo, na medida em que sucessivas moléculas de água, à esquerda, se convertem em íons oxidrila.

### 13.10 – APLICAÇÕES DAS CONDUTIVIDADES IÔNICAS

A condutividade iônica, em diluição infinita, é uma grandeza característica do próprio íon e independente da presença de outros íons. Essa é a razão pela qual o conhecimento das condutividades iônicas (Tabela 13.4) permite diversas aplicações, tais como:

- a) determinação da condutividade molar de eletrólitos fracos e de sais dificilmente solúveis;
- b) determinação da solubilidade de sais dificilmente solúveis;
- c) determinação do ponto final na análise volumétrica.

Já foi mostrado ser impraticável a determinação da condutividade molar limite de eletrólitos fracos, como o ácido acético, por extrapolação das medidas a diluição infinita. Todavia, a Lei da Aditividade das Condutividades Iônicas,

$$\Lambda_0 = \nu_+ \lambda_+ + \nu_- \lambda_- \quad (13.13)$$

é válida tanto para eletrólitos fortes como para eletrólitos fracos, embora as condutividades iônicas só possam ser determinadas pelo estudo dos eletrólitos fortes.

Assim, a condutividade molar limite do ácido acético é a soma das condutividades dos íons H<sup>+</sup> e CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>, a primeira sendo determinada em função do estudo dos ácidos fortes; a segunda, pelas medidas feitas com os acetatos que, como todos os sais, são eletrólitos fortes. Pode-se, pois, escrever, para a temperatura de 25 °C,

$$\Lambda_0 (\text{HAc}) = \lambda_{\text{H}^+} + \lambda_{\text{Ac}^-} = 34,982 + 4,09 = 39,072 \text{ mS.m}^2\text{mol}^{-1}$$

Alternativamente, chega-se ao mesmo resultado utilizando as condutividades molares limites de três eletrólitos fortes, pois, devido à independência das condutividades dos íons constituintes, se pode escrever:

$$\Lambda_0 (\text{HAc}) = \Lambda_0 (\text{HCl}) + \Lambda_0 (\text{NaAc}) - \Lambda_0 (\text{NaCl}) = 42,616 + 9,101 - 12,645 = 39,072 \text{ mS.m}^2\text{mol}^{-1}$$

Soluções saturadas de sais dificilmente solúveis são extremamente diluídas, de sorte que se torna impossível realizar medidas de condutividade, em concentrações ainda menores, com o fim

de extrapolar a diluição infinita. Aqui também se evita a dificuldade utilizando a aditividade das condutividades iônicas, como é o caso do cloreto de prata:

$$\Lambda_0(\text{AgCl}) = \lambda_{\text{Ag}^+} + \lambda_{\text{Cl}^-} = 6,192 + 7,234 = 13,83 \text{ mS.m}^2\text{mol}^{-1}$$

Alternativamente, chega-se ao mesmo resultado utilizando as condutividades de três sais facilmente solúveis:

$$\Lambda_0(\text{AgCl}) = \Lambda_0(\text{AgNO}_3) + \Lambda_0(\text{NaCl}) - \Lambda_0(\text{NaNO}_3) = 13,336 + 12,645 - 12,155 = 13,83 \text{ mS.m}^2\text{mol}^{-1}$$

A solubilidade de um sal, numa dada temperatura, é expressa pela concentração da solução saturada. Como se viu na seção 6.7, tem-se, nas soluções salinas saturadas, um equilíbrio entre o sal sólido e os íons hidratados dispersos na solução:



No caso de  $s$  representar a solubilidade do sal, tem-se, para a condutividade molar da solução saturada,

$$\Lambda = \frac{\kappa}{c} = \frac{\kappa}{s} \quad (13.27)$$

Entretanto, como a solução saturada de sais pouco solúveis é extremamente diluída, a sua condutividade molar limite está muito próxima da sua condutividade molar, isto é,  $\Lambda = \Lambda_0$ . Por esse motivo, com pequeno erro,

$$\begin{aligned} \Lambda_0 &= \frac{\kappa}{s} \\ s &= \frac{\kappa}{\Lambda_0} \end{aligned} \quad (13.28)$$

Mas a condutividade molar,  $\Lambda_0$ , de um sal pouco solúvel é dada pela regra da aditividade, enquanto a condutividade,  $\kappa$ , pode ser obtida experimentalmente.

### Exemplo 13.1

Determinar a solubilidade do AgCl na água a 25 °C, em mol.L<sup>-1</sup>, sabendo que a condutividade da solução é  $\kappa = 0,341 \text{ mS.m}^{-1}$ , tendo-se usado água de condutividade, cuja condutividade era de  $0,160 \text{ mS.m}^{-1}$ .

A condutividade molar,  $\Lambda_0$ , do AgCl, dada pela soma das condutividades iônicas, é igual a  $13,83 \text{ mS.m}^2\text{mol}^{-1}$ .

A condutividade própria do sal será

$$\kappa = (0,341 - 0,160) = 0,181 \text{ mS.m}^{-1}$$

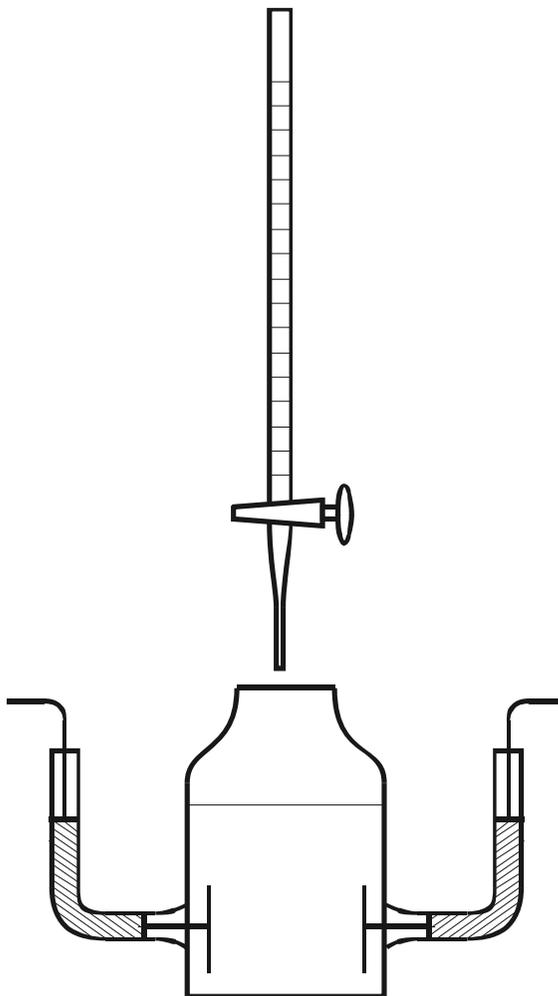
Portanto, segundo a equação (13.28), a solubilidade do AgCl será

$$s = \frac{0,181}{13,83} = 1,31 \times 10^{-2} \text{ mol.m}^{-3} = 1,31 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$$

Na análise volumétrica, avalia-se a quantidade de um componente de uma solução por meio do volume gasto de uma solução da qual é conhecido o teor de um reagente adequado. Essa operação, que se realiza com o auxílio de uma bureta, chama-se *titulação* e a fase crítica da operação é a determinação do ponto de equivalência, ou seja, do ponto em que a quantidade de reagente adicionado é

quimicamente equivalente à substância problema contida na solução. Qualquer propriedade que varie bruscamente em torno do ponto de equivalência pode servir, em princípio, para a sua localização.

As reações da análise volumétrica são, em geral, reações iônicas de neutralização, precipitação, formação de complexos e oxidação-redução.

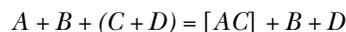


**Figura 13.5** – Célula para análise condutimétrica

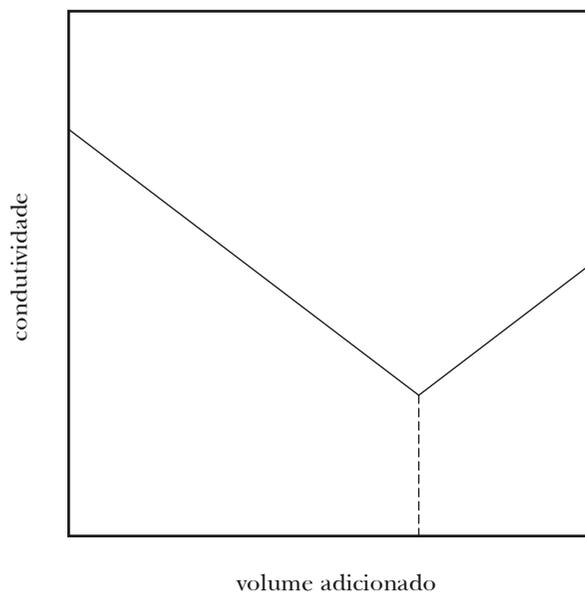
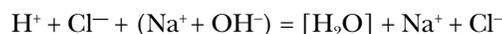
Durante o avanço dessas reações, verifica-se uma variação na condutividade da solução, à medida que se adiciona o reagente. Além disso, a curva de variação da condutividade com o volume de reagente adicionado apresenta um nítido ponto de descontinuidade quando se ultrapassa o ponto de equivalência por excesso de reagente. A quantidade de reagente consumido até o ponto de equivalência determina o teor da solução problema.

Como célula de condutividade, usa-se um recipiente de boca larga, com eletrodos de platina (Figura 13.5). Não interessa, no caso, determinar os valores absolutos da condutividade, mas apenas a sua variação no curso da titulação. Por isso, basta medir a variação da corrente que atravessa a célula, sob uma diferença de potencial constante.

Seja  $AB$  o eletrólito que se deseja titular e  $CD$  o eletrólito reagente. Quando os íons desses eletrólitos reagem entre si, de modo a formar uma substância  $AC$  pouco ionizada ou pouco solúvel, íons  $A$  da solução-problema são removidos e substituídos por íons  $D$  do reagente:



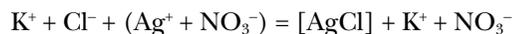
Quando  $\lambda_D < \lambda_A$ , a condutividade decresce. É o que ocorre na titulação de ácidos fortes por bases fortes ou inversamente: íons  $H^+$  e  $OH^-$ , que possuem elevada condutividade, são removidos sob forma de  $H_2O$  e substituídos por outros de menor condutividade (Figura 13.6). Assim, na titulação de uma solução de  $HCl$  por  $NaOH$ , tem-se:



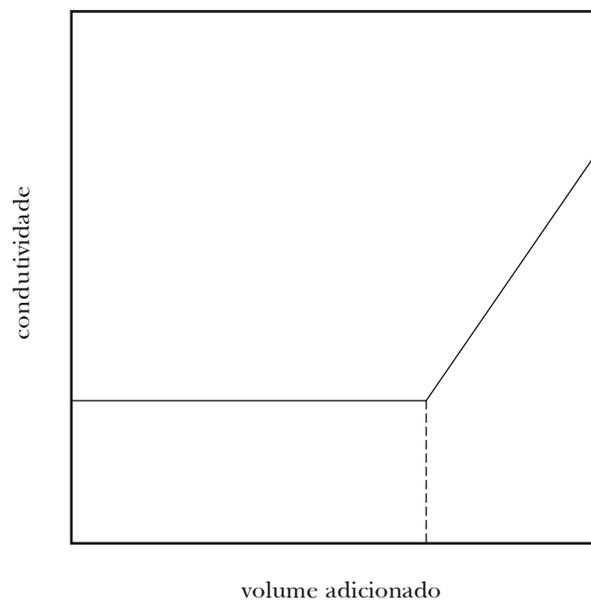
**Figura 13.6** – Titulação de um ácido forte com uma base forte

A condutividade diminui, mas, atingido o ponto de equivalência, o excesso de  $NaOH$  produz rápido aumento da condutividade. Duas ou três medidas feitas à esquerda do ponto de equivalência e outras tantas feitas à direita são suficientes para a determinação do ponto final, mediante o prolongamento das duas retas assim obtidas.

Quando  $\lambda_D \approx \lambda_A$ , a condutividade permanece praticamente inalterada, como acontece com certas reações de precipitação. É o caso da titulação de uma solução de  $KCl$  mediante uma solução-padrão de  $AgNO_3$ , isto é,

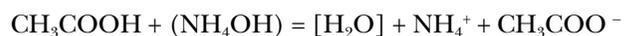


A condutividade permanece praticamente inalterada no curso da reação por serem próximas às condutividades dos íons  $NO_3^-$  e  $Cl^-$ . Mas, atingido o ponto de equivalência, o excesso de  $AgNO_3$  provoca rápido aumento da condutividade (Figura 13.7).

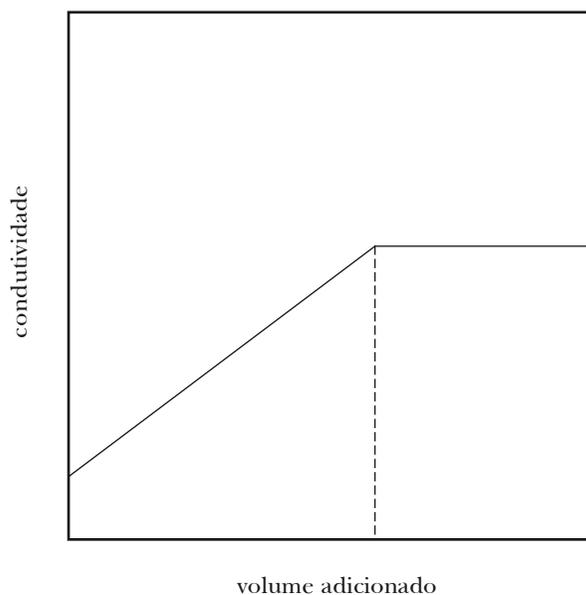


**Figura 13.7** – Titulação de precipitação

Quando  $\lambda_D < \lambda_A$ , a condutividade cresce. Assim, na titulação de um ácido fraco por uma base fraca:



o ácido acético é substituído pelo acetato de amônio, que é um eletrólito forte, produzindo aumento da condutividade. Mas, ultrapassado o ponto de equivalência, o excesso de base fraca,  $\text{NH}_4\text{OH}$ , não produz acréscimo sensível da condutividade, porque a sua dissociação, sendo pequena, é, além do mais, reprimida pela presença dos íons  $\text{NH}_4^+$  do sal formado (Figura 13.8).



**Figura 13.8** — Titulação de um ácido fraco com uma base fraca

### 13.11 – TEORIA DA CONDUTIVIDADE ELETROLÍTICA

Considere-se um eletrólito em diluição infinita. Nessas condições, ele se encontra em estado iônico ideal, ou seja, em estado de completa ionização e completa independência iônica. A condutividade molar do eletrólito nesse estado é, como se viu,

$$\Lambda_0 = (v_+ z_+ u_+^0 + v_- z_- u_-^0) F \quad (13.18)$$

Mas, à medida que aumenta a concentração (ou que diminui a diluição), se verifica a diminuição da condutividade molar e este decréscimo segue, nos eletrólitos fracos, um caminho diverso do que se verifica nos eletrólitos fortes (Figura 13.4).

Trata-se agora de investigar as causas responsáveis pela redução da condutividade molar por efeito do aumento da concentração, e as razões da diversidade de comportamento entre eletrólitos fracos e fortes no que diz respeito a esta variação.

Duas causas distintas podem ser apontadas para explicar os fatos observados. A primeira causa é a diminuição da condutividade molar com a concentração por efeito exclusivo da diminuição do grau de ionização do eletrólito, vale dizer, por efeito de diminuição do número de íons disponíveis para o transporte da corrente. Enquanto em diluição infinita tem-se  $\alpha = 1$ , em qualquer diluição menor tem-se  $\alpha < 1$ , e a condutividade molar será dada por

$$\Lambda = \alpha (v_+ z_+ u_+^0 + v_- z_- u_-^0) F \quad (13.29)$$

Admite-se, portanto, nessa formulação, que as mobilidades dos íons permanecem inalteradas em todas as concentrações, sendo sempre iguais aos valores correspondentes na diluição infinita.

A segunda causa é que a condutividade molar diminui com a concentração por efeito exclusivo de diminuição da *mobilidade* dos íons, provocada pelo incremento das atrações interiônicas, à medida que diminuem as distâncias entre eles. Assim, enquanto em diluição infinita as mobilidades têm valores máximos  $u_+^0$  e  $u_-^0$ , em qualquer outra diluição se tem  $u_+ < u_+^0$  e  $u_- < u_-^0$  e a condutividade molar será expressa por

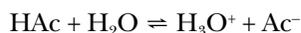
$$\Lambda = (v_+ z_+ u_+ + v_- z_- u_-) F \quad (13.30)$$

onde as mobilidades iônicas serão tanto mais reduzidas quanto maior a concentração.

É evidente que as duas causas apontadas não se excluem necessariamente. Mas é certo também que a primeira será predominante no caso dos eletrólitos fracos, enquanto a segunda, de grande relevância nos eletrólitos fortes.

### 13.12 – CONDUTIVIDADE DE ELETRÓLITOS FRACOS

Nos eletrólitos fracos, tem-se um verdadeiro equilíbrio químico entre moléculas e íons, muito deslocado a favor dos reagentes, o que significa um reduzido grau de ionização. Assim, por exemplo, o ácido acético é um eletrólito fraco em solução aquosa devido à sua reduzida força protogênica em relação à água:



Ao reduzir-se o volume da solução em que está dissolvido o eletrólito fraco, se reduz também o seu grau de ionização na forma de Lei da Diluição de Ostwald (seção 6.4). A atração interiônica nunca chega a ser importante nos eletrólitos fracos justamente porque a aproximação entre os íons é acompanhada da diminuição do seu número.

Por isso, em primeira instância, pode-se ignorar, no estudo dos eletrólitos fracos, qualquer efeito relativo à atração interiônica. Nessa hipótese, a razão entre a condutividade molar em diluição infinita,  $\Lambda_0$ , é igual ao grau de ionização do eletrólito fraco na concentração referida. Dividindo-se a equação (13.29) pela (13.18), tem-se:

$$\frac{\Lambda}{\Lambda_0} = \frac{\alpha(v_+ z_+ u_+^0 + v_- z_- u_-^0)F}{(v_+ z_+ u_+^0 + v_- z_- u_-^0)F} = \alpha \quad (13.31)$$

Entretanto, num tratamento mais rigoroso dos eletrólitos fracos, não se pode ignorar inteiramente a existência de forças interiônicas, embora débeis. Nesse caso, a condutividade molar não é expressa pela equação (13.29), mas por

$$\Lambda = \alpha(v_+ z_+ u_+ + v_- z_- u_-)F \quad (13.32)$$

onde as mobilidades iônicas são inferiores às mobilidades em diluição infinita,  $u^0$ .

Efetuando agora a razão entre as condutividades, tem-se:

$$\frac{\Lambda}{\Lambda_0} = \frac{\alpha(v_+ z_+ u_+ + v_- z_- u_-)F}{(v_+ z_+ u_+^0 + v_- z_- u_-^0)F}$$

de onde se tira

$$\alpha = \frac{\Lambda(v_+ z_+ u_+^0 + v_- z_- u_-^0)F}{\Lambda_0(v_+ z_+ u_+ + v_- z_- u_-)F}$$

Mas, em virtude da (13.18),

$$\alpha = \frac{\Lambda}{(v_+ z_+ u_+ + v_- z_- u_-)} = \frac{\Lambda}{\Lambda'} \quad (13.33)$$

Percebe-se que essa expressão difere da (13.31) porque ao invés de se ter no denominador

$$\Lambda_0 = (v_+ z_+ u_+^0 + v_- z_- u_-^0)F$$

tem-se

$$\Lambda' = (v_+ z_+ u_+ + v_- z_- u_-)F \quad (13.34)$$

A quantidade  $\Lambda'$  pode ser entendida como sendo a condutividade molar do eletrólito fraco completamente ionizado, porém num estado hipotético, no qual as mobilidades iônicas seriam aquelas que realmente correspondem à concentração iônica considerada.

Comparando as duas razões de condutividade molar (13.31) e (13.33), vê-se que a segunda ( $\Lambda/\Lambda'$ ) é maior que a primeira ( $\Lambda/\Lambda_0$ ) e representa o grau de dissociação verdadeiro do eletrólito fraco, enquanto a outra dá um valor aparente ou aproximado.

### Exemplo 13.2

Calcular o grau de ionização do ácido acético numa solução 0,1 mol.L<sup>-1</sup> a 25 °C, sabendo que a sua condutividade molar é  $\Lambda = 0,5201 \text{ S.m}^2\text{mol}^{-1}$ .

A condutividade molar limite do ácido acético, calculada pela soma das condutividades iônicas molares, é  $\Lambda_0 = 39,072 \text{ S.m}^2\text{mol}^{-1}$ . A razão (13.31) dá um valor aproximado do grau de ionização, isto é

$$\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda_0} = \frac{0,5201}{39,072} = 0,0133 = 1,33\%$$

Obtém-se o valor exato pela equação (13.33), caso se possa calcular  $\Lambda'$ . Para isso, é preciso considerar, preliminarmente, que a fração da concentração do ácido que se encontra dissociada é  $\alpha$  ou, aproximadamente,

$$\alpha = 0,1 \times 0,0133 = 0,00133 \text{ mol.L}^{-1}$$

Tomem-se, agora, três eletrólitos fortes e, portanto, completamente ionizados, nessa mesma concentração. A condutividade do ácido acético que se supõe, *completamente ionizado na concentração* 0,00133 seria, pois,

$$\Lambda'(\text{HAc}) = \Lambda(\text{HCl}) + \Lambda(\text{NaAc}) - \Lambda(\text{NaCl})$$

O resultado encontrado foi  $\Lambda' = 38,540$  e, como consequência, o grau de dissociação real é

$$\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda'} = \frac{0,5201}{38,540} = 0,0135 = 1,35\%$$

valor que, se tendo levado em conta as atrações interiônicas, é um pouco superior ao valor aparente.

Com esse exemplo, verifica-se que, para fins práticos, o grau de dissociação dos eletrólitos fracos pode ser dado simplesmente pela razão  $\Lambda/\Lambda_0$ .

### 13.13 – CONDUTIVIDADE DE ELETRÓLITOS FORTES

Nos eletrólitos fortes, a condutividade molar diminui *linearmente* com a raiz quadrada da concentração, na região de concentrações moderadas, sendo o fato traduzido pela equação de Kohlrausch (13.15):

$$\Lambda = \Lambda_0 - b\sqrt{c}$$

Os eletrólitos fortes, e entre esses notadamente os sais, encontram-se completamente ionizados em todas as concentrações, embora em concentrações maiores se possam formar pares iônicos (equivalentes a moléculas não dissociadas), especialmente quando os íons são bi ou trivalentes.

Portanto, a causa responsável pela diminuição da condutividade molar com a concentração deve ser atribuída, nesse caso, essencialmente à redução da mobilidade iônica permanecendo constante o número de íons disponíveis para o transporte da corrente, pelo menos enquanto a concentração for moderada. Deve-se interpretar quantitativamente a condutividade dos eletrólitos fortes utilizando os recursos da teoria da atração interiônica, de Debye e Hückel (1923), sucintamente exposta nas seções 6.9 e 6.12.

Uma solução de um eletrólito forte possui uma “estrutura” em que cada íon está envolvido por uma atmosfera de carga igual e oposta. A densidade elétrica dessa atmosfera diminui radialmente do íon central para a periferia, mas, sendo perfeitamente simétrica, os centros de carga da atmosfera e do íon central coincidem perfeitamente.

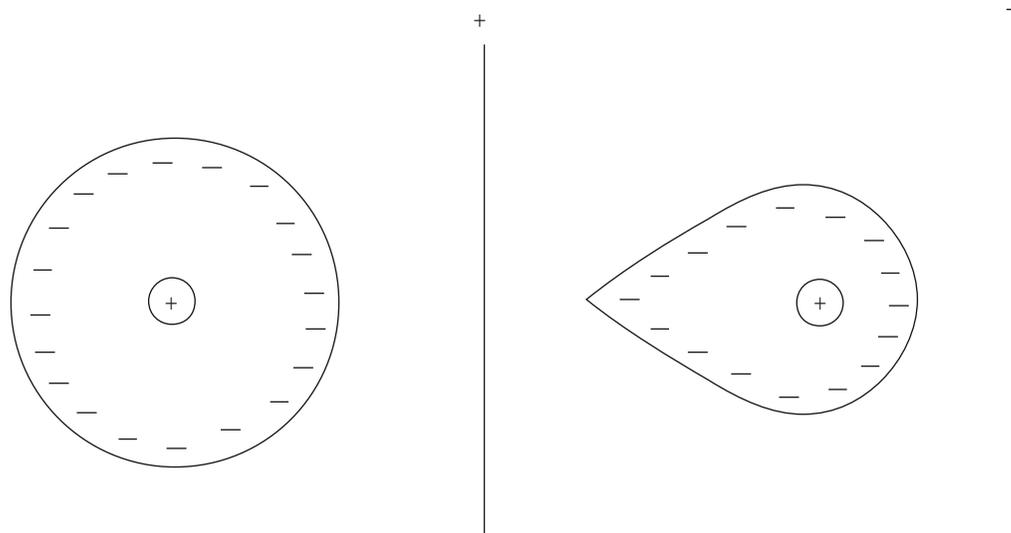
Considere-se um cátion  $i$ , de carga  $z_i$ , que se desloca com uma velocidade  $s$ , sob um gradiente de potencial  $E/l$ , em direção ao cátodo situado à direita. A força motriz que atua sobre o íon será  $z_i e(E/l)$ , a qual se contrapõe uma resistência gerada por três forças distintas.

A primeira é uma força de atrito proporcional à velocidade do íon em relação ao solvente considerado imóvel:

$$f_i = K_i s \quad (13.35)$$

onde  $K_i$  é o coeficiente de atrito do solvente opondo-se ao movimento do íon  $i$ . Se a Lei de Stokes for válida no caso, essa força de atrito é dada por  $6\pi\eta rs$ , onde  $\eta$  é o coeficiente de viscosidade do solvente,  $r$  é o raio do íon e  $s$  sua velocidade.

A segunda força tem origem num *efeito de assimetria* ou de *relaxação da atmosfera iônica*. Quando o cátion se desloca para a direita, ele se afasta do centro de simetria da respectiva atmosfera negativa. Mas essa não se refaz na frente do íon com a mesma rapidez que se desfaz atrás, tornando-se assimétrica. O íon, que antes era atraído com a mesma intensidade em todas as direções, fica sujeito agora a uma força oposta ao seu deslocamento (Figura 13.9).



**Figura 13.9** – Atmosfera iônica na ausência e na presença de um campo elétrico

É claro que durante o deslocamento do íon central, se verifica uma redistribuição dos íons na sua vizinhança, tendendo a restabelecer o equilíbrio anterior. Se o equilíbrio se restabelecesse instantaneamente, a simetria da atmosfera não seria perturbada. Mas um certo tempo, chamado tempo de relaxação, é necessário para isso. O tempo de relaxação pode ser calculado e é o responsável pela assimetria da atmosfera iônica.

A terceira força tem origem num *efeito eletroforético*, assim chamado pela semelhança com o que se opõe ao movimento de uma partícula coloidal num campo elétrico. O solvente em torno de um íon positivo contém mais íons negativos que positivos. Por outro lado, as cargas negativas com sua água de hidratação deslocam-se em direção oposta ao íon positivo. Tudo se passa como se esse se deslocasse contra uma corrente de moléculas do solvente. Em resumo, os íons não se deslocam num solvente estacionário, como se admitiu ao considerar a força de atrito  $K_i s$ , mas num meio que se desloca em direção oposta. Conclui-se, portanto, que uma força de atrito *adicional* deve ser considerada.

Com base nesses argumentos, Debye, Hückel e depois Onsager (1926) estabeleceram uma relação entre a condutividade molar,  $\Lambda$ , e a condutividade molar limite,  $\Lambda_0$ , de um eletrólito, conhecida como *equação de Onsager*:

$$\Lambda = \Lambda_0 - (A + B\Lambda_0)\sqrt{c} \quad (13.36)$$

onde  $A$  e  $B$  são constantes que só dependem da natureza do solvente e da temperatura.

Para um eletrólito uniunivalente,

$$A = \frac{z^2 e F}{3\pi\eta} \left( \frac{2}{\epsilon RT} \right)^{1/2} \quad \text{e} \quad B = \frac{qz^3 e F^2}{24\pi\epsilon RT} \left( \frac{2}{\epsilon RT} \right)^{1/2}$$

onde  $z$  é a carga do cátion e do ânion,  $e$  é a carga do elétron,  $\eta$  é a viscosidade do solvente,  $\epsilon$  é a permissividade do solvente,  $F$  é o faraday e  $q$  é uma constante igual a 0,586. Valores dos coeficientes de Debye-Hückel-Onsager,  $A$  e  $B$ , para eletrólitos uniunivalentes a 25 °C são apresentados na Tabela 13.6.

### 13.14 – VERIFICAÇÃO DA EQUAÇÃO DE ONSAGER

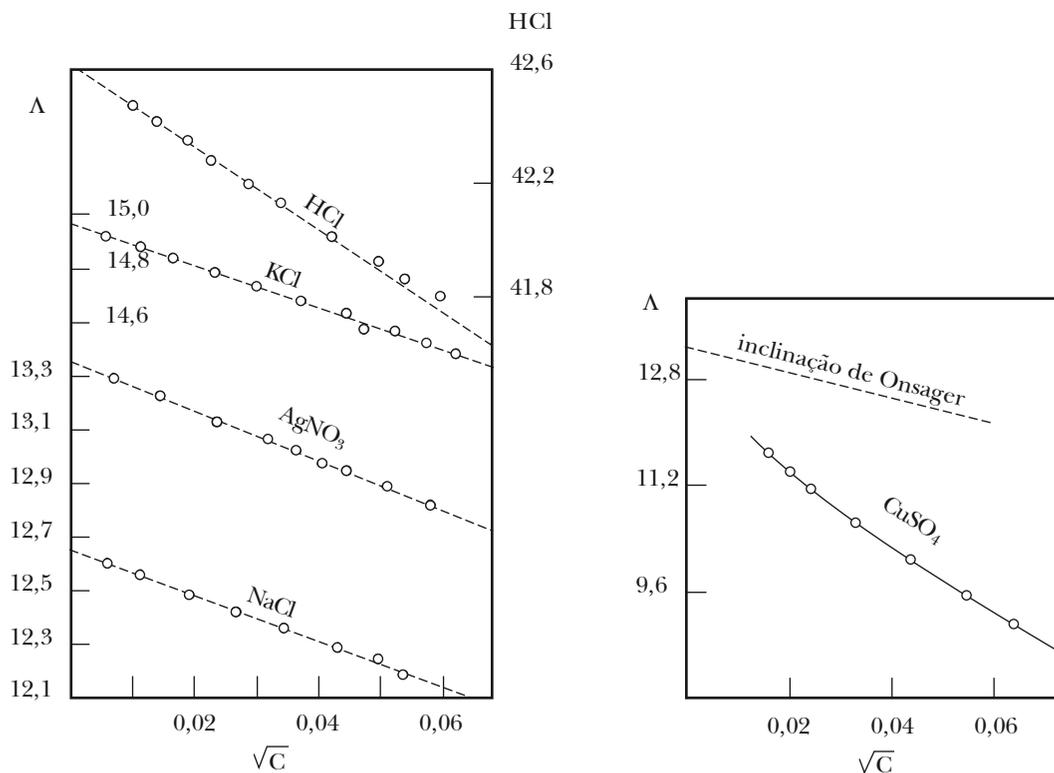
A equação de Onsager mostra que a teoria da atração interiônica, supondo o eletrólito completamente ionizado ( $\alpha = 1$ ), conduz a uma relação linear entre a condutividade molar e a raiz quadrada da concentração, tal como se verifica experimentalmente [equação (13.12)]. Todavia, o importante neste confronto entre a teoria e a realidade é constatar se a inclinação das retas de condutividade é numericamente igual à quantidade  $(A + B\Lambda_0)$ , onde  $A$  e  $B$  têm os valores dados pela Tabela 13.6, e  $\Lambda_0$  é um dado empírico obtido por cuidadosa extrapolação. Deve-se ter presente, ainda, que a equação de Onsager é uma expressão limite, válida unicamente para soluções muito diluídas, pois na sua dedução postulou-se um volume nulo para os íons, considerados então como simples pontos de carga.

TABELA 13.6 – COEFICIENTES DE DEBYE-HÜCKEL-ONSAGER PARA ELETRÓLITOS (1-1) A 25 °C

| Solvente        | $A \text{ mS.m}^2\text{mol}^{-1}/(\text{mol.L}^{-1})^{1/2}$ | $B (\text{mol.L}^{-1})^{-1/2}$ |
|-----------------|---|--------------------------------|
| água            | 6,02  | 0,229                          |
| álcool metílico | 15,61   | 0,923                          |
| álcool etílico  | 8,97  | 1,33                           |
| acetona         | 3,28  | 1,63                           |
| nitrobenzeno    | 4,42  | 0,776                          |

No diagrama da Figura 13.10 são comparados os dados experimentais obtidos com eletrólitos uniunivalentes em solução aquosa, a 25 °C, com as retas previstas pela equação de Onsager.

A concordância é excelente até concentrações próximas de 0,002 mol.L<sup>-1</sup>. Mas, para eletrólitos do tipo 1-2 ou 2-1, a região de validade da equação de Onsager é menor, verificando-se discrepâncias ainda maiores nos eletrólitos do tipo 2-2, 3-2 etc., casos em que, nos termos da Lei de Coulomb, as atrações interiônicas são muito mais fortes. Nesses casos, as condutividades molares são inferiores às previstas pela equação de Onsager e a inclinação das retas é mais acentuada que a calculada, como é o caso do CuSO<sub>4</sub> (Figura 13.10).



**Figura 13.10** – Verificação da equação de Onsager

A explicação encontra-se na redução do número de íons disponíveis para o transporte da corrente, quer pela formação de moléculas, à custa dos íons, quer pela formação e pares iônicos equivalentes a moléculas não dissociadas, como se verifica com os sais. Em outras palavras, o grau de dissociação desses eletrólitos se torna inferior à unidade e a parte do eletrólito que se encontra sob a forma de íons é agora igual a  $\alpha c$ . A condutividade de um mol do eletrólito sob forma de íons livres, na concentração  $\alpha c$ , será então

$$\Lambda' = \Lambda_0 - (A + B\Lambda_0)\sqrt{\alpha c} \quad (13.38)$$

onde  $\Lambda'$  é a quantidade já definida na equação (13.34).

Vê-se que a diferença entre  $\Lambda_0$  e  $\Lambda'$  se deve unicamente ao termo de atração interiônica  $(A + B\Lambda_0)\sqrt{\alpha c}$ . Mas a condutividade medida  $\Lambda$ , e a quantidade  $\Lambda'$  guardam entre si a relação (13.33)

$$\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda'} \quad \text{ou} \quad \Lambda = \alpha\Lambda'$$

Portanto, para eletrólitos fortes em que se formam pares iônicos ou moléculas não dissociadas, se tem:

$$\Lambda = \alpha \left[ \Lambda_0 - (A + B\Lambda_0)\sqrt{\alpha c} \right] \quad (13.39)$$

equação que reflete a conjugação de dois efeitos: a atração interiônica e a redução do número de íons livres ( $\alpha < 1$ ). Essa equação é particularmente adequada para eletrólitos intermediários, cujos íons possuem valências elevadas, como também para soluções cujo solvente possui baixa constante dielétrica.

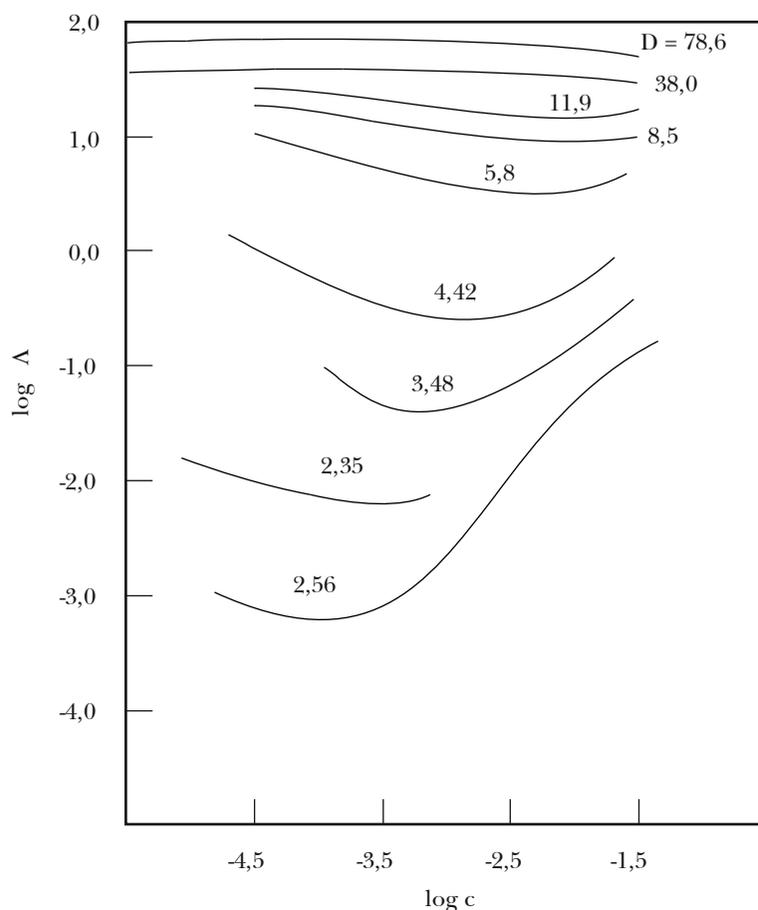
Como  $A$ ,  $B$  e  $\Lambda_0$  são dados, é possível resolver a equação (13.39) para calcular o grau de dissociação,  $\alpha$ , do eletrólito, em qualquer concentração  $c$ . Mas a equação envolve  $\alpha^{3/2}$ , sendo mais conveniente determinar  $\alpha$  por uma série de aproximações.

Tratando-se de eletrólitos fracos, como os ácidos e bases orgânicas, o grau de ionização é tão pequeno que o termo  $(A + B\Lambda_0)\sqrt{\alpha c}$  na equação (13.39) pode ser desprezado como parcela, uma vez que  $(A + B\Lambda_0)\sqrt{\alpha c} \ll \Lambda_0$ , o que permite escrever, com pequeno erro, para eletrólitos fracos

$$\Lambda = \alpha\Lambda_0 \quad \text{ou} \quad \alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda_0}$$

tal como havia sido estabelecido na equação (13.31).

A formação de pares iônicos numa solução de eletrólito de dada concentração é tanto mais abundante quanto maior o potencial dos íons (carga/raio) e quanto menor a constante dielétrica do solvente. Como o raio a considerar é o do íon solvatado, percebe-se que o grau de hidratação dos íons é fator ponderável na sua geminação.



**Figura 13.11** – Influência da constante dielétrica na condutividade de soluções de nitrato de tetraisoamilamônio em misturas de água e dioxano a 25 °C

Em solventes de baixa constante dielétrica, não se formam apenas pares iônicos,  $M^+A^-$ , mas, em concentrações maiores, formam-se até mesmo íons triplos ou tripletos. Esses diferem dos íons geminados por terem uma carga líquida como  $(M^+A^-M^+)$  ou  $(A^-M^+A^-)$  e podem assim contribuir para o transporte de corrente.

A existência desses tripletos explica por que a condutividade molar de certos eletrólitos dissolvidos em solventes de baixa constante dielétrica passa por um mínimo, crescendo depois com a concentração do eletrólito (Figura 13.11). É que a formação dos dupletos contribui, inicialmente, para a diminuição de  $\Lambda$ , mas, em concentrações mais elevadas, os dupletos vão se convertendo em tripletos que conduzem a corrente, elevando novamente a condutividade molar.

### 13.15 – PROBLEMAS PROPOSTOS

**13.1)** Uma célula de condutividade possui uma constante igual a  $2,50 \text{ cm}^{-1}$ . Calcule a resistência que essa célula apresenta à passagem da corrente elétrica quando cheia de um eletrólito cuja condutividade é igual a  $0,657 \text{ S.m}^{-1}$ .

**13.2)** Uma célula de condutividade apresenta, na temperatura de  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ , uma resistência à passagem da corrente elétrica de  $1050 \text{ } \Omega$  quando contém uma solução  $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$  de KCl para a qual  $\Lambda = 14,13 \text{ mS.m}^2\text{mol}^{-1}$ . Qual será a resistência dessa célula quando a mesma contiver uma solução cuja condutividade é igual a  $0,458 \text{ S.m}^{-1}$ ?

**13.3)** Uma célula de condutividade possui dois eletrodos paralelos de  $1,25 \text{ cm}^2$  de área distando  $10,50 \text{ cm}$ . Quando cheia de uma solução de um eletrólito, a resistência verificada foi de  $1996 \text{ } \Omega$ . Calcule a constante da célula e a condutividade da solução.

**13.4)** Quando cheia com uma solução de acetato de sódio de concentração igual a  $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ , uma célula de condutividade apresenta uma resistência à passagem da corrente elétrica igual a  $1492 \text{ } \Omega$ . Sabendo que a condutividade molar do acetato de sódio é igual a  $8,376 \text{ mS.m}^2\text{mol}^{-1}$ , calcule a constante da célula.

**13.5)** Uma célula de condutividade contendo uma solução de KCl  $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$  fornece, a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ , uma resistência de  $910 \text{ } \Omega$ . Qual será a resistência desta célula quando cheia de uma solução cuja condutividade a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  é  $0,532 \text{ S.m}^{-1}$ ? Para o KCl  $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$   $\Lambda = 14,13 \text{ mS.m}^2\text{mol}^{-1}$ .

**13.6)** Uma célula de condutividade, cuja distância entre os eletrodos é igual a  $6,0 \text{ cm}$ , apresenta uma resistência de  $11200 \text{ } \Omega$  na temperatura de  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ , quando cheia com uma solução aquosa de KCl de concentração igual a  $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ . Sabendo que a condutividade do KCl é igual a  $77,364 \text{ mS.m}^{-1}$ , calcule a constante da célula e a área média dos eletrodos.

**13.7)** Quando uma solução aquosa de nitrato de prata de concentração igual a  $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$  é colocada numa célula de condutividade cuja constante é igual a  $40 \text{ m}^{-1}$ , a mesma apresenta uma resistência igual a  $320 \text{ } \Omega$ . Calcule a condutividade molar do  $\text{AgNO}_3$  nessas condições.

**13.8)** Uma célula de condutividade contendo uma solução aquosa de ácido acético de concentração igual a  $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$  na temperatura de  $30 \text{ }^\circ\text{C}$  apresenta uma resistência à passagem da corrente elétrica igual a  $1351 \text{ } \Omega$ . Se a distância média entre os eletrodos da célula é de  $0,5 \text{ cm}$ , calcule a constante da célula e a área média dos eletrodos. A condutividade do ácido acético a  $30 \text{ }^\circ\text{C}$  é igual a  $82,16 \text{ mS.m}^{-1}$ .

**13.9)** A medida da condutividade do bromato de potássio a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  na concentração de  $147,74 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  acusou um valor de  $1,531 \text{ S.m}^{-1}$ . Calcule a condutividade molar do  $\text{KBrO}_3$  nessa concentração.

**13.10)** Na temperatura de 25 °C, a condutividade molar em diluição infinita do LiCl é de 11,503 mS.m<sup>2</sup>.mol<sup>-1</sup>. O número de transporte do ânion, em diluição infinita, é 0,664. Calcule a mobilidade dos íons Cl<sup>-</sup> e Li<sup>+</sup>.

**13.11)** As mobilidades iônicas dos íons Na<sup>+</sup> e Cl<sup>-</sup> são iguais, respectivamente, a 5,19 x 10<sup>-8</sup> e 7,91 x 10<sup>-8</sup> m<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>.V<sup>-1</sup>. Calcule a condutividade molar limite do NaCl e os números de transporte do cátion e do ânion.

**13.12)** Na temperatura de 25 °C, a condutividade molar limite do MgCl<sub>2</sub> é de 25,87 mS.m<sup>2</sup>.mol<sup>-1</sup>. O número de transporte do ânion, em diluição infinita, é 0,590. Calcule a mobilidade dos íons Cl<sup>-</sup> e Mg<sup>2+</sup>.

**13.13)** A 25 °C, a resistência de uma célula contendo uma solução 0,01 mol.L<sup>-1</sup> de KCl é de 525 Ω. A resistência da mesma célula contendo uma solução 0,1 mol.L<sup>-1</sup> de NH<sub>4</sub>OH é de 2030 Ω. Qual o grau de dissociação aparente do hidróxido de amônio?  $\Lambda_{0KCl} = 14,99$  mS.m<sup>2</sup>.mol<sup>-1</sup>;  $\lambda_{NH_4^+} = 7,35$  mS.m<sup>2</sup>.mol<sup>-1</sup>;  $\lambda_{OH^-} = 19,91$  mS.m<sup>2</sup>.mol<sup>-1</sup>)

**13.14)** As condutividades molares limites do NaOH, HCl e NaCl a 25 °C são, respectivamente, 24,780 mS.m<sup>2</sup>.mol<sup>-1</sup>, 42,616 mS.m<sup>2</sup>.mol<sup>-1</sup> e 12,645 mS.m<sup>2</sup>.mol<sup>-1</sup>. Sabendo que o produto iônico da água, K<sub>w</sub>, vale 1,008 x 10<sup>-14</sup> nessa temperatura, determine a condutividade da água mais pura que pode existir na temperatura de 25 °C.

**13.15)** Calcule a condutividade molar limite do NH<sub>4</sub>OH a partir dos seguintes dados:

Ba(OH)<sub>2</sub>       $\Lambda_0 = 45,76$  mS.m<sup>2</sup>.mol<sup>-1</sup>

BaCl<sub>2</sub>       $\Lambda_0 = 24,06$  mS.m<sup>2</sup>.mol<sup>-1</sup>

NH<sub>4</sub>Cl       $\Lambda_0 = 12,98$  mS.m<sup>2</sup>.mol<sup>-1</sup>

**13.16)** A condutividade molar em diluição infinita do sal de potássio do ácido benzóico é 10,588 mS.m<sup>2</sup>.mol<sup>-1</sup> a 25 °C. Qual o valor de  $\Lambda_0$  para o ácido benzoico? As condutividades iônicas molares do K<sup>+</sup> e do H<sup>+</sup> são, respectivamente, 7,352 mS.m<sup>2</sup>.mol<sup>-1</sup> e 34,98 mS.m<sup>2</sup>.mol<sup>-1</sup> a 25 °C.

**13.17)** A condutividade de uma solução saturada de AgBr, após ser descontada a condutividade da água utilizada no preparo da solução, é igual a 1,174 x 10<sup>-2</sup> mS.m<sup>-1</sup> na temperatura de 25 °C. Calcule a solubilidade do AgBr sabendo que as condutividades iônicas molares são  $\lambda_{Ag^+} = 6,192$  mS.m<sup>2</sup>.mol<sup>-1</sup> e  $\lambda_{Br^-} = 7,840$  mS.m<sup>2</sup>.mol<sup>-1</sup>.

**13.18)** Calcule o valor da condutividade de uma solução saturada de sulfato de bário a 25 °C sabendo que o produto de solubilidade desse sal nessa temperatura é igual a 1,1 x 10<sup>-10</sup> e que as condutividades iônicas molares limites são  $\lambda_{Ba^{2+}} = 12,72$  mS.m<sup>2</sup>.mol<sup>-1</sup> e  $\lambda_{SO_4^{2-}} = 16,0$  mS.m<sup>2</sup>.mol<sup>-1</sup>. A condutividade da água usada para o preparo da solução é igual a 0,16 mS.m<sup>-1</sup>.

**13.19)** O valor de  $\Lambda_0$  para o NH<sub>4</sub>Cl é de 14,97 mS.m<sup>2</sup>.mol<sup>-1</sup> a 25 °C. O número de transporte do cátion em diluição infinita é de 0,4907. Calcule a condutividade dos íons e suas mobilidades.

## RESPOSTAS

**13.1)** 380,5 Ω

**13.2)** 333,1 Ω

**13.3)** 840 m<sup>-1</sup>; 0,421 S.m<sup>-1</sup>

**13.4)** 125 m<sup>-1</sup>

**13.5)**  $241,7 \Omega$

**13.6)**  $k' = 866,48 \text{ m}^{-1}$ ;  $A = 6,925 \text{ m}^2$

**13.7)**  $12,5 \text{ mS.m}^2.\text{mol}^{-1}$

**13.8)**  $k' = 110,998 \text{ m}^{-1}$ ;  $A = 4,5 \times 10^{-5} \text{ m}^2$

**13.9)**  $10,4 \text{ mS.m}^2.\text{mol}^{-1}$

**13.10)**  $u_+ = 4,005 \times 10^{-8} \text{ m}^2\text{s}^{-1}\text{V}^{-1}$ ;  $u_- = 7,915 \times 10^{-8} \text{ m}^2\text{s}^{-1}\text{V}^{-1}$

**13.11)**  $\Lambda_0 = 12,641 \text{ mS.m}^2.\text{mol}^{-1}$ ;  $t_+ = 0,396$ ;  $t_- = 0,604$

**13.12)**  $u_+ = 5,496 \times 10^{-8} \text{ m}^2\text{s}^{-1}\text{V}^{-1}$ ;  $u_- = 7,909 \times 10^{-8} \text{ m}^2\text{s}^{-1}\text{V}^{-1}$

**13.13)**  $1,42 \%$

**13.14)**  $5,497 \times 10^{-6} \text{ S.m}^{-1}$

**13.15)**  $23,83 \text{ mS.m}^2.\text{mol}^{-1}$

**13.16)**  $38,22 \text{ mS.m}^2.\text{mol}^{-1}$

**13.17)**  $1,571 \times 10^{-4} \text{ g.L}^{-1}$

**13.18)**  $4,62 \times 10^{-4} \text{ S.m}^{-1}$

**13.19)**  $u_+ = 7,612 \times 10^{-8} \text{ m}^2\text{s}^{-1}\text{V}^{-1}$ ;  $7,901 \times 10^{-8} \text{ m}^2\text{s}^{-1}\text{V}^{-1}$

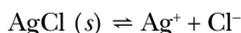
## 14.1 – PRODUTO DE SOLUBILIDADE

Na solução saturada de um sal, estabelece-se um equilíbrio entre o sal sólido (que é por natureza uma substância iônica) e os respectivos íons hidratados e dispersos na solução. Se o sal for pouco solúvel, a concentração dos íons na solução é pequena e dificilmente se formam pares iônicos. A dissociação do sal dissolvido é completa.

Em primeira instância, considere-se, como exemplo, um sal uniunivalente pouco solúvel, como o cloreto de prata, em equilíbrio com os respectivos íons, em solução saturada,



ou, de maneira mais simples,



A constante termodinâmica deste equilíbrio será, então,

$$K = \frac{a_{\text{Ag}^+} a_{\text{Cl}^-}}{a_{\text{AgCl}}} \quad (14.1)$$

Mas, como se sabe, a atividade das substâncias sólidas puras é igual à unidade. Como consequência, o produto das atividades iônicas é constante, numa dada temperatura, isto é,

$$K_s = a_{\text{Ag}^+} a_{\text{Cl}^-} \quad (14.2)$$

A essa constante se deu o nome de *constante do produto de solubilidade*, ou simplesmente, produto de solubilidade, por depender da solubilidade do sal. Mas a atividade de um soluto é expressa por uma das variáveis de concentração (fração molar, molaridade, molalidade) multiplicada pelo coeficiente de atividade correspondente, isto é,

$$a_x = \gamma_x x \quad a_c = \gamma_c c \quad a_m = \gamma_m m \quad (14.3)$$

Adotando a molaridade como forma de expressar a concentração e suprimindo o subscrito em  $\gamma_c$ , tem-se, para o produto de solubilidade do AgCl,

$$K_s = c_{\text{Ag}^+} c_{\text{Cl}^-} = c_{\text{Ag}^+} c_{\text{Cl}^-} \gamma_{\pm}^2 \quad (14.4)$$

onde  $\gamma_{\pm} = (\gamma_+ \gamma_-)^{1/2}$  é o coeficiente de atividade iônica média do AgCl.

Quando o sólido é pouco solúvel e a solução não contém eletrólitos estranhos, a força iônica do meio é reduzida e o coeficiente  $\gamma_{\pm}$  se aproxima da unidade (seção 6.10). Tem-se, então, como expressão *aproximada* do produto de solubilidade do AgCl,

$$K_s' = c_{\text{Ag}^+} c_{\text{Cl}^-} \quad (14.5)$$

Entre o produto de solubilidade exato e o aproximado de um eletrólito uniunivalente, tem-se, pois, a relação

$$K_s = K_s' \gamma_{\pm}^2 \quad (14.6)$$

O produto de solubilidade está relacionado à solubilidade do sal. A solubilidade de um sal é a sua concentração na solução saturada. Representando por  $S_0$  a solubilidade do sal na água pura, tem-se, para o cloreto de prata,

$$c_{AgCl} = c_{Ag^+} = c_{Cl^-} = S_0$$

$$K_s = S_0^2 \quad (14.7)$$

A solubilidade do AgCl a 25 °C, determinada em função da condutividade (seção 13.12), é

$$S_0 = 1,31 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$$

o que dá

$$K_s = (1,31 \times 10^{-5})^2 = 1,72 \times 10^{-10}$$

Mas o *verdadeiro* produto de solubilidade do AgCl é dado, segundo as equações (14.6) e (14.7), por

$$K_s = (S_0 \gamma_{\pm})^2 \quad (14.8)$$

A solução saturada de um sal pouco solúvel é bastante diluída e o coeficiente de atividade iônica média pode ser calculado com suficiente rigor mediante a equação limite de Debye-Hückel, como se viu na seção 6.12, isto é,

$$\log \gamma_{\pm} = -Az_+z_- \sqrt{I} \quad (14.9)$$

onde  $I$  é a força iônica da solução definida na seção 6.9, ou seja,

$$I = \frac{1}{2} \sum_i c_i z_i^2 \quad (14.10)$$

Mas numa solução em que o único eletrólito é o AgCl, a força iônica é igual à concentração do sal. Como o solvente é água, a 25°C,  $A = 0,509$  e a equação (14.9) dá

$$\log \gamma_{\pm} = -0,509 \sqrt{1,31 \times 10^{-5}} = -1,843 \times 10^{-3}$$

$$\gamma_{\pm} = 0,996$$

O verdadeiro produto de solubilidade do AgCl será, então, segundo a equação (14.8),

$$K_s = (1,31 \times 10^{-5} \times 0,996)^2 = 1,706 \times 10^{-10}$$

As equações estabelecidas para um sal uniunivalente podem ser *generalizadas* para qualquer sal, da forma que segue:

$$M_{\nu_+} A_{\nu_-} (s) \rightleftharpoons \nu_+ M^+ + \nu_- A^- \quad (14.11)$$

$$K = \frac{a_{M^+}^{\nu_+} a_{A^-}^{\nu_-}}{a_{M_{\nu_+} A_{\nu_-}}} \quad (14.12)$$

$$K_s = a_{M^+}^{\nu_+} a_{A^-}^{\nu_-} \quad (14.13)$$

Este resultado é a expressão geral do *princípio do produto de solubilidade*, estabelecido por Nernst (1889): na solução saturada de um sal, o produto das atividades dos íons constituintes, quando cada atividade é elevada à potência que lhe corresponde, é constante numa dada temperatura, qualquer que seja a natureza dos outros eletrólitos presentes na solução.

Fazendo  $\nu_+ + \nu_- = \nu$  e lembrando que o coeficiente de atividade iônica média de um eletrólito é

$$\gamma_{\pm} = (\gamma_+^{\nu_+} \gamma_-^{\nu_-})^{1/\nu}$$

a equação (14.13) dá

$$K_s = c_{M^+}^{\nu_+} c_{A^-}^{\nu_-} \gamma_{M^+}^{\nu_+} \gamma_{A^-}^{\nu_-} = c_{M^+}^{\nu_+} c_{A^-}^{\nu_-} \gamma_{\pm}^{\nu} \quad (14.14)$$

Em soluções de reduzida força iônica,  $\gamma_{\pm} \approx 1$  e tem-se como valor aproximado do produto de solubilidade

$$K'_s = c_{M^{v_+}}^{v_+} c_{A^{v_-}}^{v_-} \quad (14.15)$$

e assim a equação (14.14) pode ser escrita sob a forma

$$K_s = K'_s \gamma_{\pm}^v \quad (14.16)$$

Se a solubilidade do sal na água pura for  $S_0$ ,

$$\begin{aligned} c_{M^{v_+}} &= v_+ S_0 & c_{A^{v_-}} &= v_- S_0 \\ K'_s &= (v_+ S_0)^{v_+} (v_- S_0)^{v_-} \\ K'_s &= S_0^{v_+ v_-} v_+^{v_+} v_-^{v_-} \end{aligned} \quad (14.17)$$

O produto de solubilidade,  $K_s$ , pode também ser obtido em função da solubilidade, caso seja conhecido o coeficiente de atividade iônica média do sal. Da equação (14.16), tira-se

$$K_s = (S_0 \gamma_{\pm})^v v_+^{v_+} v_-^{v_-} \quad (14.18)$$

A Tabela 14.1 dá o produto de solubilidade,  $K_s$ , de alguns sais pouco solúveis e o correspondente *expoente de solubilidade*,  $pK_s$ , definido como o co-logaritmo do produto de solubilidade:

$$pK_s = \log \frac{1}{K_s} = -\log K_s \quad (14.19)$$

ou também

$$K_s = 10^{-pK_s}$$

O expoente de solubilidade  $pK_s$  é tanto maior quanto menor o produto de solubilidade ou a solubilidade do sal.

TABELA 14.1 – PRODUTOS DE SOLUBILIDADE DE SAIS POUCO SOLÚVEIS (25 °C)

| Sal                | $K_s$                 | $pK_s$ | Sal                             | $K_s$                 | $pK_s$ |
|--------------------|-----------------------|--------|---------------------------------|-----------------------|--------|
| BaSO <sub>4</sub>  | 1x10 <sup>-10</sup>   | 10,0   | Fe(OH) <sub>3</sub>             | 3,8x10 <sup>-38</sup> | 37,42  |
| CdS                | 1,4x10 <sup>-28</sup> | 27,85  | MgCO <sub>3</sub>               | 1x10 <sup>-5</sup>    | 5,0    |
| CaCO <sub>3</sub>  | 4,8x10 <sup>-9</sup>  | 8,32   | Mg(OH) <sub>2</sub>             | 1,2x10 <sup>-11</sup> | 10,92  |
| CaSO <sub>4</sub>  | 6,1x10 <sup>-5</sup>  | 4,22   | Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> | 1,1x10 <sup>-18</sup> | 17,92  |
| PbCO <sub>3</sub>  | 1,5x10 <sup>-13</sup> | 12,82  | HgS                             | 4x10 <sup>-53</sup>   | 52,4   |
| PbCrO <sub>4</sub> | 1,8x10 <sup>-14</sup> | 13,74  | AgCl                            | 1,7x10 <sup>-10</sup> | 9,77   |
| PbSO <sub>4</sub>  | 2,25x10 <sup>-8</sup> | 7,65   | Ag <sub>2</sub> S               | 1,6x10 <sup>-49</sup> | 48,8   |
| Cu <sub>2</sub> S  | 8,5x10 <sup>-45</sup> | 44,07  | TlCl                            | 1,5x10 <sup>-4</sup>  | 3,82   |
| FeS                | 4x10 <sup>-19</sup>   | 18,4   | ZnS                             | 4,5x10 <sup>-24</sup> | 23,35  |

## 14.2 – INFLUÊNCIA DE ÍONS ESTRANHOS NA SOLUBILIDADE DE UM SAL

Verifica-se experimentalmente que a *solubilidade de um sal é exaltada pela presença de eletrólitos cujos íons lhe são quimicamente indiferentes*. Esse fato inesperado é justificado pelo princípio do produto de solubilidade na sua forma exata (14.18).

Sejam consideradas duas soluções saturadas de AgCl; a primeira contendo apenas os íons  $\text{Ag}^+$  e  $\text{Cl}^-$ , a segunda contendo também outros eletrólitos. Representando por  $S_0$  e por  $S$  a solubilidade do AgCl nas duas soluções e por  $\gamma_0$  e  $\gamma$  os coeficientes de atividade iônica média do AgCl nas duas soluções, a equação (14.18) dá para um eletrólito uniunivalente:

$$K_s = (S_0\gamma_0)^2 \quad (14.20)$$

$$K_s = (S\gamma)^2 \quad (14.21)$$

$$S_0\gamma_0 = S\gamma \quad (14.22)$$

Lembrando, nesse ponto, que o coeficiente de atividade iônica média de um eletrólito diminui quando aumenta a força iônica da solução e que esta é determinada pela concentração de todas as espécies iônicas presentes, tem-se  $\gamma < \gamma_0$  e, como consequência,

$$S > S_0$$

Note-se que a expressão aproximada do produto de solubilidade (14.17) não permite prever este resultado, pois nela aparece o coeficiente de atividade, cuja variação com a força iônica da solução é responsável pela variação da solubilidade do sal.

Além disso, como se vê pelo exame do diagrama da Figura 6.5, o coeficiente  $\gamma_{\pm}$ , que é igual à unidade, em pequenas concentrações, diminui à medida que aumenta a força iônica, passa por um mínimo e depois cresce, podendo ultrapassar a unidade, em concentrações elevadas. Como consequência, à medida que se adiciona um sal estranho, a solubilidade do AgCl aumenta, passa por um máximo e depois decresce continuamente. Note-se que a relação (14.22) é a mesma para sais de qualquer tipo de valência. Por seu intermédio, é possível testar a equação limite de Debye-Hückel.

Da equação (14.22), tira-se

$$\frac{S}{S_0} = \frac{\gamma_0}{\gamma}$$

$$\log \frac{S}{S_0} = \log \gamma_0 - \log \gamma$$

Combinando esta expressão com a Lei Limite (14.9), obtém-se

$$\log \frac{S}{S_0} = A z_+ z_- (\sqrt{I} - \sqrt{I_0}) \quad (14.23)$$

onde  $I_0$  é a força iônica da solução saturada do sal apenas, enquanto  $I$  é a força iônica da solução saturada do sal à qual foi adicionado outro eletrólito.

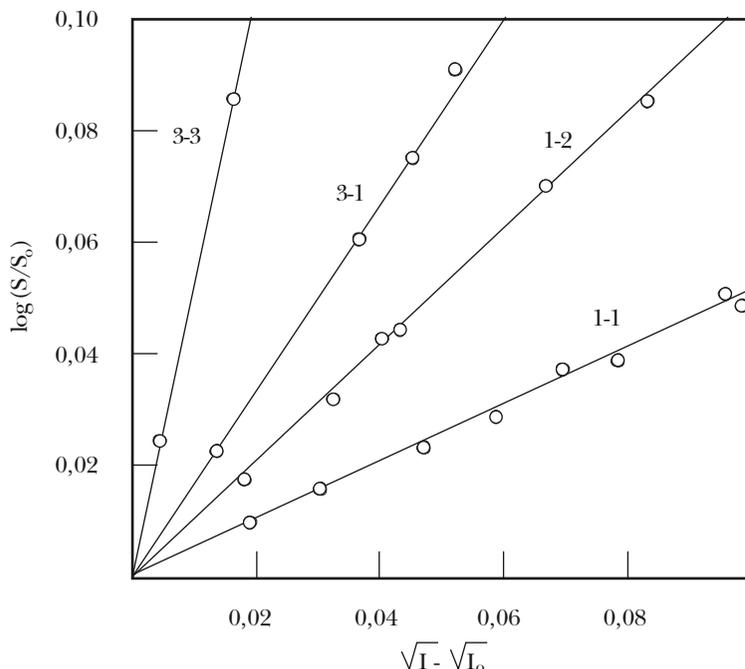
Medidas da solubilidade de sais de diferentes tipos de valência, em presença de vários eletrólitos adicionados, resultando diferentes forças iônicas, foram registrados no diagrama da Figura 14.1. Percebe-se que, na região de pequenas forças iônicas, os resultados se dispõem sobre linhas retas cuja inclinação depende apenas das cargas dos íons constituintes e não da sua natureza, tal como prevê a equação (14.23) anteriormente deduzida.

O diagrama da Figura 14.1 mostra ainda como o acréscimo da força iônica da solução determina o acréscimo da solubilidade de um sal e que esta influência é maior em sais cujos íons constituintes possuem carga elevada.

Veja-se, agora, como se determina o coeficiente de atividade iônica média de um sal, como o AgCl, em soluções de força iônica variável. Para isso, se preparam soluções saturadas de AgCl com

adições sucessivas de um eletrólito estranho, como o  $\text{KNO}_3$ , e medem-se as solubilidades do  $\text{AgCl}$  nestas soluções de diferentes forças iônicas. Em virtude da equação (14.21), tem-se

$$\gamma_{\pm} = \frac{\sqrt{K_s}}{S} \quad (14.24)$$



**Figura 14.1** – Solubilidade e Lei Limite de Debye-Hückel

Portanto, determinada a solubilidade do  $\text{AgCl}$  numa solução de dada força iônica, tem-se o coeficiente de atividade iônica média do  $\text{AgCl}$  nessas condições, caso seja conhecida a constante do produto de solubilidade,  $K_s$ .

A determinação de  $K_s$  é um problema à parte, que pode ser resolvido por meio de medidas de solubilidade do  $\text{AgCl}$  em soluções de força iônica decrescente, preparadas sempre com adições de  $\text{KNO}_3$ . Se extrapolarmos as medidas da solubilidade,  $S$ , do  $\text{AgCl}$ , a uma força iônica nula, a solubilidade assim obtida será igual a  $\sqrt{K_s}$ , porque, nessas condições,  $\gamma_{\pm} = 1$ , como se depreende da equação (14.24).

### 14.3 – INFLUÊNCIA DE ÍONS COMUNS NA SOLUBILIDADE DE UM SAL

É também um dado de observação que a *solubilidade de um sal fica reduzida pela adição de íons comuns ao sal, oriundos de um outro eletrólito*. Este efeito de um íon comum é consequência igualmente do princípio do produto de solubilidade e é amplamente utilizado em Química Analítica.

Considere-se uma solução saturada de  $\text{AgCl}$ , cujo produto de solubilidade aproximado é, como se viu

$$K_s = c_{\text{Ag}^+} c_{\text{Cl}^-} = S_0^2$$

Adicionando-se KCl à solução, o acréscimo da concentração dos íons  $\text{Cl}^-$  deverá ser acompanhado da redução de concentração dos íons  $\text{Ag}^+$  de modo a manter-se constante o produto de solubilidade. Isso implica a precipitação de AgCl, cuja solubilidade na presença agora de um excesso de íons  $\text{Cl}^-$ , provenientes do KCl adicionado, é dada pela concentração dos íons  $\text{Ag}^+$  remanescentes na solução. Em conclusão, o AgCl é menos solúvel na presença de um excesso de íons  $\text{Cl}^-$  que na água pura. O mesmo resultado seria obtido se o eletrólito adicionado fosse  $\text{AgNO}_3$ . Nesse caso, o excesso de íons  $\text{Ag}^+$  irá determinar uma redução de concentração dos íons  $\text{Cl}^-$ , mediante precipitação de AgCl. A solubilidade do AgCl seria expressa, nesse caso, pela concentração dos íons  $\text{Cl}^-$  remanescentes.

Veja-se como calcular a solubilidade de um sal em presença de um excesso de íon comum. Adicionando a uma solução saturada de AgCl uma quantidade de KCl correspondente a  $x$  móis por litro de solução, a solubilidade do AgCl se reduz de  $S_0$  a  $S$  móis por litro. Isso significa que a concentração dos íons  $\text{Ag}^+$  na solução é agora  $S$  por litro e a dos íons  $\text{Cl}^-$  é  $(S + x)$  móis por litro. Tem-se, então, segundo a equação (14.7).

$$K_s' = S(S + x) = S_0^2 \quad (14.25)$$

ou

$$S^2 + Sx - S_0^2 = 0$$

Desta equação, se tira:

$$S = -\frac{1}{2}x + \sqrt{\frac{1}{4}x^2 + S_0^2} \quad (14.26)$$

Calcula-se assim a solubilidade  $S$  do sal uniunivalente em presença de  $x$  móis por litro de íon comum univalente, se for conhecida a solubilidade,  $S_0$ , na água pura.

Dois casos especiais podem ser considerados. Se a solubilidade  $S$  do sal for desprezável em comparação com a concentração  $x$  do íon comum adicionado, a equação (14.25) dará:

$$Sx = S_0^2 \quad \text{ou} \quad S = \frac{S_0^2}{x} \quad (14.27)$$

Por outro lado, se a solubilidade  $S_0$  for muito grande em comparação com  $x$ , a equação (14.26) dará:

$$S = S_0 - \frac{1}{2}x \quad (14.28)$$

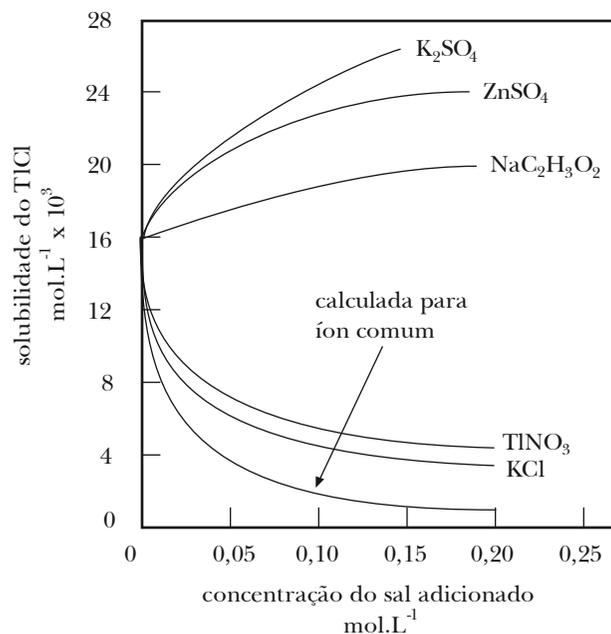
Não se pode esperar que o cálculo da solubilidade em presença de íons comuns, por meio da equação (14.26), dê resultados perfeitamente concordantes com as medidas experimentais. É que foi tomada como ponto de partida a expressão aproximada do produto de solubilidade (14.7), na qual está implícito um valor unitário para o coeficiente de atividade. Uma expressão mais rigorosa é

$$K_s = S(S + x)\gamma^2 = (S_0\gamma_0)^2 \quad (14.29)$$

onde  $\gamma_0$  e  $\gamma$  têm o significado dado anteriormente. Resolvendo para  $S$ , obtém-se

$$S = -\frac{1}{2}x + \sqrt{\frac{1}{4}x^2 + S_0^2 \left(\frac{\gamma_0}{\gamma}\right)^2} \quad (14.30)$$

O diagrama da Figura 14.2 mostra algumas curvas de solubilidade isotérmica (25 °C) do cloreto de tálio, resultantes da adição de sais constituídos de íons estranhos e de íons comuns. A curva inferior foi obtida pelo cálculo, usando a equação aproximada (14.26).



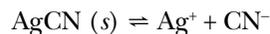
**Figura 14.2** – Efeito da adição de sais sobre a solubilidade do  $\text{TiCl}_3$

#### 14.4 – ÍONS COMPLEXOS

Observa-se, em certos casos, que a adição de um íon comum a uma solução de um sal pouco solúvel aumenta a solubilidade do sal ao invés de diminuí-la. Assim, por exemplo, a solubilidade do  $\text{AgCN}$  aumenta ao adicionar-se um cianeto à solução; a solubilidade do  $\text{HgI}_2$  aumenta pela adição de um iodeto.

Este resultado paradoxal está, não obstante, de acordo com o princípio do produto de solubilidade e se deve à formação de íons complexos que removem os simples do equilíbrio de solubilidade.

Considere-se o equilíbrio de solubilidade



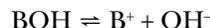
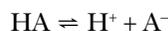
Ao adicionar-se um excesso de íons  $\text{CN}^-$ , os íons  $\text{Ag}^+$  são removidos sob a forma do ânion complexo  $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$  e, como conseqüência, mais  $\text{AgCN}$  se dissolve. O processo de dissolução continua até que se restabeleça o produto de solubilidade do sal. Nessas condições, uma parte do sal está dissolvida sob a forma de íons  $\text{Ag}^+$  e outra sob a forma de íons  $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ .

Embora a dissociação do complexo  $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$  seja extremamente reduzida, a adição de um sulfeto precipita o íon  $\text{Ag}^+$  sob a forma de  $\text{Ag}_2\text{S}$ . Isso acontece porque o produto de solubilidade desse complexo é um dos mais reduzidos, sendo aproximadamente igual a  $10^{-49}$ .

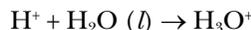
#### 14.5 – TEORIA PROTÔNICA DOS ÁCIDOS E BASES

Com fundamento na sua teoria da dissociação eletrolítica, Arrhenius definiu ácidos e bases como substâncias que, dissolvidas na água, se dissociam produzindo respectivamente íons hidrogênio e íons oxidrila. As propriedades ácidas são atribuídas aos íons  $\text{H}^+$ ; as básicas, aos íons  $\text{OH}^-$ , enquanto

a neutralização consiste na reação entre estas duas espécies iônicas com formação de água, cujo grau de dissociação é ínfimo.

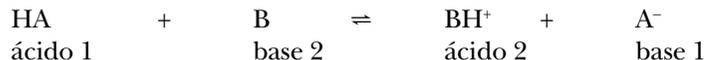


A teoria de Arrhenius ignora as causas da dissociação e não explica as propriedades ácido-básicas de substâncias na ausência de água ou na presença de outros solventes. Além disso, Brønsted mostrou que o íon  $\text{H}^+$  (próton) não pode existir em estado livre em soluções aquosas, por ser enorme a diminuição de energia de Gibbs que acompanha a reação:



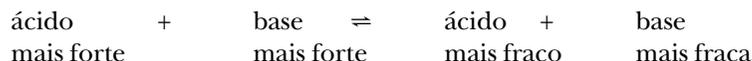
Esses e outros fatos levaram Brønsted e Lowry (1923) a propor, independentemente, a teoria protônica dos ácidos e bases, de amplitude muito maior que a de Arrhenius.

*Ácido é qualquer substância potencialmente capaz de doar um próton a uma outra substância, enquanto base é qualquer substância potencialmente capaz de receber um próton.* Numa dada reação, o próton-doador comporta-se como ácido e o próton-receptor como base. Esta transferência de um próton de uma para outra substância chama-se *protólise*. A protólise entre substâncias moleculares acarreta sempre ionização. O avanço da protólise na interação ácido-base depende da capacidade protogênica e da capacidade protofílica dos parceiros da reação. Uma substância que atue como ácido forte perante um parceiro pode atuar como ácido fraco ou até mesmo como base fraca perante um outro parceiro de caráter mais ácido. Ácidos e bases podem ser substâncias moleculares ou iônicas. O equilíbrio ácido-base resulta de duas reações ácido-base de direções opostas, de acordo com o seguinte esquema:

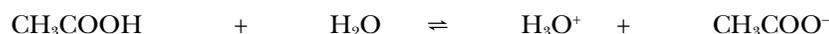
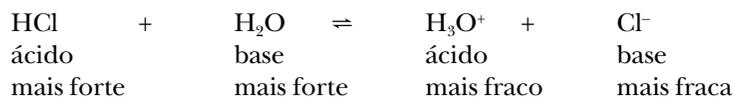


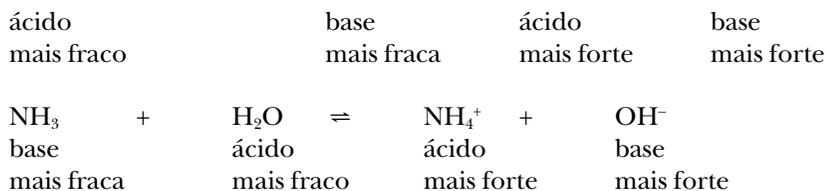
Os pares (ácido 1 – base 1) e (ácido 2 – base 2) diferem entre si por um próton  $\text{H}^+$ ; os componentes de cada par ( $\text{HA}$ ,  $\text{A}^-$ ) e ( $\text{BH}^+$ ,  $\text{B}$ ) são chamados ácido e base conjugados.

Se  $\text{HA}$  for um ácido forte, sua tendência de doar prótons será muito grande e, como consequência, a respectiva base conjugada  $\text{A}^-$  deverá ser fraca. Analogamente, se  $\text{B}$  for uma base forte, sua tendência de fixar prótons será muito grande e o respectivo ácido conjugado  $\text{BH}^+$  será fraco. Por isso, o equilíbrio de protólise se estabelece *sempre a favor da formação do ácido mais fraco e da base mais fraca*:



Quando uma substância é dissolvida, sua capacidade potencial de manifestar-se como ácido ou como base depende da natureza do solvente. Certos solventes têm capacidade protogênica e, assim, podem manifestar-se como ácidos; outros têm capacidade protofílica e podem atuar como bases; alguns são apróticos, porque não podem doar nem receber prótons, excluindo assim a possibilidade de um soluto se manifestar como ácido ou como base: outros, por fim, são anfipróticos, porque podem doar ou receber prótons, em conformidade com a natureza do soluto. Por isso, a água e outros solventes anfipróticos são capazes de ionizar tanto substâncias de caráter ácido como básico segundo mostram as seguintes reações:





O ácido clorídrico é um ácido forte em relação à água e, por isso, o grau de ionização e a condutividade molar da solução são elevados. Em contraposição, a base conjugada Cl<sup>-</sup> é fraca. O ácido acético é um ácido fraco em relação à água e, por isso, o grau de ionização e a condutividade molar são reduzidos. Em contraposição, a base conjugada CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup> é forte. A amônia é uma base fraca em relação à água, mas o seu ácido conjugado NH<sub>4</sub><sup>+</sup> é forte.

QUADRO 14.1 – ÁCIDOS E BASES CONJUGADOS

|  | Ácido   | Base   |  |
|--|---|--|--|
|  | HClO <sub>4</sub>                               | ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>                        |  |
|  | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>                  | HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>                        |  |
|  | HCl   | Cl <sup>-</sup>                                      |  |
|  | HNO <sub>3</sub>                                | NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>                         |  |
|  | H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>                   | H <sub>2</sub> O                                     |  |
|  | HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>                   | SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>                        |  |
|  | H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>                  | H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>          |  |
|  | CH <sub>3</sub> COOH                            | CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>                     |  |
|  | Al(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> <sup>3+</sup> | Al(H <sub>2</sub> O) <sub>5</sub> (OH) <sup>2+</sup> |  |
|  | H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>                  | HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>                        |  |
|  | H <sub>2</sub> S                                | HS <sup>-</sup>                                      |  |
|  | NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>                    | NH <sub>3</sub>                                      |  |
|  | HCN   | CN <sup>-</sup>                                      |  |
|  | HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>                   | CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>                        |  |
|  | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH                | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sup>-</sup>         |  |
|  | H <sub>2</sub> O                                | OH <sup>-</sup>                                      |  |
|  | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH                | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O <sup>-</sup>         |  |
|  | NH <sub>3</sub>                                 | NH <sub>2</sub> <sup>-</sup>                         |  |
|  | CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub>                 | CH <sub>3</sub> NH <sup>-</sup>                      |  |
|  | H <sub>2</sub>                                  | H <sup>-</sup>                                       |  |
|  | CH <sub>4</sub>                                 | CH <sub>3</sub> <sup>-</sup>                         |  |

Acidez

↑

Basicidade

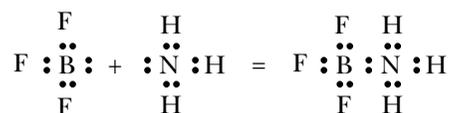
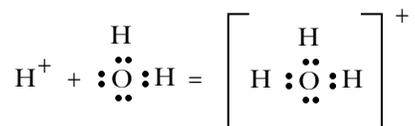
↓

Ácidos fortes, como HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e HClO<sub>4</sub>, são substâncias covalentes e só se ionizam por reação com o solvente. Mas bases fortes, como os hidróxidos alcalino e alcalino-terrosos, são substâncias iônicas, mesmo no estado sólido. O caráter básico desses hidróxidos se deve à presença dos íons OH<sup>-</sup>, de modo que a interação com o solvente se reduz aqui a uma simples hidratação dos íons já existentes. Na realidade, tais substâncias, como NaOH, Ca(OH)<sub>2</sub> etc., devem ser consideradas como sais, pois é o íon OH<sup>-</sup> que é a verdadeira base.

Comparando a tendência de diversas substâncias de doarem prótons a uma mesma base (água, por exemplo), pode-se ordená-las segundo o seu caráter ácido decrescente, o que dá, ao mesmo tempo, a ordenação das bases segundo o seu caráter básico crescente (Quadro 14.1).

Assim, o ácido perclórico é o mais forte da série e, como consequência, o íon perclorato, sua base conjugada, é a mais fraca. Ao metano, que é o ácido mais fraco, corresponde à base conjugada mais forte que o íon metila. A reação de um ácido qualquer da série com uma quantidade equivalente de uma base situada abaixo da respectiva base conjugada (e por isso mais forte do que esta) avança para a direita mais de 50 %, dependendo o avanço aproximadamente da inclinação da reta que une o ácido à base.

Uma terceira teoria de ácidos e bases e de maior amplitude que a de Brønsted e Lowry é a teoria de Lewis. Segundo Lewis, ácido é uma substância potencialmente capaz de receber um par de elétrons e base é uma substância potencialmente capaz de doar um par de elétrons. O produto da neutralização é um complexo coordenado, formado por uma parte ácida e outra básica. Assim, podem ser citados como exemplos:

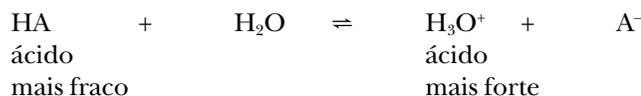


As bases de Lewis são praticamente as mesmas de Brønsted, pois as substâncias potencialmente capazes de receber um próton são também capazes de contribuir com um par eletrônico para uma ligação química. Mas a gama de ácidos é muito ampliada na teoria de Lewis. Todos os cátions e moléculas que possuem um átomo com camada de valência incompleta ou capaz de ser expandida são potencialmente ácidos.

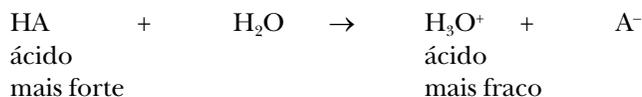
#### 14.6 – EFEITO NIVELADOR DO SOLVENTE

A força dos ácidos se manifesta por sua capacidade de ceder prótons a um dado solvente, ou seja, pelo seu grau de ionização neste solvente. Todavia, um solvente só pode discriminar diferentes ácidos se estes forem mais fracos que o ácido *conjugado* do solvente considerado.

Assim, o ácido conjugado da água é o íon hidrônio  $\text{H}_3\text{O}^+$  e todos os ácidos mais *fracos* que esse íon, como  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  e  $\text{HCN}$ , podem ser discriminados pelo seu diferente grau de ionização em soluções aquosas de mesma molaridade:

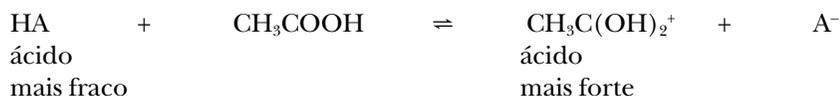


Todavia, ácidos mais fortes que o íon hidrônio, tais como  $\text{HClO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HCl}$  e  $\text{HNO}_3$  (Quadro 14.1), ionizam-se de maneira tão completa na água que sua acidez fica reduzida à acidez do íon  $\text{H}_3\text{O}^+$ :

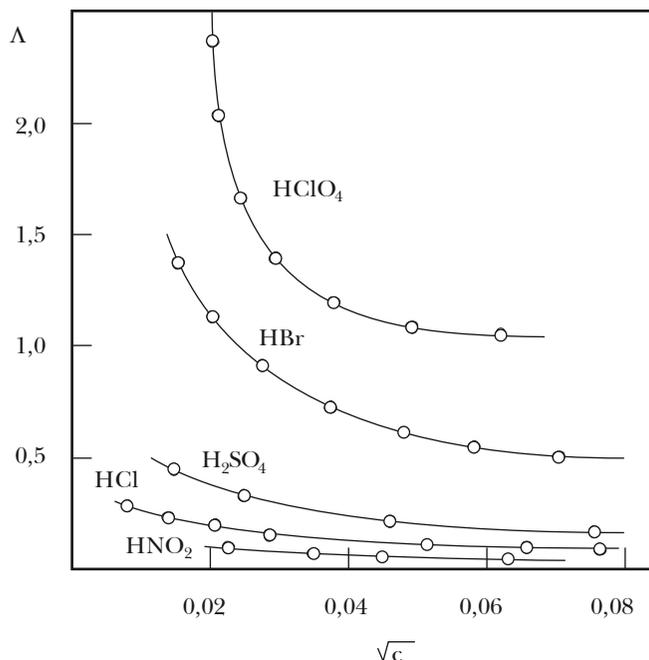


Isso significa que um solvente ( $\text{H}_2\text{O}$ ) não permite discriminar a força de ácidos mais fortes que o seu próprio ácido conjugado ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ). Na realidade, o ácido mais forte que pode existir em quantidades apreciáveis numa solução aquosa é o íon  $\text{H}_3\text{O}^+$ . A esse resultado se deu o nome de efeito nivelador do solvente.

A única maneira de distinguir a força de ácidos mais fortes que o íon  $\text{H}_3\text{O}^+$  é determinar o seu grau de ionização num solvente menos protófilico (menos básico) que a água. É o caso do ácido acético que, diante de ácidos fortes, procede como uma base extremamente fraca, cujo ácido conjugado, o íon  $\text{CH}_3\text{C}(\text{OH})_2^+$ , é por isso mesmo extremamente forte:



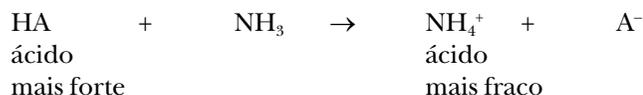
A Figura 14.3 mostra a ordem exata da força de ácidos mais fortes que o íon  $\text{H}_3\text{O}^+$  determinada pela medida da condutividade molar de soluções de ácido acético:



**Figura 14.3** – Condutividade molar de ácidos dissolvidos em ácido acético glacial

Ao contrário, se escolhermos como solvente uma substância mais protófilica (mais básica) que a água, como é o caso da amônia líquida, a ação niveladora do solvente se estende a todos os ácidos mais fortes que o respectivo ácido conjugado, o íon amônio  $\text{NH}_4^+$ .

Torna-se impossível, nesse caso, distinguir entre a força do ácido acético e a do ácido clorídrico, pois ambos se ionizam completamente quando dissolvidos em amônia:



Generalizando, pode-se dizer que o ácido mais forte disponível em quantidades apreciáveis num dado solvente é o ácido conjugado deste solvente. Assim, nos solventes água, ácido acético, amônia e álcool etílico, os ácidos dominantes serão os cátions  $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{CH}_3\text{C}(\text{OH})_2^+$ ,  $\text{NH}_4^+$  e  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_2^+$ .

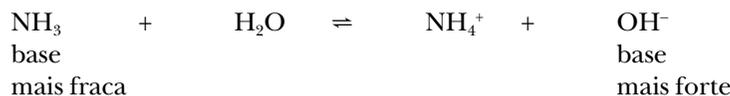
Considerações semelhantes podem ser feitas com relação às bases. Aqui se deve distinguir entre os hidróxidos que são substâncias iônicas por sua natureza e podem ser considerados *sais*, das demais bases de origem molecular.

A base comum a todos os hidróxidos em solução aquosa é o íon hidróxido hidratado e a basicidade destas soluções é comparável a do íon  $\text{OH}^-$  (*aq*):



Tal como acontece com as soluções de sais na água, não há aqui um equilíbrio ácido-base, mas um equilíbrio de solubilidade entre o sólido iônico e os íons hidratados na solução saturada.

Em todas as reações de neutralização de que participam os hidróxidos, o constituinte ativo é a base  $\text{OH}^-$ , permanecendo o cátion metálico como mero espectador. A base mais forte que pode existir em quantidades apreciáveis em solução aquosa é o íon hidróxido. Por isso, bases mais fracas que o íon  $\text{OH}^-$  como a amônia e as aminas podem ser discriminadas em solução aquosa segundo o grau de ionização:



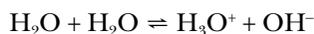
Contudo, bases mais fortes que o íon  $\text{OH}^-$ , tais como o íon etóxido  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$ , o íon amida  $\text{NH}_2^-$  e o íon hidreto  $\text{H}^-$  se nivelam em solução aquosa porque são substituídas quase completamente pelo íon  $\text{OH}^-$ :



Portanto, mais uma vez pode-se generalizar os fatos dizendo que a base mais forte disponível num dado solvente, em quantidade apreciável, é a base conjugada desse solvente. Assim, nos solventes água, ácido acético, amônia e álcool etílico, as bases dominantes serão, respectivamente, os ânions  $\text{OH}^-$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ,  $\text{NH}_2^-$  e  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$ .

#### 14.7 – PRODUTO IÔNICO DA ÁGUA

Muitos solventes em estado de absoluta pureza possuem, não obstante, uma pequena condutividade que se deve atribuir a uma auto-ionização ou autoprotólise. Assim, no caso da água, tem-se a reação:



que é o inverso da neutralização entre ácido forte  $\text{H}_3\text{O}^+$  e a base forte  $\text{OH}^-$ .

A constante deste equilíbrio será, então,

$$K = \frac{a_{\text{H}_3\text{O}^+} a_{\text{OH}^-}}{a_{\text{H}_2\text{O}}^2}$$

Essa constante prevalece, evidentemente, não só na água pura, mas também na presença de solutos. A atividade da água pura é igual à unidade e podemos admitir que, em soluções diluídas, o seu valor pouco se altera. Nesse caso, será constante o produto

$$K_w = a_{\text{H}^+} a_{\text{OH}^-} \quad (14.31)$$

onde, para simplificar, substituiu-se  $\text{H}_3\text{O}^+$  por  $\text{H}^+$ .

Esta quantidade é chamada *produto iônico da água* e significa que na água pura e nas soluções aquosas diluídas é constante o produto das atividades dos íons hidrogênio (hidrônio) e oxidrila.

Expressando a atividade em função da concentração molar (molaridade),

$$K_w = c_{\text{H}^+} c_{\text{OH}^-} \gamma_{\pm}^2$$

Mas na água pura e nas soluções de pequena força iônica o coeficiente de atividade iônica média é próximo da unidade e pode-se admitir como aproximadamente constante o produto das concentrações dos íons hidrogênio e oxidrila:

$$K_w' = c_{\text{H}^+} c_{\text{OH}^-} \quad (14.32)$$

O valor desse produto pode ser determinado a partir da condutividade da água pura que, a 25 °C, é igual a

$$\kappa = 5,54 \times 10^{-6} \text{ S.m}^{-1}$$

Por outro lado, as condutividades molares dos íons  $\text{H}^+$  e  $\text{OH}^-$  nas pequenas concentrações existentes na água pura podem ser consideradas idênticas às condutividades molares a diluição infinita, isto é,

$$\lambda_{\text{H}^+} + \lambda_{\text{OH}^-} = 34,98 + 19,86 = 54,84 \text{ mS.m}^2 \text{ mol}^{-1}$$

Esta condutividade corresponde a um mol de água ionizada, ou um mol de íons  $\text{H}^+$  em água pura. Como consequência, o número de moles de íons  $\text{H}^+$  (que é igual ao número de moles de  $\text{OH}^-$ ) existentes em um litro de água pura será

$$c_{\text{H}^+} = c_{\text{OH}^-} = \frac{5,54 \times 10^{-6}}{54,84 \times 10^{-3}} \times 10^{-3} = 1,01 \times 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$$

Tem-se, então, para o produto iônico aproximado da água:

$$K_w' = c_{\text{H}^+} c_{\text{OH}^-} = 1,02 \times 10^{-14} \text{ (25 °C)} \quad (14.33)$$

valor que pode ser considerado igual ao verdadeiro produto iônico  $K_w$ , porque as interações iônicas na água pura são muito fracas.

Outro método para a determinação do produto iônico da água se baseia na medida da força eletromotriz de uma célula galvânica adequada. As medidas feitas em diversas temperaturas mostram que  $K_w$  é bastante sensível às variações de temperatura como pode ser observado na Tabela 14.2.

TABELA 14.2 – INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA SOBRE  $K_w$ 

| $t$ (°C)             | 0     | 10    | 20    | 25    | 30    | 40    | 50    |
|----------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $K_w \times 10^{14}$ | 0,113 | 0,292 | 0,681 | 1,008 | 1,468 | 2,917 | 5,474 |

#### 14.8 – A CONCENTRAÇÃO DOS ÍONS HIDROGÊNIO

A constância do produto iônico da água estabelece uma interdependência entre as atividades dos íons hidrogênio (ou hidrônio) e oxidrila em todas as soluções aquosas. Usando um valor aproximado do produto iônico da água, tem-se, a 25 °C:

$$K_w' = c_{H^+} c_{OH^-} = 10^{-14}$$

O caráter ácido ou básico de uma solução aquosa pode ser expresso, então, pela concentração dos íons  $H^+$  ou pela concentração dos íons  $OH^-$ , porque, dada uma variável, fica determinada a outra.

Assim, na água pura ou numa solução neutra,

$$c_{H^+} = c_{OH^-} = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$$

enquanto numa solução 0,001 mol.L<sup>-1</sup> de HCl,

$$c_{H^+} = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} \quad c_{OH^-} = \frac{10^{-14}}{10^{-3}} = 10^{-11} \text{ mol.L}^{-1}$$

A concentração dos íons hidrogênio em soluções aquosas pode variar dentro de um amplo intervalo, mas a faixa mais encontrada na prática vai de 1,0 a  $1,0 \times 10^{-14}$  mol.L<sup>-1</sup>. Para evitar o uso de expoentes negativos na expressão da concentração dos íons hidrogênio, Sørensen (1909) introduziu uma escala em que a concentração é expressa pelo *expoente do íon hidrogênio*, pH, definido como o co-logaritmo da concentração dos íons hidrogênio:

$$\text{pH} = \log \frac{1}{c_{H^+}} = -\log c_{H^+} \quad (14.34)$$

ou também

$$c_{H^+} = 10^{-\text{pH}}$$

Vê-se que o pH de uma solução aumenta quando  $c_{H^+}$  diminui. Na faixa mais usada, enquanto a concentração hidrogeniônica passa de 1 mol.L<sup>-1</sup> a  $10^{-14}$  mol.L<sup>-1</sup>, o pH aumenta de 0 a 14. Soluções neutras possuem um pH = 7, soluções ácidas apresentam pH < 7 e soluções alcalinas têm pH > 7.

#### Exemplo 14.1

Calcular o pH de uma solução cuja concentração hidrogeniônica é  $c_{H^+} = 1,92 \times 10^{-5}$  mol.L<sup>-1</sup>.

$$\text{pH} = -\log 1,92 \times 10^{-5} = 4,72$$

Calcular a concentração hidrogeniônica de uma solução cujo pH = 7,36.

$$\log c_{H^+} = -\text{pH} = -7,36$$

$$c_{H^+} = 10^{-7,36} = 4,37 \times 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$$

Note-se que o verdadeiro produto iônico da água é dado pela equação (14.31), de modo que uma definição rigorosa de pH seria

$$\text{pH} = -\log a_{\text{OH}^+} \quad (14.35)$$

Em vez de uma escala de pH, poderia ser usada uma escala de pOH, definida por

$$\text{pOH} = -\log a_{\text{OH}^-}$$

ou, aproximadamente

$$\text{pOH} = -\log c_{\text{OH}^-}$$

A relação entre as duas escalas é obtida logaritmando a equação (14.33) e trocando os sinais

$$-\log c_{\text{H}^+} - \log c_{\text{OH}^-} = -\log K_w'$$

ou

$$\text{pH} + \text{pOH} = \text{p}K_w'$$

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14 \quad (25^\circ\text{C}) \quad (14.36)$$

A relação entre pH e pOH de uma solução a 25 °C é dada na Quadro 14.2. Vê-se que a variação da concentração de íons hidrogênio por um fator de dez corresponde à variação de uma unidade na escala de pH ou de pOH.

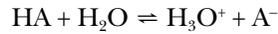
QUADRO 14.2 – CONCENTRAÇÃO DE ÍONS HIDROGÊNIO E ESCALAS DE pH E pOH A 25 °C

|                    | $c_{\text{H}^+}$ (mol.L <sup>-1</sup> ) | pH | pOH |
|--------------------|---|----|-----|
| soluções ácidas    | 1                                       | 0  | 14  |
|                    | 10 <sup>1</sup>                         | 1  | 13  |
|                    | 10 <sup>2</sup>                         | 2  | 12  |
|                    | 10 <sup>3</sup>                         | 3  | 11  |
|                    | 10 <sup>4</sup>                         | 4  | 10  |
|                    | 10 <sup>5</sup>                         | 5  | 9   |
|                    | 10 <sup>6</sup>                         | 6  | 8   |
|                    | 10 <sup>7</sup>                         | 7  | 7   |
| soluções alcalinas | 10 <sup>-8</sup>                        | 8  | 6   |
|                    | 10 <sup>-9</sup>                        | 9  | 5   |
|                    | 10 <sup>-10</sup>                       | 10 | 4   |
|                    | 10 <sup>-11</sup>                       | 11 | 3   |
|                    | 10 <sup>-12</sup>                       | 12 | 2   |
|                    | 10 <sup>-13</sup>                       | 13 | 1   |
|                    | 10 <sup>-14</sup>                       | 14 | 0   |

#### 14.9 – CONSTANTE DE IONIZAÇÃO DE ÁCIDOS FRACOS

A força de um ácido ou de uma base fraca, em um solvente como a água, pode ser expressa pela respectiva constante de ionização. O critério não se aplica, entretanto, a ácidos e bases fortes porque esses se encontram totalmente ionizados em solução aquosa ( $\alpha \approx 1$ ).

Seja a ionização de um ácido fraco:



cuja constante de equilíbrio é

$$K = \frac{a_{\text{H}_3\text{O}^+} a_{\text{A}^-}}{a_{\text{HA}} a_{\text{H}_2\text{O}}}$$

A atividade da água líquida pura é igual à unidade e pouco se altera em soluções diluídas. A constante de equilíbrio se converte então na chamada *constante de ionização*, que só depende da natureza do ácido fraco e da temperatura:

$$K_a = \frac{a_{\text{H}^+} a_{\text{A}^-}}{a_{\text{HA}}} \quad (14.37)$$

onde, por simplicidade,  $\text{H}_3\text{O}^+$  foi substituído por  $\text{H}^+$ .

Se as atividades forem expressas em função das molaridades, tem-se

$$K_a = \frac{c_{\text{H}^+} c_{\text{A}^-} \gamma_{\pm}^2}{c_{\text{HA}} \gamma_{\text{HA}}} \quad (14.38)$$

Em soluções de eletrólitos fracos, a força iônica é moderada e o segundo fator à direita não se afasta muito da unidade. É conveniente, por isso, tomar como expressão *aproximada* da constante de ionização de um ácido fraco

$$K'_a = \frac{c_{\text{H}^+} c_{\text{A}^-}}{c_{\text{HA}}} \quad (14.39)$$

Esta quantidade pode ser expressa em função do grau de ionização  $\alpha$  do ácido. Sendo  $c$  a concentração total do ácido,  $c(1 - \alpha)$  permanece inalterado e  $c\alpha$  se ioniza dando  $c\alpha$  íons  $\text{H}^+$  e igual quantidade de íons  $\text{A}^-$ :

$$K'_a = \frac{c\alpha^2}{1 - \alpha} \quad (14.40)$$

Assim, uma solução  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  de ácido acético, a  $25^\circ\text{C}$ , possui um grau de ionização de  $1,34\%$ . O valor aproximado da sua constante de ionização será, pois,

$$K'_a = \frac{0,1 \times (0,0134)^2}{1 - 0,0134} = 1,82 \times 10^{-5}$$

O grau de ionização pode ser obtido em função de medidas de condutividade. Um valor aproximado de  $\alpha$  é dado pela razão  $\Lambda/\Lambda_0$  mas, levando-se em conta o efeito da atração interiônica, tem-se, com maior rigor,  $\Lambda/\Lambda'$ .

A verdadeira constante de ionização,  $K_a$ , pode ser obtida por extrapolação dos valores de  $K'_a$  para diluição infinita. Isso se faz convenientemente com o auxílio da Lei Limite de Debye-Hückel, como se explica a seguir.

Em regiões de pequena concentração, o coeficiente de atividade do ácido não dissociado é praticamente igual à unidade e a equação (14.38) dá

$$K_a = K'_a \gamma_{\pm}^2 \quad (14.41)$$

Por outro lado, nessas condições, é válida a Lei Limite de Debye-Hückel, que dá, para o coeficiente de atividade iônica média do eletrólito,

$$\log \gamma_{\pm} = -Az_+z_-\sqrt{I} \quad (14.9)$$

Tratando-se de um eletrólito uniunivalente, como o ácido acético,

$$z_+ = z_- = 1 \quad I = \frac{1}{2} \sum c_i z_i^2 = \frac{1}{2} (c\alpha + c\alpha) = c\alpha$$

$$\log \gamma_{\pm} = -A\sqrt{c\alpha} \quad (14.42)$$

Logaritmando a equação (14.41) e combinando com a (14.42),

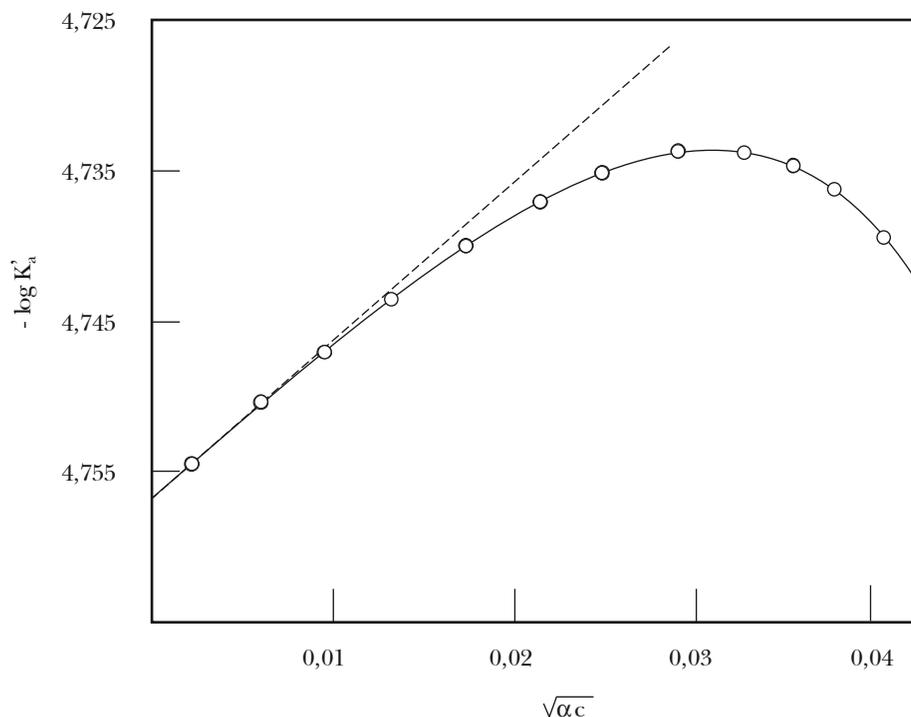
$$\log K'_a = \log K_a + 2A\sqrt{c\alpha} \quad (14.43)$$

Esta é a equação de uma reta cuja inclinação é  $2A$  e cuja ordenada na origem é  $\log K_a$ .

Os dados experimentais constantes da Tabela 14.3 confirmam esta previsão, pois se os valores de  $\log K'_a$  e de  $\sqrt{c\alpha}$  forem lançados num diagrama, obtém-se uma curva que se retifica em grandes diluições e cuja ordenada na origem dos eixos dá a quantidade procurada (Figura 14.4). Quando o solvente é a água,  $A = 0,509$ . Como se vê, as inclinações das duas retas – a experimental representada pela linha contínua e a teórica, pela linha tracejada – coincidem perfeitamente, o que vem em apoio da equação limite de Debye-Hückel. O valor extrapolado de  $\log K'_a$  é igual a  $\log K_a$  e verifica-se ser igual a  $-4,7564$ , de modo que  $K_a = 1,752 \times 10^{-5}$  para o ácido acético a  $25^\circ\text{C}$ .

TABELA 14.3 – CONSTANTE DE IONIZAÇÃO DO ÁCIDO ACÉTICO ( $25^\circ\text{C}$ )

| $c \times 10^3$ | $\Lambda$ | $\Lambda'$ | $\alpha$ | $K'_a \times 10^5$ | $K_a \times 10^5$ |
|-----------------|-----------|------------|----------|--------------------|-------------------|
| 0,028014        | 210,38    | 390,13     | 0,5393   | 1,768              | 1,752             |
| 0,11135         | 127,75    | 389,79     | 0,3277   | 1,779              | 1,754             |
| 0,21844         | 96,49     | 389,60     | 0,2777   | 1,781              | 1,751             |
| 1,02831         | 48,15     | 389,05     | 0,1238   | 1,797              | 1,751             |
| 2,41400         | 32,22     | 388,63     | 0,08290  | 1,809              | 1,750             |
| 5,91153         | 20,96     | 388,10     | 0,05401  | 1,823              | 1,749             |
| 9,8421          | 16,37     | 387,72     | 0,04222  | 1,832              | 1,747             |
| 20,000          | 11,57     | 387,16     | 0,02987  | 1,840              | 1,737             |
| 52,303          | 7,202     | 386,18     | 0,01865  | 1,854              | 1,722             |
| 119,447         | 4,760     | 385,18     | 0,01236  | 1,847              | 1,688             |
| 230,785         | 3,392     | 384,26     | 0,008827 | 1,814              | 1,632             |



**Figura 14.4** – Determinação da constante de ionização do ácido acético

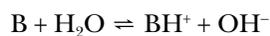
Outra maneira de usar os dados da Tabela 14.3 consiste em substituir  $A$  por 0,509 na equação (14.43) e depois calcular  $K_a$  para várias concentrações, utilizando os valores de  $K'_a$ ,  $c$  e  $\alpha$ , constantes da referida tabela. Os resultados obtidos constam da sexta coluna. Vê-se que eles são essencialmente idênticos em soluções diluídas e se aproximam do valor encontrado por extrapolação.

Um ácido é considerado *moderadamente forte* quando o valor de sua constante de ionização se encontra na região entre  $10^{-2}$  e  $10^{-3}$ ; é tido como *fraco* quando o valor da constante vai de  $10^{-4}$  a  $10^{-7}$ ; é *muito fraco* para valores de  $10^{-8}$  a  $10^{-11}$ ; *extremamente fraco* quando a constante é da ordem de  $10^{-12}$  ou menos.

O método descrito para a determinação da constante de ionização, em função de medidas de condutividade, é um dos mais exatos para ácidos que não são demasiadamente fracos. Um processo rigoroso que pode ser usado com ácidos muito fracos é baseado na medida da força eletromotriz de células galvânicas especiais, livres de junções líquidas. Um outro processo menos exato implica a determinação da concentração dos íons hidrogênio em soluções contendo uma mistura de quantidades conhecidas do ácido e seu sal.

#### 14.10 – CONSTANTE DE IONIZAÇÃO DE BASES FRACAS

Hidróxidos alcalinos e alcalino-terrosos são bases fortes porque são iônicas por natureza, não sendo válido aqui o conceito de constante de ionização. Considere-se uma base fraca, de natureza molecular, representada por  $B$ , cuja ionização em solução aquosa é indicada por



Admitindo-se para a água uma atividade unitária, a constante de ionização da base será

$$K_b = \frac{a_{BH^+} a_{OH^-}}{a_B} \quad (14.44)$$

ou

$$K_b = \frac{c_{BH^+} c_{OH^-}}{c_B} \frac{\gamma_{\pm}^2}{\gamma_B} \quad (14.45)$$

O valor aproximado da constante de ionização em soluções diluídas é simplesmente

$$K'_b = \frac{c_{BH^+} c_{OH^-}}{c_B} \quad (14.46)$$

a qual pode ser expressa em função do grau de ionização,  $\alpha$ , determinado pela medida das condutividades

$$K'_b = \frac{c\alpha^2}{1-\alpha} \quad (14.47)$$

Tal como no caso dos ácidos fracos, o valor real e o valor aproximado da constante de ionização, em soluções de moderada concentração, guardam a relação

$$K_b = K'_b \gamma_{\pm}^2 \quad (14.48)$$

Partindo desta equação e da Lei Limite de Debye-Hückel, pode-se estabelecer relação análoga à (14.43), de modo a determinar  $K_b$  por extrapolação de  $K'_b$  a diluição infinita. Métodos baseados na determinação da força eletromotriz e na determinação da concentração dos íons hidrogênio também têm sido utilizados. Têm-se encontrado algumas dificuldades com certas bases como a amônia e as aminas inferiores, devido à sua volatilidade. Muitas aminas são também instáveis quando expostas ao ar, especialmente na presença da luz. Por isso, não existem medidas muito rigorosas da constante de ionização de bases.

#### 14.11 – ÁCIDOS POLIPRÓTICOS

Ácidos polipróticos são ácidos que possuem dois ou mais prótons transferíveis a um solvente: o ácido sulfúrico é diprótico e o fosfórico é triprótico quando dissolvidos em água. Os prótons são transferidos escalonadamente, de modo que há tantas etapas de ionização quantos forem os hidrogênios ionizáveis. Assim, a ionização do ácido fosfórico na água se processa em três etapas sucessivas:

- (1)  $H_3PO_4 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + H_2PO_4^-$
- (2)  $H_2PO_4^- + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HPO_4^{2-}$
- (3)  $HPO_4^{2-} + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + PO_4^{3-}$

É de notar que a base conjugada do ácido  $H_3PO_4$  é o íon  $H_2PO_4^-$ , que é, ao mesmo tempo, o ácido conjugado da base  $HPO_4^{2-}$ . Da mesma forma o íon  $HPO_4^{2-}$ , que funciona como base no segundo estágio, atua como ácido no terceiro estágio.

Cada um desses estágios possui a própria constante de ionização:

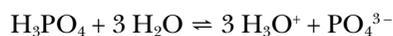
$$K_1 = \frac{a_{H^+} a_{H_2PO_4^-}}{a_{H_3PO_4}} = 7,52 \times 10^{-3}$$

$$K_2 = \frac{a_{H^+} a_{HPO_4^{2-}}}{a_{H_2PO_4^-}} = 6,22 \times 10^{-8}$$

$$K_3 = \frac{a_{H^+} a_{PO_4^{3-}}}{a_{HPO_4^{2-}}} = 4,8 \times 10^{-13}$$

A determinação da constante de ionização de ácidos polipróticos pela medida da condutividade não dá resultados precisos devido às aproximações que devem ser feitas nos cálculos. Por isso, se dá preferência aos métodos baseados na medida da força eletromotriz. A Tabela 14.4 dá alguns resultados pelos quais se vê que a constante de ionização sempre decresce nos estágios sucessivos da ionização de um ácido poliprótico. Isso se deve ao acréscimo da tendência próton-doadora dos sucessivos íons residuais cuja carga negativa crescente se opõe, cada vez mais, à transferência de um próton ao solvente.

A soma das equações de ionização de um ácido poliprótico dá a equação de ionização completa. Assim, no caso do ácido fosfórico, somando as equações (1), (2) e (3), tem-se



A constante de ionização deste equilíbrio é

$$K = \frac{a_{H^+}^3 a_{PO_4^{3-}}}{a_{H_3PO_4}}$$

e o seu valor é dado, segundo a regra conhecida, pelo produto das constantes parciais:

$$K = K_1 K_2 K_3 = 2,23 \times 10^{-22} \quad (25 \text{ }^\circ\text{C})$$

Constam da Tabela 14.4 também os valores do “expoente” da constante de ionização definido por

$$pK = \log \frac{1}{K} = -\log K$$

cujo valor é tanto maior quanto menor a constante de ionização do ácido ou da base.

TABELA 14.4 – CONSTANTES DE IONIZAÇÃO DE ÁCIDOS E BASES A 25 °C

| ÁCIDOS MONOPRÓTICOS |                        |        |            |                        |        |
|---------------------|------------------------|--------|------------|------------------------|--------|
| Ácido               | $K_a$                  | $pK_a$ | Ácido      | $K_a$                  | $pK_a$ |
| Fórmico             | $1,774 \times 10^{-4}$ | 3,75   | Lático     | $1,37 \times 10^{-4}$  | 3,86   |
| Acético             | $1,752 \times 10^{-5}$ | 4,51   | Glicólico  | $1,48 \times 10^{-4}$  | 3,83   |
| Benzoico            | $6,31 \times 10^{-5}$  | 4,20   | Fenólico   | $1,20 \times 10^{-10}$ | 9,92   |
| Cloracético         | $1,33 \times 10^{-3}$  | 2,87   | Cianídrico | $7,24 \times 10^{-10}$ | 9,14   |
| Fenilacético        | $4,90 \times 10^{-5}$  | 4,31   | Bórico     | $5,75 \times 10^{-10}$ | 9,24   |

| ÁCIDOS POLIPRÓTICOS |                       |        |                        |        |                       |        |
|---------------------|-----------------------|--------|------------------------|--------|-----------------------|--------|
| Ácido               | $K_1$                 | $pK_1$ | $K_2$                  | $pK_2$ | $K_3$                 | $pK_3$ |
| Oxálico             | $5,02 \times 10^{-2}$ | 1,30   | $5,18 \times 10^{-5}$  | 4,28   | —                     | —      |
| Ftálico             | $1,29 \times 10^{-3}$ | 2,89   | $3,80 \times 10^{-6}$  | 5,42   | —                     | —      |
| Carbônico           | $4,47 \times 10^{-7}$ | 6,35   | $5,62 \times 10^{-11}$ | 10,25  | —                     | —      |
| Sulfídrico          | $6,3 \times 10^{-8}$  | 7,20   | $1,30 \times 10^{-12}$ | 11,88  | —                     | —      |
| Cítrico             | $8,7 \times 10^{-4}$  | 3,06   | $1,80 \times 10^{-5}$  | 4,74   | $4,0 \times 10^{-6}$  | 5,40   |
| Fosfórico           | $7,52 \times 10^{-3}$ | 2,12   | $6,22 \times 10^{-8}$  | 7,21   | $4,8 \times 10^{-13}$ | 12,32  |

| BASES         |                       |        |              |                       |        |
|---------------|-----------------------|--------|--------------|-----------------------|--------|
| Base          | $K_b$                 | $pK_b$ | Base         | $K_b$                 | $pK_b$ |
| Amônia        | $1,74 \times 10^{-5}$ | 4,75   | Anilina      | $4,1 \times 10^{-10}$ | 9,39   |
| Metilamina    | $5,0 \times 10^{-4}$  | 3,30   | Difenilamina | $6,9 \times 10^{-14}$ | 13,16  |
| Dimetilamina  | $7,4 \times 10^{-4}$  | 3,13   | Piridina     | $1,6 \times 10^{-9}$  | 8,80   |
| Trimetilamina | $7,4 \times 10^{-5}$  | 4,13   | Quinolina    | $3,5 \times 10^{-10}$ | 9,46   |

#### 14.12 – CÁLCULO DO pH EM SOLUÇÕES DE ÁCIDOS E BASES FRACAS

Ácidos fortes, em solução aquosa, estão completamente ionizados a não ser que a concentração seja muito elevada. Portanto, a concentração dos íons hidrogênio, numa solução aquosa de ácido forte, é igual à concentração total do ácido. Assim, numa solução  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  de HCl,

$$c_{H^+} = 0,1 \text{ mol.L}^{-1} \quad \text{e} \quad \text{pH} = -\log 0,1 = 1$$

Numa solução de ácido fraco, a concentração hidrogeniônica é determinada não apenas pela concentração do ácido, mas também por sua constante de ionização. Com razoável aproximação,

$$K_a = \frac{c_{H^+} c_{A^-}}{c_{HA}} \quad (14.49)$$

ou

$$c_{H^+} = K_a \frac{c_{HA}}{c_{A^-}} \quad (14.50)$$

Seja  $c$  a concentração molar total do ácido. Não havendo na solução íons comuns, verifica-se que  $c_{H^+} = c_{A^-}$  e a concentração do ácido não-ionizado será  $(c - c_{H^+})$ . Feitas as substituições,

$$c_{H^+} = K_a \frac{c - c_{H^+}}{c_{H^+}}$$

$$c_{H^+}^2 + K_a c_{H^+} - K_a c = 0$$

A solução desta equação quadrática dá

$$c_{H^+} = -\frac{1}{2}K_a + \sqrt{\frac{1}{4}K_a^2 + K_a c} \quad (14.51)$$

Em geral,  $K_a^2/4$  é desprezável em presença de  $K_a c$

$$c_{H^+} \approx -\frac{1}{2}K_a + \sqrt{K_a c} \quad (14.52)$$

A não ser que se trate de concentrações muito pequenas, outra simplificação é possível, desprezando-se a primeira parcela diante da segunda:

$$c_{H^+} \approx \sqrt{K_a c} \quad (14.53)$$

Portanto, *em igualdade de concentração, a concentração hidrogeniônica de soluções de ácidos fracos é aproximadamente proporcional à raiz quadrada da respectiva constante de ionização.*

A equação (14.53) dá para o pH da solução

$$\text{pH} \approx \frac{1}{2}(\text{p}K_a - \log c) \quad (14.54)$$

Assim, para uma solução de ácido acético  $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ , tem-se

$$\text{pH} \approx \frac{1}{2}(4,76 + 2) = 3,38$$

Para as bases fracas, tem-se igualmente, com certa aproximação,

$$K_b = \frac{c_{BH^+} c_{OH^-}}{c_B} \quad (14.55)$$

ou

$$c_{OH^-} = K_b \frac{c_B}{c_{BH^+}} \quad (14.56)$$

Segundo um raciocínio análogo ao desenvolvido para os ácidos fracos,

$$c_{OH^-} \approx \sqrt{K_b c} \quad (14.57)$$

Entretanto, em qualquer solução aquosa a  $25^\circ\text{C}$ ,

$$c_{H^+} c_{OH^-} = K_w \quad c_{H^+} = \frac{K_w}{c_{OH^-}}$$

$$c_{H^+} \approx \frac{K_w}{\sqrt{K_b c}} \quad (14.58)$$

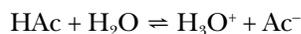
mostrando que, em soluções de bases fracas, de mesma concentração, a concentração de íons hidrogênio é *inversamente proporcional à raiz quadrada das respectivas constantes de ionização.*

A equação (14.58) dá, para o pH de uma solução de base fraca, aproximadamente,

$$\text{pH} = \text{p}K_w - \frac{1}{2}(\text{p}K_b - \log c) \quad (14.59)$$

### 14.13 – RELAÇÃO ENTRE AS FORÇAS DE ÁCIDOS E BASES CONJUGADAS

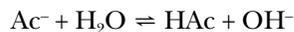
Seja a ionização de um ácido fraco, como o ácido acético, na água:



cuja constante de ionização é

$$K_a = \frac{a_{\text{H}^+} a_{\text{Ac}^-}}{a_{\text{HAc}}}$$

Por outro lado, a base *conjugada* do ácido acético, o íon  $\text{Ac}^-$ , é uma base forte, cuja reação sobre a água



leva à constante de ionização respectiva:

$$K_b = \frac{a_{\text{HAc}} a_{\text{OH}^-}}{a_{\text{Ac}^-}}$$

Efetuando o produto entre as duas constantes de ionização,

$$K_a K_b = a_{\text{H}^+} a_{\text{OH}^-} = K_w \quad (14.60)$$

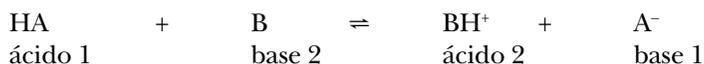
Vê-se que as constantes de ionização de um ácido e de sua base conjugada, num mesmo solvente, guardam entre si uma relação inversa. Quanto mais forte um ácido e, portanto, quanto maior  $K_a$ , tanto menor deve ser  $K_b$  e mais fraca a base conjugada.

Devido à relação (14.60), o conhecimento das constantes de ionização dos ácidos informa, ao mesmo tempo, sobre a força das bases conjugadas se for conhecido o produto iônico do solvente.

### 14.14 – NEUTRALIZAÇÃO E HIDRÓLISE

Nos parágrafos anteriores, examinou-se a reação de ionização de ácidos e bases fracas com o solvente água e a extensão desta reação, medida pela constante de ionização. Será apreciada, agora, a ação entre o solvente água e os íons constituintes dos sais, conhecida como reação de hidrólise, assim como a extensão dessa reação expressa pela constante de hidrólise.

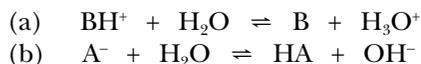
Um sal pode resultar de uma reação de neutralização entre um ácido e uma base e os íons do sal nada mais são que o ácido conjugado e a base conjugada da base e do ácido originais. Uma reação de neutralização pode ser representada por:



de tal sorte que os íons  $\text{BH}^+$  e  $\text{A}^-$  podem ser considerados como íons do sal produzido pela neutralização.

A neutralização é definida como uma reação entre quantidades equivalentes de ácido e base, deslocada mais de 50 % a favor dos produtos conjugados. Todavia, o grau de avanço da reação depende não só da força do ácido e da base reagentes, mas também da *natureza do solvente*.

Se o solvente for anfiprótico, como a água, os íons resultantes da neutralização podem reagir com ela, isto é, podem sofrer hidrólise com o ácido  $\text{BH}^+$  cedendo prótons à água e a base  $\text{A}^-$  recebendo prótons da água:

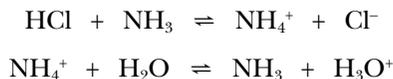


Através destas reações de hidrólise, o processo de neutralização tende a inverter-se, pois são reformados o ácido e a base originais. A primeira hidrólise é geradora de íons  $\text{H}_3\text{O}^+$  e tende a produzir uma solução ácida. A segunda produz íons  $\text{OH}^-$  e tende a tornar alcalina a solução. Mas o grau de avanço dessas duas reações pode ser distinto, conforme a força do ácido HA e da base B que dão origem ao sal. Por isso a reação da solução resultante pode ser neutra, ácida ou alcalina.

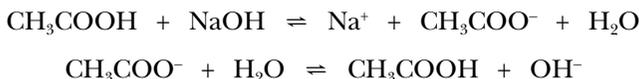
Se o ácido HA e a base B são ambos fortes significa que os conjugados respectivos  $\text{A}^-$  e  $\text{BH}^+$  são ambos fracos e as reações de hidrólise (a) e (b) praticamente não se realizam; a solução resultante é neutra. Tome-se como exemplo:



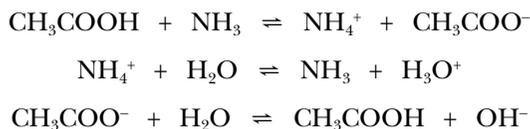
Se o ácido HA é forte e a base B é fraca; nesse caso o ácido conjugado,  $\text{BH}^+$ , é forte e a reação de hidrólise (a) predomina amplamente sobre a reação (b), tornando a solução *ácida*, devido ao excesso de íons  $\text{H}_3\text{O}^+$  sobre os íons  $\text{OH}^-$ . Assim, por exemplo,



Se ácido HA é fraco e a base B é forte; então a base conjugada,  $\text{A}^-$ , é forte e a reação de hidrólise (b) predomina sobre a reação (a), tornando a solução *alcalina*, devido à predominância dos íons  $\text{OH}^-$  sobre os íons  $\text{H}_3\text{O}^+$ . Seja

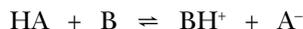


O ácido HA e a base B são ambos fracos. Os conjugados são fortes e ocorrem ambas as reações hidrolíticas. A solução resultante pode ser neutra, ácida ou alcalina, dependendo da força relativa do ácido e da base.

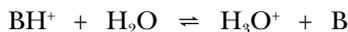


### 1) *Hidrólise de sais de ácido forte e base fraca*

Seja a reação de neutralização



Se a base original, B, for fraca, o seu ácido conjugado,  $\text{BH}^+$ , será forte e sofrerá hidrólise segundo a reação



tornando ácida a solução.

A constante de equilíbrio dessa reação hidrolítica é

$$K = \frac{a_{\text{H}^+} a_{\text{B}}}{a_{\text{BH}^+} a_{\text{H}_2\text{O}}}$$

Mas, em soluções de moderada força iônica, a atividade da água se mantém próxima à unidade, o que leva à *constante de hidrólise do sal*:

$$K_h = \frac{a_{H^+} a_B}{a_{BH^+}} \quad (14.61)$$

Por outro lado, a constante de ionização da base original, B, é

$$K_b = \frac{a_{BH^+} a_{OH^-}}{a_B} \quad (14.62)$$

Multiplicando a equação (14.61) pela (14.62),

$$K_h K_b = K_w$$

ou

$$K_h = \frac{K_w}{K_b} \quad (14.63)$$

Portanto, a constante de hidrólise do sal de ácido forte e base fraca será tanto maior quanto mais fraca a base.

Veja-se, agora, como se calcula o pH da solução do sal considerado.

A reação hidrolítica mostra que  $c_{H^+} = c_B$  e, assim, a equação (14.61) dá, com certa *aproximação*,

$$K_h = \frac{c_{H^+}^2}{c_{BH^+}} \quad (14.64)$$

Se a extensão da reação hidrolítica for pequena,  $c_{BH^+}$  será aproximadamente igual à concentração  $c$  do sal, de modo que

$$K_h = \frac{c_{H^+}^2}{c} \quad (14.65)$$

ou

$$c_{H^+} = \sqrt{K_h c} \quad (14.66)$$

Mas, em virtude da equação (14.63),

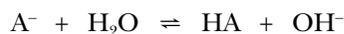
$$c_{H^+} = \sqrt{\frac{K_w c}{K_b}}$$

Logaritmando,

$$\begin{aligned} \log c_{H^+} &= \frac{1}{2} \log K_w + \frac{1}{2} \log c - \frac{1}{2} \log K_b \\ \text{pH} &= \frac{1}{2} \text{p}K_w - \frac{1}{2} (\text{p}K_b + \log c) \end{aligned} \quad (14.67)$$

## 2) Hidrólise de sais de ácido fraco e base forte

Se o ácido original, HA, for fraco, a sua base conjugada,  $A^-$ , será forte e sofrerá hidrólise segundo a reação



tornando alcalina a solução.

Partindo da constante de equilíbrio e admitindo  $a_{H_2O} = 1$ , tem-se para a *constante de hidrólise do sal*,

$$K_h = \frac{a_{HA} a_{OH^-}}{a_{A^-}} \quad (14.68)$$

Por outro lado, a constante de ionização do ácido original, HA, é

$$K_a = \frac{a_{H^+} a_{A^-}}{a_{HA}} \quad (14.69)$$

Multiplicando as duas últimas equações,

$$K_h K_a = K_w$$

ou

$$K_h = \frac{K_w}{K_a} \quad (14.70)$$

Isso significa que a constante de hidrólise do sal de ácido fraco e base forte será tanto maior quanto mais fraco for o ácido.

Será apresentada, agora, a maneira de calcular o pH da solução do sal considerado.

A reação hidrolítica dá  $c_{OH^-} = c_{AH}$  e com isso a equação (14.68) passa, com certa *aproximação*, a

$$K_h = \frac{c_{OH^-}^2}{c_A}$$

Se a extensão da reação hidrolítica for pequena,  $c_{A^-}$  será aproximadamente igual à concentração  $c$  do sal, de modo que

$$K_h = \frac{c_{OH^-}^2}{c} \quad (14.71)$$

ou

$$c_{OH^-} = \sqrt{K_h c}$$

Mas, em virtude da equação (14.70),

$$c_{OH^-} = \sqrt{\frac{K_w c}{K_a}}$$

ou também

$$c_{H^+} = \frac{K_w}{c_{OH^-}} = \sqrt{\frac{K_w K_a}{c}}$$

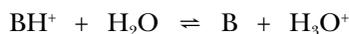
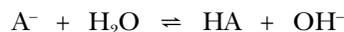
$$\log c_{H^+} = \frac{1}{2} pK_w + \frac{1}{2} \log K_a - \frac{1}{2} \log c$$

ou

$$\text{pH} = \frac{1}{2} pK_w + \frac{1}{2} (pK_a + \log c) \quad (14.72)$$

### 3) *Hidrólise de sais de ácido fraco e base fraca*

Quando ambos, o ácido original, HA, e a base original, B, são fracos, os respectivos conjugados,  $A^-$  e  $BH^+$ , são fortes e sofrem hidrólise:



A soma dessas duas equações representa a reação hidrolítica global, isto é,



Segundo uma regra conhecida, a constante de equilíbrio desta reação será igual ao produto das constantes das reações parciais. Admitindo-se uma atividade unitária para a água,

$$K = \frac{a_{HA} a_B a_{H^+} a_{OH^-}}{a_{BH^+} a_{A^-}} = K_1 K_2$$

ou

$$K = \frac{a_{HA} a_B}{a_{BH^+} a_{A^-}} K_w = K_1 K_2$$

O quociente das atividades deve ser constante e é denominado constante de hidrólise do sal:

$$K_h = \frac{a_{HA} a_B}{a_{BH^+} a_{A^-}} = \frac{K_1 K_2}{K_w} \quad (14.73)$$

Multiplicando-se, agora, numerador e denominador por  $a_{H^+} a_{OH^-}$ , pode-se escrever

$$K_h = \frac{a_{HA}}{a_{H^+} a_{A^-}} \frac{a_B}{a_{BH^+} a_{OH^-}} a_{H^+} a_{OH^-} \quad (14.74)$$

Mas as constantes de ionização do ácido HA e da base B são, respectivamente,

$$K_a = \frac{a_{H^+} a_{A^-}}{a_{HA}} \quad K_b = \frac{a_{BH^+} a_{OH^-}}{a_B}$$

Por isso, a equação (14.74) toma agora a forma

$$K_h = \frac{K_w}{K_a K_b} \quad (14.75)$$

O cálculo do pH da solução do sal considerado não é fácil, a não ser que se façam algumas simplificações. Suponha-se que a força do ácido e da base originais sejam semelhantes. Nesse caso, as duas reações hidrolíticas se realizam com a mesma extensão, podendo-se dizer que

$$c_{HA} \approx c_B$$

Além disso, se o grau de hidrólise for pequeno ( $K_h < 10^{-2}$ ), a concentração dos íons  $BH^+$  e  $A^-$  não será muito inferior à concentração  $c$  do sal:

$$c_{BH^+} = c_{A^-} = c$$

Com isso, a constante de hidrólise (14.73) pode ser expressa por

$$K_h = \frac{c_{HA}^2}{c^2} \quad (14.76)$$

e

$$c_{HA} = c \sqrt{K_h} = c \sqrt{\frac{K_w}{K_a K_b}} \quad (14.77)$$

Por outro lado, da constante de ionização do ácido HA,

$$K_a = \frac{c_{H^+} c_{A^-}}{c_{HA}}$$

obtém-se

$$c_{HA} = \frac{c_{H^+} c_{A^-}}{K_a}$$

Mas  $c_{A^-} = c$ , tendo-se

$$c_{HA} = c_{H^+} \frac{c}{K_a}$$

Comparando com a equação (14.77),

$$c_{H^+} \frac{c}{K_a} = c \sqrt{\frac{K_w}{K_a K_b}}$$

ou

$$c_{H^+} = \sqrt{\frac{K_w K_a}{K_b}} \quad (14.78)$$

Logaritmando,

$$\begin{aligned} \log c_{H^+} &= \frac{1}{2} \log K_w + \frac{1}{2} \log K_a - \frac{1}{2} \log K_b \\ \text{pH} &= \frac{1}{2} \text{p}K_w + \frac{1}{2} (\text{p}K_a - \text{p}K_b) \end{aligned} \quad (14.79)$$

Como se vê, a concentração de íons hidrogênio numa solução de um sal de ácido fraco e base fraca não depende da concentração do sal, quando o ácido e a base tiverem forças semelhantes e o grau de hidrólise for pequeno.

#### 14.15 – SOLUÇÕES-TAMPÃO

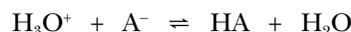
Soluções de cloreto de sódio e de acetato de amônio são neutras, com um pH próximo de sete. A primeira solução não sofre hidrólise porque o NaCl é um sal de ácido forte e base forte. A segunda sofre hidrólise porque o  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  é um sal de ácido fraco e base fraca. No entanto, a solução se mantém neutra porque o ácido e a base têm forças quase iguais:

$$K_a = 1,75 \times 10^{-5} \quad \text{e} \quad K_b = 1,74 \times 10^{-5}$$

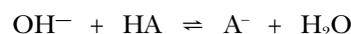
A adição de 1 mL de uma solução de HCl 0,1 mol.L<sup>-1</sup> a um litro da primeira solução vai provocar uma variação do pH de 7 para 4, o que significa que a concentração de íons hidrogênio se tornou mil vezes maior. Mas essa mesma adição a um litro da segunda solução não produz variação apreciável do pH. Soluções que apresentam a propriedade de resistir à variação do pH pela adição de ácido ou álcali chamam-se soluções amortecedoras ou reguladoras, tampão ou *buffer*.

Reconhecem-se, em geral, dois tipos de soluções-tampão. O primeiro tipo compreende as soluções formadas por um ácido fraco e um dos seus sais de base forte, de modo a ter-se presente a base conjugada do ácido fraco:  $\text{HA} + \text{A}^-$ .

Nesse caso a ação amortecedora é explicada da seguinte forma: os íons hidrogênio adicionados são removidos pela sua combinação com o ânion  $\text{A}^-$  do sal, com formação de mais ácido fraco:

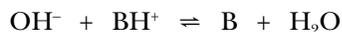
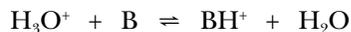


Os íons hidróxido adicionados são removidos por sua combinação com o ácido fraco, HA, com formação de mais sal:



O segundo tipo compreende as soluções formadas por uma base fraca e um dos seus sais de ácido forte, de modo a ter-se presente o ácido conjugado da base fraca:  $B + BH^+$ .

A ação amortecedora dessas soluções se explica assim: os íons hidrogênio são removidos por combinação com a base fraca, B, para formar o sal: os íons hidróxido são removidos pela combinação com os cátions  $BH^+$  do sal para formar a base fraca, B.



Veja-se, agora, como se pode determinar o pH de uma solução-tampão, começando com as formadas por um ácido fraco e um dos seus sais ( $HA + A^-$ ).

A constante de ionização do ácido é dada, aproximadamente, por

$$K_a = \frac{c_{H^+} c_{A^-}}{c_{HA}}$$

onde

$$c_{H^+} = K_a \frac{c_{HA}}{c_{A^-}} \quad (14.80)$$

Se o ácido for fraco, a concentração do ácido não-ionizado pouco difere da concentração total do ácido, isto é,

$$c_{HA} = c_{ácido}$$

Analogamente, a concentração dos íons  $A^-$ , oriundos da ionização do ácido, é insignificante, comparada com a concentração dos íons  $A^-$  provenientes do sal que está completamente ionizado. Portanto,

$$c_{A^-} = c_{sal}$$

Substituindo estas aproximações na equação (14.80), tem-se

$$c_{H^+} = K_a \frac{c_{ácido}}{c_{sal}}$$

Logaritmando,

$$\log c_{H^+} = \log K_a + \log \frac{c_{ácido}}{c_{sal}}$$

$$pH = pK_a + \log \frac{c_{sal}}{c_{ácido}} \quad (14.81)$$

Procedendo da mesma forma com as soluções-tampão formadas por uma base fraca e um dos seus sais ( $B + BH^+$ ), tem-se sucessivamente:

$$K_b = \frac{c_{BH^+} c_{OH^-}}{c_B}$$

$$c_{OH^-} = K_b \frac{c_B}{c_{BH^+}} \quad (14.82)$$

Fazendo as aproximações,

$$c_B = c_{base} \quad c_{BH^+} = c_{sal}$$

$$c_{OH^-} = K_b \frac{c_{base}}{c_{sal}}$$

$$\text{pOH} = \text{p}K_b + \log \frac{c_{\text{sal}}}{c_{\text{base}}} \quad (14.83)$$

Lembrando que  $\text{pH} = \text{p}K_w - \text{pOH}$

$$\text{pH} = \text{p}K_w - \text{p}K_b - \log \frac{c_{\text{sal}}}{c_{\text{base}}} \quad (14.84)$$

As equações (14.81) e (14.83) são chamadas equações de Henderson. Devido às aproximações feitas em sua dedução, elas dão bons resultados apenas no intervalo entre  $\text{pH} = 4$  e  $\text{pH} = 10$ . Como muitas aplicações das soluções-tampão caem nesta região, as equações de Henderson são satisfatórias para muitos objetivos. Para soluções de  $\text{pH} < 4$  ou  $\text{pH} > 10$ , equações mais complicadas devem ser usadas.

A capacidade amortecedora de uma solução-tampão pode ser aferida pela quantidade de ácido ou álcali que ela pode incorporar sem sofrer mudança do pH. Verificou-se que a máxima capacidade tamponante resulta quando se tem, respectivamente,

$$\frac{c_{\text{sal}}}{c_{\text{ácido}}} = 1 \quad \frac{c_{\text{sal}}}{c_{\text{base}}} = 1$$

À medida que estas razões divergem da unidade, como consequência da adição de ácido ou de base, a capacidade amortecedora diminui, mas se mantém satisfatória enquanto estas razões se situam entre 10 e 0,1. Segue-se, portanto, da equação (14.81) que um dado ácido permite obter soluções-tampão eficazes num intervalo de pH dado por

$$\text{pH} = \text{p}K_a \pm 1 \quad (14.85)$$

Analogamente, obtém-se da equação (14.83) que uma dada base dá soluções-tampão úteis num intervalo de pOH dado por

$$\text{pOH} = \text{p}K_b \pm 1 \quad (14.86)$$

Assim, o ácido acético, cujo  $\text{p}K_a$  é igual a 4,76 a 25 °C, pode ser usado em mistura com o acetato de sódio para preparar soluções-tampão cujo pH varia no intervalo de 5,76 a 3,76. Fora desse intervalo, a capacidade tamponante é demasiadamente pequena.

Em princípio, qualquer ácido fraco pode ser empregado na preparação de soluções-tampão, dentro de um limitado intervalo de pH. Por isso, um certo número de diferentes ácidos e seus respectivos sais são necessários para cobrir um intervalo de pH de 1 a 12. No Quadro 14.3, encontram-se algumas misturas recomendadas, com seus respectivos intervalos de pH, que foram determinados potenciometricamente com o eletrodo de hidrogênio.

Não havendo reação química, além da correspondente ao equilíbrio ácido-base, uma mistura de duas soluções-tampão diferentes será eficaz no intervalo de pH de ambas as soluções. Um exemplo consiste na mistura em várias proporções de ácido cítrico e hidrogenofosfato de sódio que equivale a um sistema de cinco ácidos, isto é, os três estágios de ionização do ácido cítrico e os dois primeiros do ácido fosfórico. Esse sistema, com os componentes em várias proporções, pode ser usado para preparar soluções-tampão que possuem valores definidos de pH entre 2,2 e 8,0. A adição de ácido dietilbarbitúrico (veronal) e ácido bórico amplia o intervalo de pH até 12.

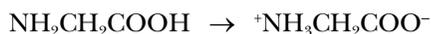
QUADRO 14.3 – MISTURAS-TAMPÃO

| Componentes   | Intervalo de pH |
|---|-----------------|
| glicina + hidrocloreto de glicina                       | 1,0 – 3,7       |
| ácido ftálico + hidrogenoftalato de potássio            | 2,2 – 3,8       |
| ácido acético + acetato de sódio                        | 3,7 – 5,6       |
| citrato de sódio + citrato trissódico                   | 5,0 – 6,3       |
| hidrogenofosfato de sódio + dihidrogenofosfato de sódio | 5,8 – 8,0       |
| ácido bórico + bórax                                    | 6,8 – 9,2       |
| bórax + hidróxido de sódio                              | 9,2 – 11,0      |
| hidrogenofosfato de sódio + fosfato de sódio            | 11,0 – 12,0     |

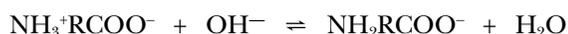
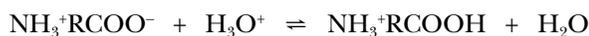
De acordo com a equação (14.81), o pH de uma solução-tampão depende da razão entre as concentrações do sal e do ácido e não dos seus valores próprios. No entanto, a capacidade amortecedora da solução, em um dado pH, depende das concentrações reais. Quanto maiores as concentrações do sal e do ácido tanto maior a resistência a uma variação do pH como consequência da adição de um ácido ou de uma base.

#### 14.16 – IONIZAÇÃO DE ANFÓLITOS

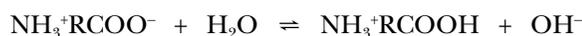
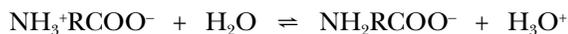
Além da água, diversas substâncias são capazes de atuar como próton-doadores ou como próton-receptores, conforme as condições. Certos hidróxidos metálicos como  $Zn(OH)_2$ ,  $Pb(OH)_2$  e  $Al(OH)_3$  atuam desta forma. Estas substâncias são conhecidas como eletrólitos anfóteros ou simplesmente *anfólitos*. Os mais importantes anfólitos de interesse biológico são os aminoácidos. Os aminoácidos alifáticos podem ser representados pela fórmula geral  $NH_2RCOOH$  e o mais simples deles é a glicina ou ácido aminoacético  $NH_2CH_2COOH$ . Estas substâncias existem sob a forma de íons híbridos, ou íons duplos, formados pela migração de um próton do grupo ácido carboxílico para o grupo básico amino:



Assim, enquanto a molécula conserva a sua eletroneutralidade, uma extremidade adquire carga positiva e a outra, carga negativa. O caráter anfótero dos aminoácidos faz com que se comportem como bases na presença de um ácido ou como ácidos na presença de uma base:



Pela mesma razão, os aminoácidos sofrem ionização na água como ácidos e também como bases:



As constantes de ionização dessas duas reações são dadas pelas equações:

$$K_a = \frac{c_{H^+} c_{NH_2RCOO^-}}{c_{NH_3^+RCOO^-}}$$

$$K_b = \frac{c_{OH^-} \cdot c_{NH_3^+ RCOOH}}{c_{NH_3^+ RCOO^-}}$$

No caso da glicina, a 25 °C, tem-se  $K_a = 1,67 \times 10^{-10}$  e  $K_b = 2,2 \times 10^{-12}$ .

Haverá na solução aquosa de um aminoácido um pH característico, chamado *ponto isoelétrico*, que determina igual concentração dos íons  $NH_2RCOO^-$  (base) e  $NH_3^+RCOOH$  (ácido). No caso da glicina, verificou-se experimentalmente que o ponto isoelétrico é pH = 6. Esse valor pode ser conferido pela resolução simultânea das equações dadas, que permitem calcular a concentração dos íons hidrogênio quando é idêntica a concentração dos íons referidos.

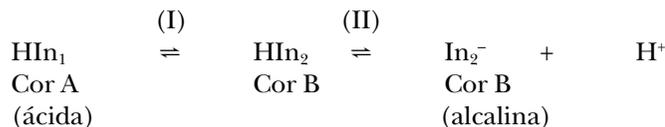
As propriedades físicas de um aminoácido, como viscosidade, solubilidade etc., atingem em geral um valor máximo ou um valor mínimo no ponto isoelétrico. O ponto isoelétrico é importante na eletroforese das proteínas, porque, neste pH característico, não se verifica migração da proteína num campo elétrico.

#### 14.17 – INDICADORES ÁCIDO-BASE

Um indicador ácido-base, ou indicador de íons hidrogênio, é uma substância cuja cor varia dentro de certos limites de concentração de íons hidrogênio do meio e permite, por essa razão, determinar o pH da solução quando a ela adicionado.

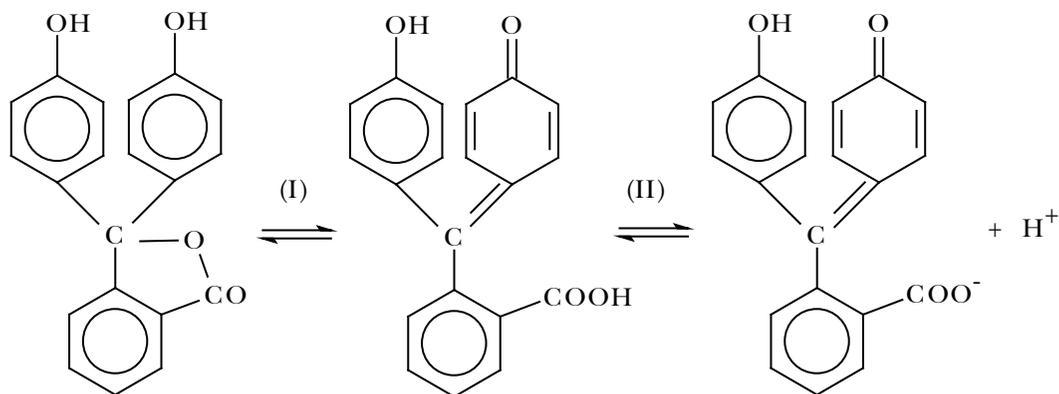
Os indicadores ácido-base são sempre ácidos orgânicos fracos, ou bases orgânicas fracas, *cujas formas não-ionizadas apresentam dois tautômeros em equilíbrio*. Além disso, os dois tautômeros têm cor diferente e apenas um deles se ioniza em grau apreciável. O íon deste último tem, entretanto, a mesma cor do tautômero que o originou.

Considere-se um indicador *ácido*, representado por  $HIn$ , onde  $In$  é a parte orgânica da molécula. O equilíbrio tautômico (I) e o equilíbrio de ionização (II) da forma ionizável são simultâneos e podem ser assim representados:



Em solução ácida, a elevada concentração de íons  $H^+$  vai deslocar os equilíbrios (II) e (I) para a esquerda: a cor do indicador em solução ácida é *A*. Em solução alcalina, os íons  $H^+$  produzidos pela ionização do indicador são removidos por combinação com os íons  $OH^-$  e os equilíbrios (II) e (I) são deslocados para a direita: a cor do indicador em solução alcalina é *B*.

Tem-se, assim, no caso da fenolftaleína, os equilíbrios:



Para que uma substância seja um bom indicador, a concentração do tautômero  $\text{HIn}_2$  deve ser muito pequena em comparação com a do tautômero  $\text{HIn}_1$ . Nessas condições, a cor alcalina será devido quase inteiramente aos íons  $\text{In}_2^-$ , que só são produzidos em abundância em solução alcalina. Analogamente, a cor ácida, devido ao tautômero  $\text{HIn}_1$ , não ficará mascarada pela cor alcalina do  $\text{HIn}_2$  que é também produzido em solução ácida.

A constante de equilíbrio do tautômero é expressa por

$$K_I = \frac{c_{\text{HIn}_2}}{c_{\text{HIn}_1}}$$

onde as atividades foram substituídas pelas molaridades, porque as concentrações dos indicadores em solução são geralmente muito pequenas. Pelo que foi dito anteriormente, esta constante deve ser muito reduzida para que a substância seja um bom indicador, de modo a dar um intervalo de transição bem nítido numa titulação ácido-base.

Por outro lado, a constante do equilíbrio de ionização é

$$K_{II} = \frac{c_{\text{H}^+} c_{\text{In}_2^-}}{c_{\text{HIn}_2}}$$

O produto das duas constantes dá a chamada *constante do indicador*

$$K_i = K_I K_{II} = \frac{c_{\text{H}^+} c_{\text{In}_2^-}}{c_{\text{HIn}_1}} \quad (14.87)$$

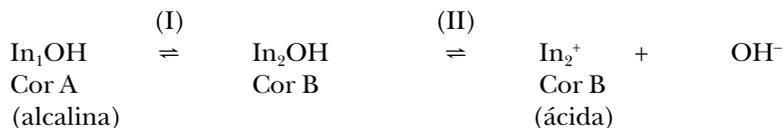
Em solução, a concentração do tautômero  $\text{HIn}_2$  será insignificante e a quantidade total do indicador de cor básica pode ser considerada igual à dos íons  $\text{In}_2^-$ . A quantidade total do indicador de cor ácida será igual à do tautômero  $\text{HIn}_1$ . Portanto, sendo  $x$  a fração do indicador que se encontra sob forma de cor alcalina (cor  $B$ , nesse caso), tem-se

$$x \approx c_{\text{In}_2^-} \quad (1-x) \approx c_{\text{HIn}_1}$$

Substituindo na equação (14.87),

$$K_i = \frac{x}{1-x} c_{\text{H}^+} \quad (14.88)$$

Considere-se, agora, um indicador *básico*, representado por InOH e sujeito aos dois equilíbrios:



Seguindo o mesmo raciocínio, tem-se

$$K_I K_{II} = \frac{c_{\text{In}_2^+} c_{\text{OH}^-}}{c_{\text{In}_1\text{OH}}}$$

E como  $c_{\text{H}^+} c_{\text{OH}^-} = K_w$

$$K_i = \frac{K_w}{K_I K_{II}} = \frac{c_{\text{In}_1\text{OH}} c_{\text{H}^+}}{c_{\text{In}_2^+}} \quad (14.89)$$

onde  $K_i$  é definido como a *constante do indicador*.

Sendo  $x$  a fração do indicador que se encontra sob a forma de cor alcalina (cor A nesse caso), pode-se escrever

$$\begin{array}{l} x \approx c_{\text{In}_1\text{OH}} \\ K_i = \frac{x}{1-x} c_{\text{H}^+} \end{array} \quad \begin{array}{l} (1-x) \approx c_{\text{In}_2^+} \\ \end{array} \quad (14.88)$$

resultado idêntico ao obtido para indicadores ácidos. Note-se que, em ambos os casos,  $x$  representa a fração do indicador sob forma de cor alcalina e  $(1-x)$  a que se encontra sob forma de cor ácida.

A equação (14.88) mostra que a razão entre as concentrações do indicador de cor básica ( $x$ ) e de cor ácida  $(1-x)$  é determinada pela concentração dos íons hidrogênio ou pH da solução. Da equação (14.88), obtém-se

$$c_{\text{H}^+} = K_i \frac{1-x}{x} \quad (14.90)$$

ou

$$\text{pH} = \text{p}K_i + \log \frac{x}{1-x} \quad (14.91)$$

Veja-se agora, qual é o *intervalo útil* de um indicador, isto é, o intervalo de pH dentro do qual o olho humano percebe a mudança de cor do indicador. Seja uma solução suficientemente ácida para que praticamente todo o indicador esteja sob a forma de cor ácida. Se a alcalinidade da solução for gradualmente aumentada, a fração do indicador sob forma alcalina também crescerá. Mas verificou-se que o olho humano não percebe qualquer mudança da perfeita cor ácida original enquanto o indicador de cor alcalina não ultrapassar os 9 % do total ( $x=0,09$ ). Existe, portanto, um pH crítico correspondente à mudança de cor que pode ser calculado pela equação (14.91)

$$\text{pH} = \text{p}K_i + \log \frac{0,09}{0,91} = \text{p}K_i - 1$$

Analogamente, partindo-se de uma solução nitidamente alcalina, o acréscimo gradual de ácido vai aumentar a fração do indicador sob forma de cor ácida. Mas a mudança de cor só é perceptível quando pelo menos 9 % do indicador se apresentar sob a forma de cor ácida, isto é, quando  $x = 0,91$ . O pH correspondente será, pois,

$$\text{pH} = \text{p}K_i + \log \frac{0,91}{0,09} = \text{p}K_i + 1$$

Portanto, o intervalo útil de um indicador abrange, aproximadamente, uma unidade de pH de cada lado do respectivo  $pK_i$ , isto é,

$$pH = pK_i \pm 1 \quad (14.92)$$

Devido a esta limitação, diversos indicadores são necessários para cobrir o intervalo de pH de zero a quatorze, isto é, de uma solução fortemente ácida a uma solução fortemente alcalina. O Quadro 14.4 apresenta um elenco de indicadores com o respectivo  $pK_i$ , o intervalo útil determinado experimentalmente e as cores ácida e alcalina que lhes corresponde. Misturas de indicadores, conhecidas como indicadores universais, têm sido usadas para a determinação aproximada do pH. Estas misturas apresentam cores distintas nos diferentes intervalos de pH.

QUADRO 14.4 – INDICADORES E SEUS INTERVALOS ÚTEIS

| Indicador                    | Cor ácida | Cor alcalina | $pK_i$ | Intervalo pH |
|------------------------------|-----------|--------------|--------|--------------|
| azul de bromotimol           | vermelho  | amarelo      | 1,51   | 1,2 – 2,8    |
| alaranjado de metila         | vermelho  | amarelo      | 3,7    | 3,1 – 4,4    |
| azul de bromofenol           | amarelo   | azul         | 3,98   | 3,0 – 4,6    |
| vermelho de metila           | vermelho  | amarelo      | 5,1    | 4,2 – 6,3    |
| vermelho de clorofenol       | amarelo   | vermelho     | 5,98   | 4,8 – 6,4    |
| púrpura de bromocresol       | amarelo   | púrpura      | 6,3    | 5,2 – 6,8    |
| azul de bromotimol           | amarelo   | azul         | 7,0    | 6,0 – 7,6    |
| vermelho de fenol            | amarelo   | vermelho     | 7,9    | 6,8 – 8,4    |
| vermelho de cresol           | amarelo   | vermelho     | 8,3    | 7,2 – 8,8    |
| azul de timol (2º intervalo) | amarelo   | púrpura      | 8,9    | 8,0 – 9,6    |
| fenolftaleína                | incolor   | vermelho     | 9,4    | 8,3 – 10,0   |
| timolftaleína                | incolor   | azul         | 9,4    | 9,2 – 10,6   |

#### 14.18 – PROBLEMAS PROPOSTOS

**14.1)** A solubilidade do  $BaSO_4$  em água pura é de  $0,24276 \times 10^{-3}$  gramas por 100 g de  $H_2O$  na temperatura de  $25^\circ C$ . Calcule o valor do produto de solubilidade do sulfato de bário nessa temperatura.

**14.2)** A solubilidade do cromato de prata a  $25^\circ C$  é igual a  $6,5 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ . Calcule o valor do produto de solubilidade deste sal.

**14.3)** O produto de solubilidade do  $BaSO_4$  na temperatura de  $25^\circ C$  é igual a  $1,08 \times 10^{-10}$ . Calcule a solubilidade do sulfato de bário em uma solução  $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$  de  $BaCl_2$ .

**14.4)** O produto de solubilidade do  $CaF_2$  na temperatura de  $18^\circ C$  é igual a  $3,4 \times 10^{-11}$ , enquanto o do  $CaCO_3$  é igual a  $9,5 \times 10^{-9}$ . Qual será a natureza do primeiro precipitado quando uma solução de  $CaCl_2$  é adicionada a uma solução  $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$  em NaF e  $0,02 \text{ mol.L}^{-1}$  em  $Na_2CO_3$ ?

**14.5)** Em uma solução  $0,02 \text{ mol.L}^{-1}$  de  $Na_2CO_3$ , qual a concentração mínima de NaF para a qual  $CaF_2$  e  $CaCO_3$  precipitam simultaneamente?

**14.6)** A solubilidade do iodeto de prata em água pura a  $25^\circ C$  é igual a  $1,771 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ . Calcule a solubilidade deste sal em uma solução de  $KNO_3$  de concentração igual a  $0,3252 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ .

**14.7)** O pH da solução saturada de ácido benzóico em água, na temperatura de 20 °C, é igual a 3,00. Sabendo que a constante de ionização do ácido benzóico é igual a  $6,30 \times 10^{-5}$  a 20 °C, qual a sua solubilidade em água nessa temperatura?

**14.8)** Calcule o valor da concentração de íons hidrônio em uma solução 0,13 mol.L<sup>-1</sup> em NH<sub>3</sub> e 0,09 mol.L<sup>-1</sup> em NH<sub>4</sub>Cl ( $K_a$  do NH<sub>4</sub><sup>+</sup> =  $5,5 \times 10^{-10}$ ).

**14.9)** Calcule a concentração de íons hidrônio em uma solução de ácido acético 0,01 mol.L<sup>-1</sup>, sabendo que para esse ácido  $K_a = 1,749 \times 10^{-5}$  a 25 °C.

**14.10)** Qual a concentração de íons hidrônio em uma solução preparada adicionando 0,10 mol de ácido acético e 0,01 mol de acetato de sódio a uma quantidade de água suficiente para formar 1,0 litro de solução?

**14.11)** Prepara-se uma solução aquosa 0,01 mol.L<sup>-1</sup> em ácido propiônico e 0,02 mol.L<sup>-1</sup> em propionato de sódio. Calcule o grau de dissociação do ácido, sabendo que sua constante de ionização é igual a  $1,34 \times 10^{-5}$  mol.L<sup>-1</sup>.

**14.12)** Que volume de uma solução 1,0 mol.L<sup>-1</sup> deve ser levado a 1000 mL para que o pH da solução final seja igual a 10,86? ( $K_b = 1,82 \times 10^{-5}$ )

**14.13)** Qual a concentração de H<sup>+</sup> e S<sup>2-</sup> em uma solução 0,01 mol.L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>S? As constantes de ionização do H<sub>2</sub>S são:  $K_1 = 1,1 \times 10^{-7}$  e  $K_2 = 1,0 \times 10^{-14}$ .

**14.14)** O ácido fumárico é um ácido diprótico cujas constantes de dissociação são:  $K_1 = 0,9 \times 10^{-4}$  e  $K_2 = 4 \times 10^{-5}$ . Calcule o pH de uma solução 1,0 mol.L<sup>-1</sup> do ácido em água.

**14.15)** Calcule o pH de uma solução 0,05 mol.L<sup>-1</sup> de ácido oxálico para o qual as constantes de ionização são iguais a  $K_1 = 4 \times 10^{-2}$  e  $K_2 = 6,1 \times 10^{-5}$ .

**14.16)** Calcular o pH de uma solução 0,1 mol.L<sup>-1</sup> de cloridrato de alanina para o qual  $K_1 = 4,57 \times 10^{-3}$  e  $K_2 = 1,35 \times 10^{-10}$ .

**14.17)** Qual o pH de uma solução de lactato de amônio 0,1 mol.L<sup>-1</sup> para o qual  $K_{a, NH_4^+} = 5,5 \times 10^{-10}$  e  $K_{b, Lac^-} = 6,3 \times 10^{-11}$ .

**14.18)** Calcule o valor da concentração de íons oxidrila em uma solução 0,50 mol.L<sup>-1</sup> de KCN em água. ( $K_{b, CN^-} = 1,66 \times 10^{-5}$ )

**14.19)** O NH<sub>4</sub>BO<sub>2</sub> é um sal formado pela reação de um ácido fraco com uma base fraca. Calcule o valor da concentração de íons hidrônio em uma solução 0,1 mol.L<sup>-1</sup> de NH<sub>4</sub>BO<sub>2</sub>, sabendo que  $K_{a, H_2BO_2} = 6,5 \times 10^{-10}$  e  $K_{b, NH_4OH} = 1,75 \times 10^{-5}$ .

**14.20)** Que concentrações de ácido acético e acetato de sódio devem ser usadas para preparar uma solução-tampão de pH igual a 4,76? ( $K_a = 1,76 \times 10^{-5}$ )

**14.21)** Qual o pH de uma solução-tampão preparada com  $3 \times 10^{-3}$  mol de formiato de sódio e  $6 \times 10^{-3}$  mol de ácido fórmico diluídos a 85 mL? ( $K_a = 1,7 \times 10^{-4}$ )

**14.22)** Qual o valor da concentração de íons hidrônio em uma solução de ácido acético 0,1 mol.L<sup>-1</sup> ( $K_a = 1,76 \times 10^{-5}$ )? Que valor atinge a concentração de íons hidrônio quando a solução é feita 0,01 mol.L<sup>-1</sup> em NaOH?

**14.23)** Para a alanina,  $K_{a_1} = 4,57 \times 10^{-3}$  e  $K_{a_2} = 1,35 \times 10^{-10}$ . Calcule o pH aproximado de uma solução 0,1 mol.L<sup>-1</sup> de alanina.

## RESPOSTAS

- 14.1)  $1,08 \times 10^{-10}$
- 14.2)  $1,1 \times 10^{-12}$
- 14.3)  $5,68 \times 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$
- 14.4)  $\text{CaF}_2$
- 14.5)  $8,5 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$
- 14.6)  $1,86 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$
- 14.7)  $1,58 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$
- 14.8)  $3,8 \times 10^{-10} \text{ mol.L}^{-1}$
- 14.9)  $4,2 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$
- 14.10)  $1,749 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$
- 14.11)  $6,7 \times 10^{-4}$
- 14.12) 28,8 mL
- 14.13)  $C_{\text{H}^+} = 3,3 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ ;  $C_{\text{S}^{2-}} = 1,0 \times 10^{-14} \text{ mol.L}^{-1}$
- 14.14) 2,02
- 14.15) 1,53
- 14.16) 1,72
- 14.17) 6,53
- 14.18)  $2,8 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$
- 14.19)  $8,8 \times 10^{-11} \text{ mol.L}^{-1}$
- 14.20)  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  para cada um
- 14.21) 3,47
- 14.22)  $1,3 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ ;  $1,58 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$
- 14.23) 6,11

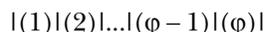


## 15.1 – CÉLULAS GALVÂNICAS

Célula galvânica é um reator heterogêneo que obedece às seguintes especificações:

- a) todas as fases são condutores elétricos;
- b) as fases numeradas de (1) a ( $\varphi$ ) estão ordenadas linearmente, de tal forma que cada uma das fases de (2) a ( $\varphi - 1$ ) está em contato com duas outras, enquanto a fase (1) está em contato apenas com a fase (2) e a fase ( $\varphi$ ) apenas com a fase ( $\varphi - 1$ );
- c) as fases terminais (1) e ( $\varphi$ ) são condutores metálicos quimicamente idênticos;
- d) haverá pelo menos um condutor iônico entre as fases (2) e ( $\varphi - 1$ );
- e) cada par de fases em contato possuirá pelo menos uma espécie eletricamente carregada (íon ou elétron) em comum, sendo as fases em contato abertas às espécies que lhes são comuns.

Uma célula galvânica assim definida é representada pelo seguinte diagrama:



Uma célula galvânica é a sede de uma força eletromotriz (f.e.m.) gerada por reações químicas que tendem a se realizar espontaneamente nas superfícies de contato entre as fases. A f.e.m. de uma célula é a diferença de potencial entre as fases terminais quimicamente idênticas, medida na célula em equilíbrio termodinâmico:

$$E = \psi^{(\varphi)} - \psi^{(1)} \quad (15.1)$$

Sempre que  $\psi^{(\varphi)} > \psi^{(1)}$ , a fase ( $\varphi$ ) é o terminal positivo enquanto a fase (1) atua como terminal negativo da célula. Quando estes terminais são interligados, a corrente positiva flui externamente de ( $\varphi$ ) a (1) e internamente de (1) a ( $\varphi$ ). Esse é o sentido convencional da corrente, vinculado à definição de potencial elétrico.<sup>11</sup> Na realidade, os elétrons fluem externamente da fase (1) à fase ( $\varphi$ ) e internamente de ( $\varphi$ ) a (1). O terminal emissor de elétrons chama-se *ânodo* e o receptor de elétrons chama-se *cátodo*, tanto numa célula galvânica quanto numa célula eletrolítica.

As reações químicas que se processam na célula estão vinculadas à corrente que a percorre, sendo reações de oxidação quando libertam elétrons e reações de redução quando consomem elétrons. A transferência de um mol de elétrons, isto é, de um faraday ( $F = N\bar{e}$ ) de eletricidade entre o ânodo e o cátodo corresponde à conversão de um mol de cargas positivas e um mol de cargas negativas em produtos da reação.

A f.e.m. é uma propriedade *intensiva* e o seu valor fica determinado pelas variáveis intensivas de estado do sistema: temperatura, pressão e variáveis de composição. A f.e.m. não depende, portanto, da forma nem das dimensões da célula:

$$E(T, P, \text{composição}) \quad (15.2)$$

<sup>11</sup> O potencial num ponto de um campo elétrico é o trabalho realizado contra as forças do campo ao se deslocar uma carga positiva unitária do infinito até esse ponto.

O valor de equilíbrio da f.e.m. tem interesse termodinâmico porque pode ser relacionado com as variáveis de estado da célula. Para medi-lo, é preciso equilibrar a célula mediante uma f.e.m. externa,  $\dot{E}$ , cujo valor é conhecido (Figura 15.1).

Nessas condições,

$$E = \psi^{(0)} - \psi^{(1)} = \dot{E} \quad (15.3)$$

As células galvânicas podem ser reversíveis ou irreversíveis. Nas células reversíveis, a inversão do sentido da corrente produz a exata inversão da reação química, ficando excluídos também todos os processos estacionários irreversíveis (como difusão, condução térmica etc.).

Uma célula reversível deve funcionar de maneira quase-estática, isto é, quase em equilíbrio. Para isso, a diferença entre  $E$  e  $\dot{E}$  deve ser infinitesimal. O trabalho elétrico produzido (trabalho útil) será:

$$\begin{aligned} dw_r' &= \dot{E}dQ = (E + dE) dQ = EdQ + dEdQ \\ dw_r' &= EdQ \end{aligned} \quad (15.4)$$

Como  $Q$  representa a carga entregue ao sistema, o trabalho produzido será positivo quando  $dQ > 0$ , ou seja, quando a célula é carregada. O trabalho será negativo,  $dQ < 0$ , quando a célula descarrega e trabalho é entregue pelo sistema ao meio externo.

Portanto, numa célula reversível, o trabalho produzido na descarga é exatamente igual ao consumido na recarga e tanto a célula quanto o meio externo recuperam o estado inicial.

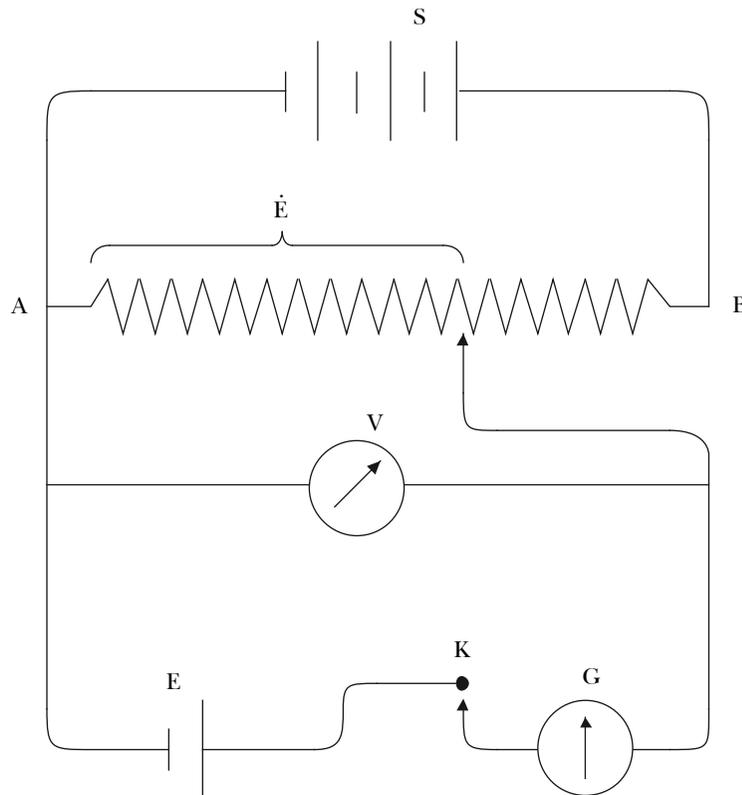


Figura 15.1 – Potenciômetro com voltímetro

O trabalho elétrico produzido por unidade de reação, numa célula que funcione reversivelmente, será dado pela integração da equação (15.4). Se a f.e.m. da célula for constante, pode-se escrever:

$$w'_r = \int EdQ = -nFE \quad (15.5)$$

onde  $n$  é o número de faradays por unidade de reação.

Em processos acompanhados da produção de trabalho útil, sob temperatura e pressão constantes, a condição de reversibilidade é

$$dG_{T,P} = dw'_r \quad \text{ou} \quad \Delta G_{T,P} = w'_r$$

Combinando esta equação com a equação (15.5), vem

$$\Delta G = -nFE \quad (15.6)$$

onde  $\Delta G$  é a energia de Gibbs.

Esta pequena equação é o elo fundamental entre a Termodinâmica e a Eletroquímica e dela se obtém

$$E = -\frac{\Delta G}{nF} \quad (15.7)$$

$$E = -\frac{\sum_i v_i \mu_i}{nF} \quad (15.8)$$

Percebe-se, pois, que numa célula em equilíbrio é a diferença de potencial químico entre reagentes e produtos, por unidade de reação, que determina a diferença de potencial elétrico entre os terminais da célula (f.e.m.).

Portanto, nos processos eletroquímicos, a condição de equilíbrio é

$$\sum_i v_i \mu_i = -nFE$$

ao passo que nos processos puramente químicos ( $E = 0$ ), a condição de equilíbrio é simplesmente  $\Delta G = 0$  ou

$$\sum_i v_i \mu_i = 0$$

Por outro lado, se sabe que o potencial químico de um componente de um sistema depende de sua atividade segundo a equação:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i \quad (15.9)$$

e, por isso, a f.e.m.  $E$  depende das atividades (concentrações) dos componentes, ou seja, da composição da célula.

A propósito, recorde-se que, para todos os sólidos e líquidos puros, sob a pressão de 1 bar, a atividade é igual à unidade. Quanto aos gases puros, sua atividade é expressa por

$$a = f = \gamma P$$

onde  $\gamma \rightarrow 1$ , quando  $P \rightarrow 0$ . A pressões moderadas,

$$f \approx P$$

Assim, um gás puro, comportando-se idealmente sob a pressão de 1 bar, possui atividade unitária. Quanto aos solutos, sua atividade é expressa geralmente em função da molalidade segundo

$$a_i = \gamma_i m_i$$

onde  $\gamma_i \rightarrow 1$ , quando  $m_i \rightarrow 0$ . Nas soluções diluídas,

$$a_i \approx m_i$$

Portanto, solutos de molalidade unitária, comportando-se idealmente, possuem igualmente atividade unitária. Quando todos os componentes ativos de uma célula se encontram em seus estados-padrão de atividade unitária, as equações anteriores passam a

$$\Delta G^0 = -nFE^0 \quad (15.10)$$

$$E^0 = -\frac{\Delta G^0}{nF} \quad (15.11)$$

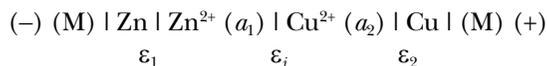
$$E^0 = -\frac{\sum_i \nu_i \mu_i^0}{nF} \quad (15.12)$$

As células galvânicas são constituídas, em geral, de apenas dois condutores eletrônicos imersos no mesmo ou em diferentes eletrólitos. A cada par (condutor iônico – condutor eletrônico) dá-se o nome de eletrodo ou semicélula.<sup>12</sup> Uma célula reversível é constituída de eletrodos reversíveis.

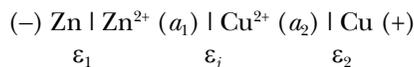
Uma célula é representada por um diagrama que obedece às seguintes regras:

- a) a composição de cada fase é indicada mediante os símbolos dos componentes, separados por vírgulas, enquanto as superfícies de separação entre as fases são representadas por traços verticais;
- b) a atividade (ou a concentração) de cada componente é indicada, com exceção dos componentes puros – sólidos ou líquidos – cuja atividade é sempre igual à unidade.
- c) o diagrama inicia com o terminal negativo (ânodo) à esquerda e conclui com o terminal positivo (cátodo) à direita, de tal modo que a corrente positiva percorre o circuito externo da direita para a esquerda (na realidade, os elétrons percorrem o circuito externo da esquerda para a direita). A célula representada dessa forma corresponde a uma f.e.m. positiva.

Assim, o diagrama representativo da célula de Daniell (Figura 15.2) será



Todavia, a f.e.m. da célula é independente da natureza do condutor (M) e o diagrama se reduz a:

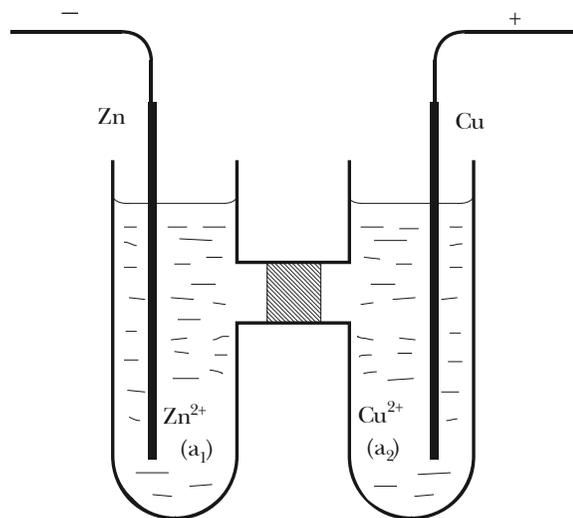


A f.e.m. de uma célula resulta da soma dos saltos de potencial ou forças eletromotrizes parciais geradas nas superfícies de separação entre as fases. Para a célula indicada, tem-se

$$E = \varepsilon_1 + \varepsilon_j + \varepsilon_2$$

As quantidades  $\varepsilon_1$  e  $\varepsilon_2$  são designadas potenciais de eletrodos, enquanto  $\varepsilon_j$  é o potencial de junção líquida.

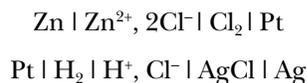
<sup>12</sup> A palavra eletrodo é empregada na literatura ora com o significado de semicélula, ora indicando apenas o condutor metálico ou terminal sólido da semicélula.



**Figura 15.2** – Célula com junção líquida

A f.e.m. de uma célula tem origem sempre nos processos eletroquímicos que ocorrem nas superfícies de separação entre as fases. O resultado global pode ser uma transformação química da célula ou apenas uma variação de atividade (ou concentração) de certos componentes que se transferem indiretamente de fases em que sua concentração é maior para outras em que a concentração é menor. Por essa razão, as células galvânicas classificam-se, em geral, em dois grandes grupos: células químicas e células de concentração. Além disso, as células de ambos os grupos se dividem em células com junção líquida e células sem junção líquida, conforme houver ou não contato entre soluções eletrolíticas da célula.

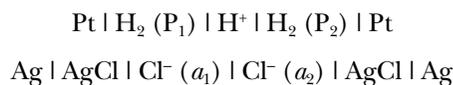
A célula de Daniell, há pouco descrita, é uma célula química com junção líquida. Exemplos de células químicas sem junção líquida são:



Nessas células, um dos eletrodos é reversível ao cátion, o outro ao ânion, pertencendo ambos a um mesmo eletrólito.

Nos eletrodos gasosos, é essencial a presença de platina platinizada (platina recoberta de negro-de-platina). A platina serve de veículo para os elétrons e adsorve o gás, catalisando a reação entre as moléculas gasosas e os íons correspondentes.

Os diagramas



representam células de concentração, a primeira sem junção líquida, a segunda com junção líquida.

## 15.2 – MEDIDA DA FORÇA ELETROMOTRIZ

A f.e.m. de uma célula é definida como a diferença de potencial entre os dois terminais quando a célula está em equilíbrio termodinâmico, isto é, em determinadas condições de temperatura, pressão e composição. Por isso, se mede a f.e.m. em regime quase-estático (reversível), de modo que o débito de corrente seja reduzido ao mínimo. Se a célula descarrega, sua composição se altera e com ela a f.e.m.

A determinação comum, que consiste em ligar os terminais da célula a um voltímetro, está longe de satisfazer às condições de equilíbrio, porque uma corrente apreciável passa pelo instrumento, embora seja grande a sua resistência. O método adotado é o da compensação (Poggendorff) e ao circuito correspondente dá-se o nome de potenciômetro.

No processo de compensação, a medida da f.e.m. pode ser feita por intermédio de um voltímetro, com a célula em regime de equilíbrio aproximado. O circuito está indicado na Figura 15.1. Uma bateria de serviço,  $S$ , alimenta um reostato,  $AB$ , ao longo do qual se distribui a f.e.m. da bateria. A célula problema é ligada em oposição à bateria, de tal forma que é possível equilibrar a f.e.m.,  $E$ , da célula com uma f.e.m. de oposição,  $E'$ , deslocando-se o cursor,  $C$ , até se atingir o ponto zero de um galvanômetro sensível,  $G$ . Em cada tentativa, o circuito é fechado por um instante, mediante a chave de toque,  $K$ , para reduzir ao mínimo o fluxo da corrente. A f.e.m. é medida pelo voltímetro mas, como uma certa corrente transita pelo aparelho, a medida não se faz em equilíbrio perfeito.

Uma medida em equilíbrio perfeito deve excluir o voltímetro e isso se consegue com um circuito potenciométrico mais elaborado, do qual participa uma célula de referência cuja f.e.m. é rigorosamente conhecida (Figura 15.3). Nesse caso se tem um reostato auxiliar,  $R$ , enquanto o reostato  $AB$  é constituído de resistências em série, calibradas e numeradas.

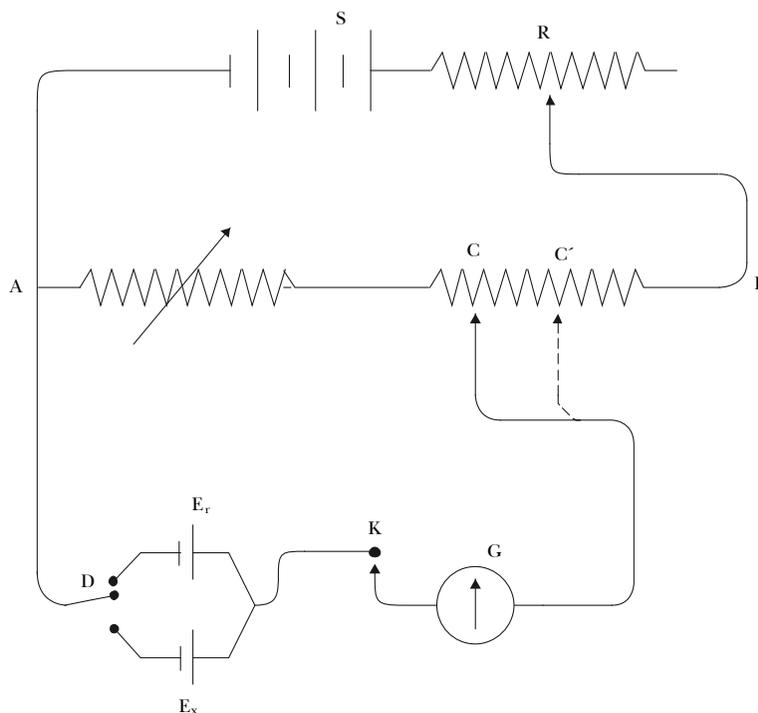


Figura 15.3 — Potenciômetro com célula de referência

O potenciômetro deve ser previamente calibrado com a célula de Weston saturada, cuja f.e.m. é exatamente  $E_r = 1,018386$  volts a  $25^\circ\text{C}$ . Deslocando o cursor sobre o reostato  $AB$ , marcam-se  $1,018386$  unidades de resistência entre  $A$  e  $C$ . Depois, introduz-se a célula de Weston no circuito, equilibrando sua f.e.m. com o auxílio de um reostato auxiliar,  $R$ . Feito isso, o potenciômetro está calibrado. Passa-se agora à medida da f.e.m.,  $E_x$ , da célula problema. Essa é introduzida no circuito invertendo-se a posição da chave  $D$ . O equilíbrio é obtido, agora, com o cursor numa outra posição,  $C'$ , cuja leitura dá o valor de  $E_x$ .

Segundo a Lei de Ohm, as quedas de potencial entre os pontos  $A$  e  $C$  e entre  $A$  e  $C'$  guardam a mesma relação que as resistências do condutor entre esses pontos:

$$\frac{E_{AC}}{E_{AC'}} = \frac{IR_{AC}}{IR_{AC'}} = \frac{R_{AC}}{R_{AC'}}$$

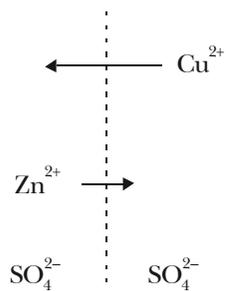
Só se obtém equilíbrio no potenciômetro quando o ânodo da célula problema está ligado ao da bateria  $S$ . Por isso, além de fornecer a f.e.m., o potenciômetro permite determinar a polaridade da célula quando esta é desconhecida.

Alternativamente, a f.e.m. de uma célula pode ser medida utilizando um voltímetro eletrônico. Esses voltímetros possuem elevada impedância interna e a medida é feita com a célula em equilíbrio.

### 15.3 – POTENCIAL DE JUNÇÃO LÍQUIDA

A f.e.m. de uma célula resulta, como se viu, da soma das forças eletromotrizes parciais, geradas nos eletrodos e na superfície de separação entre as fases líquidas.

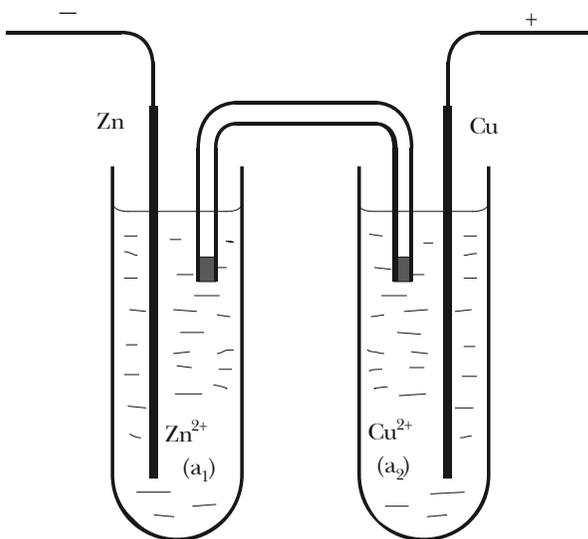
Considere-se, em primeiro lugar, o potencial de junção líquida, tomando como exemplo a célula de Daniell (Figura 15.4). Duas soluções iônicas (soluções de  $\text{ZnSO}_4$  e de  $\text{CuSO}_4$ ) estão separadas por uma parede porosa, tal como um septo de vidro sinterizado que permite o contato entre as fases, mas evita uma difusão maciça dos íons:



**Figura 15.4** – Junção líquida na célula de Daniell

Sem falar nos íons  $\text{SO}_4^{2-}$ , que são comuns a ambas as soluções, é evidente que, difundindo com maior velocidade os íons  $\text{Cu}^{2+}$  para a esquerda que os íons  $\text{Zn}^{2+}$  para a direita, a fase à esquerda se carrega positivamente, enquanto a fase à direita se carrega negativamente devido aos íons  $\text{SO}_4^{2-}$  excedentes. Gera-se, assim, uma diferença de potencial que tende a retardar os íons mais rápidos e acelerar os íons mais lentos até que, a uma dada diferença de potencial, as velocidades de difusão dos íons se tornam idênticas e o equilíbrio se estabelece.

O potencial de junção líquida não ultrapassa, em geral, 0,1 volt e pode ser praticamente suprimido mediante um dispositivo denominado *ponte salina*. Essa consiste numa solução saturada de KCl, ou de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , por meio da qual se estabelece contato entre as duas soluções da célula. Na Figura 15.5, a ponte tem a forma de um tubo em U invertido cujas extremidades estão obturadas com tampões de algodão para evitar difusão excessiva. Por meio da ponte salina, uma junção líquida é substituída por duas e em cada uma a maior parte da corrente é transportada pelo eletrólito da ponte por ser muito mais concentrado que as soluções dos eletrodos.



**Figura 15.5** – Célula com ponte salina

Mostrar-se-á, posteriormente, que no caso de uma junção entre duas soluções de um eletrólito uniunivalente, de atividades  $a_1$  e  $a_2$ , o potencial de junção líquida é dado por

$$\varepsilon_j = (t_- - t_+) \frac{RT}{F} \ln \frac{a_2}{a_1} \quad (15.13)$$

onde  $t_+$  e  $t_-$  são os números de transporte do cátion e do ânion respectivamente.

Na ponte salina (KCl), o cátion e o ânion possuem praticamente o mesmo número de transporte (igual a 0,5), de modo que o potencial de junção líquida é praticamente nulo. E como se substituiu um potencial de junção líquida por dois de direções opostas e quase nulos, a diferença de potencial entre as duas soluções da célula torna-se insignificante.

Uma junção líquida com ponte salina é representada mediante duplo traço vertical. Assim, no caso da célula de Daniell,



#### 15.4 – POTENCIAL DE ELETRODO

Considerem-se, agora, as forças eletromotrizes parciais,  $\varepsilon_1$  e  $\varepsilon_2$ , chamadas potenciais de eletrodo, que se originam nas interfaces dos condutores que constituem os eletrodos.

O potencial de eletrodo é o resultado de uma diferença de potencial entre as fases que o constituem, isto é,

$$\varepsilon = \psi (\text{sólido}) - \psi (\text{solução}) \quad (15.14)$$

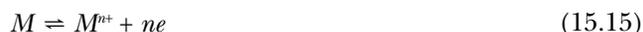
Considere-se um eletrodo constituído por um metal imerso na solução dos respectivos cátions ( $M^{n+}$ ). Os metais, como se sabe, são constituídos de um retículo de íons positivos e de elétrons de valência dotados de certa liberdade. A difusão de íons do sólido para a solução deixa elétrons excedentes no metal, enquanto a solução se carrega positivamente,



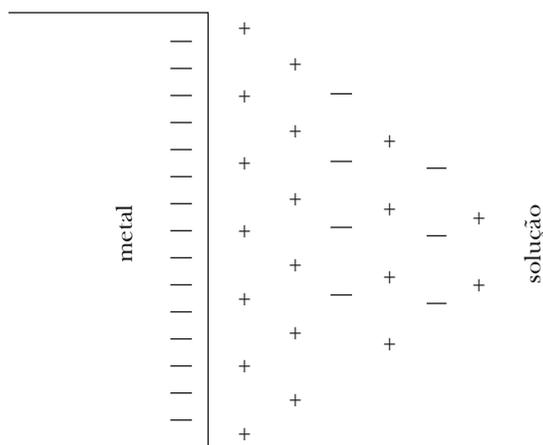
Mas a diferença de potencial assim criada entre a solução e o metal tende a reduzir a velocidade desta reação de oxidação e acelerar a reação inversa de redução:



Estabelecido o equilíbrio pela igualdade de velocidade das duas reações,



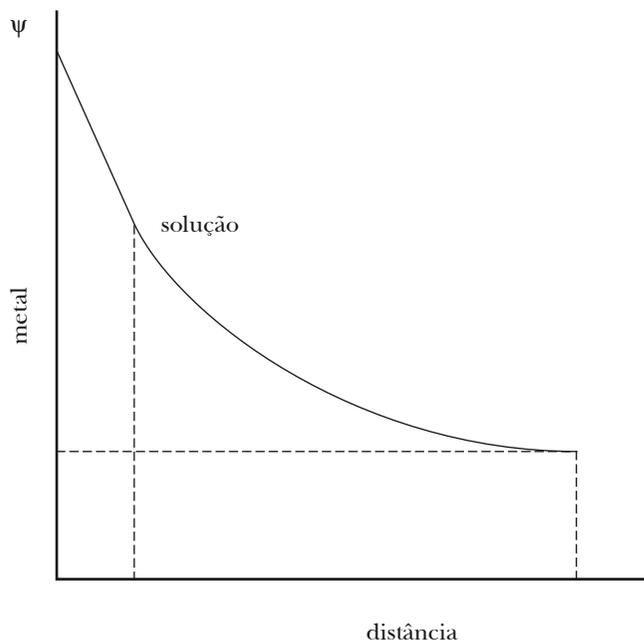
o eletrodo adquire um potencial de equilíbrio chamado potencial de eletrodo reversível, que fica determinado pela *dupla camada elétrica* que se instala na interface (Figura 15.6); a primeira, negativa, é constituída pelos elétrons excedentes que permanecem aderentes à superfície do metal; a segunda, positiva, situa-se na solução e é constituída de uma atmosfera de íons positivos e negativos, dotados de movimento térmico, cuja carga líquida é positiva e igual à carga da camada negativa.



**Figura 15.6** – Estrutura da dupla camada elétrica

A atmosfera positiva é, por sua vez, constituída de uma parte mais compacta junto ao eletrodo (camada de Helmholtz) e de uma parte difusa cuja densidade elétrica diminui rapidamente com a distância, a partir da interface.

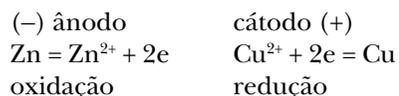
A dupla camada elétrica constitui uma região interfásica, cujas propriedades são distintas tanto da fase sólida como da fase líquida. Vê-se também que o potencial do eletrodo, determinado pela diferença de potencial entre as duas camadas, pode ser representado pela soma de dois termos: um correspondente à parte compacta e o outro correspondente à parte difusa da atmosfera iônica (Figura 15.7).



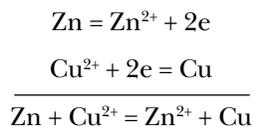
**Figura 15.7** – Distribuição do potencial na dupla camada elétrica

É claro que o potencial de equilíbrio ou potencial reversível adquirido por um eletrodo depende não só da natureza química das espécies em equilíbrio, mas também da sua atividade (ou concentração) e da temperatura.

Compare-se o eletrodo de zinco com o de cobre. A tendência do zinco libertar íons  $Zn^{2+}$  na solução é maior que a do cobre libertar íons  $Cu^{2+}$ , nas mesmas condições. Em outras palavras, o zinco se oxida mais facilmente que o cobre (ou é um metal menos nobre que o cobre). Por isso, a concentração dos elétrons gerados pela dissolução do metal é maior no zinco que no cobre. Associando os dois eletrodos, resulta uma célula galvânica em que o zinco será o terminal negativo (ânodo) e o cobre será o terminal positivo (cátodo). Fechado o circuito externo, elétrons se deslocam do ânodo, onde sua concentração é maior, para o cátodo, onde sua concentração é menor. Os equilíbrios se rompem nos eletrodos, uma reação de oxidação vai progredir no ânodo e uma reação de redução vai progredir no cátodo, a primeira gerando elétrons e a segunda consumindo elétrons.



A reação da célula é a soma das reações dos eletrodos, isto é,



A equação (15.6) aplica-se a cada uma das reações parciais dos eletrodos que funcionam reversivelmente, de modo que

$$\Delta G_{ox} = -nF\varepsilon_{ox} \qquad \Delta G_{red} = -nF\varepsilon_{red} \qquad (15.16)$$

$$\Delta G = \Delta G_{ox} + \Delta G_{red} \quad (15.17)$$

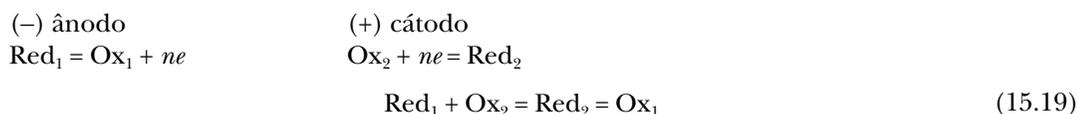
$$-nF\varepsilon = -nF\varepsilon_{ox} - nF\varepsilon_{red}$$

$$E = \varepsilon_{ox} + \varepsilon_{red} \quad (15.18)$$

Esta equação dá a f.e.m. de uma célula em que o potencial de junção líquida foi suprimido mediante uma ponte salina.

É de notar que os componentes da célula não reagem diretamente, como acontece num reator comum, pois participam de fases que não estão em contato direto. Na célula galvânica, a reação é *indireta* e se realiza por intermédio dos elétrons que se transferem externamente do ânodo ao cátodo. É por isso que na célula galvânica a reação pode ser conduzida em equilíbrio (reversivelmente) pelo controle do fluxo eletrônico. É por isso também que o trabalho elétrico é produzido pela reação realizada nessas condições.

Generalizando, representando por Ox a forma oxidada e por Red a forma reduzida de uma espécie química, as reações dos eletrodos e a reação global podem ser assim representadas:



Numa célula que funcione reversivelmente, a reação de oxidação de um eletrodo é o inverso da reação de redução do mesmo eletrodo. Por isso o potencial de oxidação de um eletrodo é igual ao potencial de redução afetado de sinal negativo.

$$\varepsilon_{ox} = -\varepsilon_{red} \quad (15.20)$$

Então, a f.e.m. da célula que resulta da soma

$$E = \varepsilon_{ox} (\text{ânodo}) + \varepsilon_{red} (\text{cátodo}) \quad (15.21)$$

pode ser expressa pela diferença

$$E = \varepsilon_{red} (\text{cátodo}) - \varepsilon_{red} (\text{ânodo}) \quad (15.22)$$

Chega-se, igualmente, à condição de equilíbrio expressa pela equação (15.6) seguindo um outro raciocínio, baseado no conceito de *potencial eletroquímico*.

Note-se que participam dos processos eletroquímicos espécies químicas portadoras de carga elétrica (íons, elétrons) e que essas espécies são componentes de fases cujo potencial elétrico é distinto. Nessas condições, o potencial químico de um componente deve ser acrescido da energia elétrica a ele associada, constituindo a soma assim obtida, o potencial eletroquímico, ou seja,

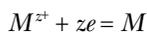
$$\mu_i^* = \mu_i + z_i F \psi \quad (15.23)$$

onde  $z_i F$  é a carga elétrica associada a um mol do componente e  $\psi$  é o potencial elétrico da fase da qual participa o componente.

Postula-se, por isso, que a condição de equilíbrio nos processos eletroquímicos das células e eletrodos é

$$\sum_i \nu_i \mu_i^* = 0$$

entendendo-se que  $\mu_i^* = \mu_i$  sempre que a carga do componente for nula. Assim, num eletrodo em que se processa uma reação de redução representada por



tem-se, no equilíbrio,

$$\mu_{M^{z+}}^* + z\mu_e^* = \mu_M$$

Quanto aos elétrons, se admite que o seu potencial químico é nulo e, como sua carga é negativa, o potencial eletroquímico será simplesmente

$$\mu_e^* = -F\psi$$

onde  $\psi$  é o potencial da fase sólida em que se encontram os elétrons.

Portanto, em virtude da equação (15.23), a condição de equilíbrio no eletrodo será

$$(\mu_{M^{z+}} + zF\psi^{(2)}) - zF\psi^{(1)} = \mu_M$$

onde  $\psi^{(1)}$  é o potencial no sólido e  $\psi^{(2)}$  é o potencial na solução. Essa expressão pode ser apresentada sob a forma

$$\psi^{(1)} - \psi^{(2)} = \frac{\mu_{M^{z+}} - \mu_M}{zF}$$

$$E = \frac{-\Delta G}{zF}$$

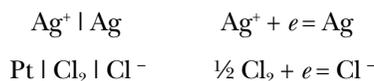
sendo  $E$  o potencial do eletrodo.

Como se vê, este resultado não difere da condição de equilíbrio expressa pela equação (15.6).

## 15.5 – CLASSIFICAÇÃO DOS ELETRODOS

Todos os eletrodos reversíveis são constituídos de um estado oxidado e de um estado reduzido e neles se processa uma reação de redução quando funcionam como cátodo e uma reação de oxidação quando funcionam como ânodo. Todavia, convém classificá-los em três grupos a seguir caracterizados.

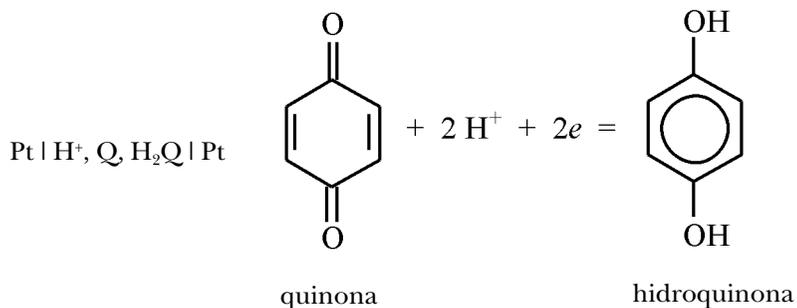
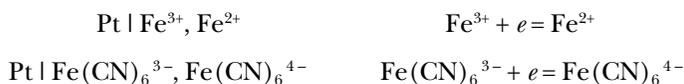
*Os eletrodos de primeira espécie* são constituídos de um elemento metálico ou de um elemento não-metálico, em presença dos respectivos íons. Estes eletrodos são reversíveis ao cátion ou ao ânion, conforme o caso. São exemplos:



*Os eletrodos de segunda espécie* são constituídos de um metal e de um sal pouco solúvel desse metal em presença de ânions do sal. Tais eletrodos são reversíveis ao ânion do sal:



*Os eletrodos de terceira espécie* são constituídos de um metal inerte (platina, ouro), imerso numa solução contendo o estado oxidado e o estado reduzido de uma espécie química. Esses estados são geralmente dois cátions ou dois ânions de diferente carga, mas não necessariamente. Assim, um eletrodo importante para a medida do pH é o eletrodo de quinidrona, no qual a quinona junto com os íons  $\text{H}^+$  constituem o estado oxidado enquanto a hidroquinona é o estado reduzido. Os eletrodos de terceira espécie são conhecidos mais particularmente como *eletrodos redox*. São exemplos:



Tal como nos eletrodos de gás, a platina serve como veículo dos elétrons e como catalisador da reação.

## 15.6 – CÉLULAS DE COMBUSTÍVEL

As reações químicas que se realizam nos reatores comuns são processos irreversíveis. Reagentes e produtos são postos em contato direto e a reação “dispara” em direção ao equilíbrio. O único trabalho produzido por tais processos é um trabalho elástico e a variação de entalpia, por unidade de reação, manifesta-se toda ela sob forma de calor trocado com o meio externo a temperatura e pressão constantes.

$$\Delta H = q_p \qquad (w' = 0)$$

Por outro lado,

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S$$

significando que tanto  $\Delta G$  como  $T\Delta S$  se manifestam indistintamente sob forma de calor quando a reação evolui irreversivelmente.

Todavia, muitas reações de oxidação-redução podem ser conduzidas reversivelmente numa célula galvânica. Nesse caso, a parcela  $\Delta G$  aparece sob a forma de trabalho elétrico e apenas a quantidade  $T\Delta S$  se manifesta sob forma de calor trocado (reversivelmente) com o meio externo.

Considere-se, para exemplificar, a reação de combustão do hidrogênio



para a qual são conhecidos os seguintes dados termodinâmicos, a 25 °C (298 K) e pressão de 1 bar:

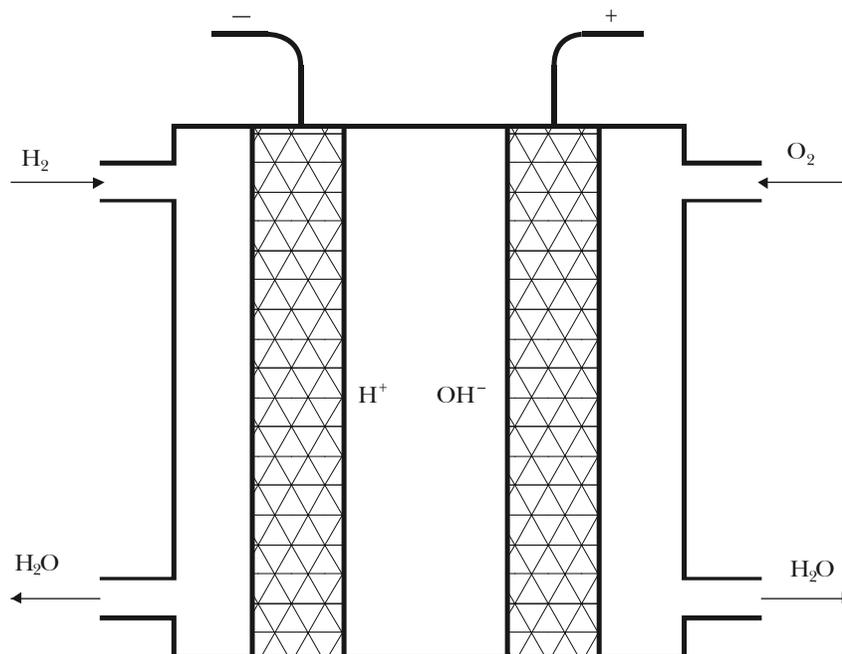
$$\Delta H^0 = -285,85 \text{ kJ} \qquad \Delta G^0 = -237,19 \text{ kJ} \qquad \Delta TS^0 = -48,66 \text{ kJ}$$

quantidades essas que estão assim relacionadas

$$-285,85 = -237,19 - 48,66$$

Esses dados informam que, na combustão irreversível do hidrogênio, são libertados 285,85 kJ de energia sob forma de calor, ao passo que na combustão galvânica ou eletroquímica são libertados 237,19 kJ sob forma de trabalho elétrico e apenas 48,66 kJ sob forma de calor.

O exemplo mostra a importância que têm para a ciência e para a tecnologia as *células de combustível* capazes de converter  $\Delta G$  de uma reação de combustão diretamente em trabalho elétrico.



**Figura 15.8** – Célula de combustível para hidrogênio

Compare-se esta geração eletroquímica de energia com a geração termelétrica, na qual se devem cumprir as etapas combustão  $\rightarrow$  calor  $\rightarrow$  trabalho mecânico  $\rightarrow$  trabalho elétrico. Devido ao baixo rendimento termodinâmico das máquinas térmicas e as perdas por irradiação térmica e por atrito, apenas 15 a 40 % do calor gerado na combustão se convertem em trabalho, aparecendo o restante sob forma de calor dissipado no meio ambiente.

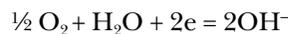
A combustão galvânica do hidrogênio se faz numa célula *aberta*, pois  $H_2$  e  $O_2$  são continuamente introduzidos na célula, enquanto a água resultante é removida. Empregam-se geralmente eletrodos de carvão poroso platinizado para melhor ação catalítica (Figura 15.8):



As seguintes reações se verificam nos eletrodos:

(-) ânodo

(+) cátodo



Somando as três equações se obtém a reação global:



A f.e.m. da célula, a 25 °C e 1 bar, é dada pela equação (15.11):

$$E^0 = -\frac{\Delta G^0}{nF} = \frac{237190}{2 \times 96487} = 1,23 \text{ V}$$

Em geral, chamam-se células de combustível as células abertas, em que reagentes são supridos e produtos são removidos, sendo o oxigênio um dos reagentes.

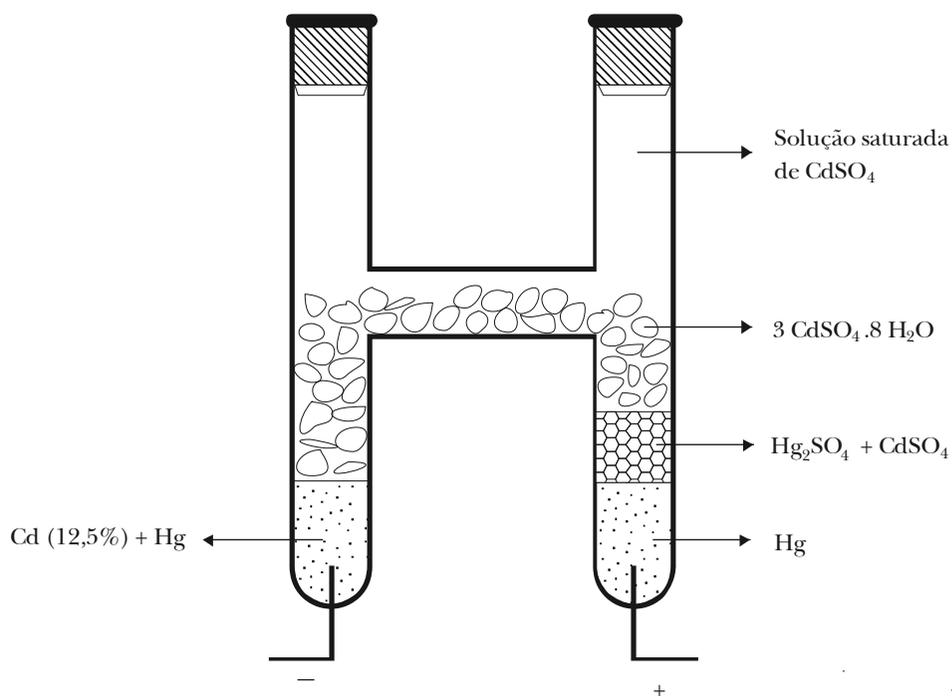
## 15.7 – OUTRAS CÉLULAS

A célula de Weston, representada esquematicamente na Figura 15.9, é empregada como célula de referência na medida de f.e.m. pelo método de Poggendorff. Essa célula é constituída por dois eletrodos de segunda espécie, distinguindo-se a célula saturada e a célula não saturada.

A primeira tem a seguinte composição:



O ânodo é um amálgama que contém 12,5% de cádmio e o cátodo é uma pasta de mercúrio e sulfato de mercúrio I em contato com mercúrio. A solução permanece saturada em todas as temperaturas, pois se encontra em presença de cristais de sulfato de cádmio.



**Figura 15.9** – Célula de Weston saturada

A célula de Weston não saturada distingue-se da anterior porque a solução de sulfato de cádmio é saturada a 4 °C, não sendo por isso saturada em temperaturas superiores. O seu diagrama é o seguinte:



A f.e.m. da célula saturada é igual a 1,018386 V, a 25 °C, e o coeficiente de variação da f.e.m. com a temperatura, em torno de 25 °C, é:

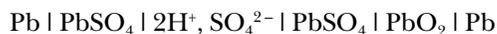
$$\left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_p = -4,5 \times 10^{-5} \text{ V.K}^{-1}$$

A f.e.m. da célula não saturada é 1,01904 V, a 25 °C, e o coeficiente de variação da f.e.m. com a temperatura é praticamente nulo nas temperaturas usuais.

A conhecida *pilha seca* tem uma f.e.m. de 1,5 V e sua composição é a seguinte:



A *bateria de chumbo* é uma associação de células cuja composição é dada pelo diagrama:



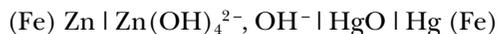
sendo de 2 V a f.e.m. de cada célula.

A *bateria ferro-níquel*, ou bateria de Edison, é constituída de células cujo diagrama é o seguinte:



sendo de 1,4 V a f.e.m. de cada célula.

Outras células de uso comum são a célula alcalina de mercúrio,



e a célula de zinco e óxido de prata,



## 15.8 – REAÇÃO DA CÉLULA E SINAL DA F.E.M.

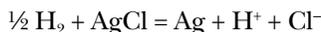
A reação que tende a se processar espontaneamente numa célula é a soma de uma reação espontânea de oxidação no ânodo (terminal negativo) e de uma reação espontânea de redução no cátodo (terminal positivo). Por isso, para escrever a reação da célula, é preciso conhecer a sua polaridade e esta fica determinada pela medida da sua f.e.m.. Conhecida a polaridade, escreve-se à esquerda o ânodo (-) e à direita o cátodo (+). Seja a célula



à esquerda, verifica-se oxidação do hidrogênio e, à direita, redução do AgCl:



de modo que a reação completa será

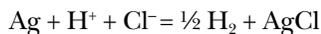
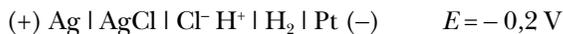


Esta é a reação espontânea da célula e a queda de energia de Gibbs que lhe corresponde gera uma f.e.m. positiva:

$$\Delta G = -nFE \quad (15.6)$$

pois a f.e.m. deve ser uma quantidade positiva para que  $\Delta G$  seja uma quantidade negativa.

Se o diagrama da célula for invertido, a reação que lhe corresponde será a reação inversa, para a qual  $\Delta G > 0$  e a f.e.m. correspondente terá o sinal negativo. Nesse caso,



Esta situação corresponde à recarga da célula durante a qual se verifica um acréscimo de energia de Gibbs, igual ao trabalho elétrico recebido pela célula que funciona assim como um acumulador.

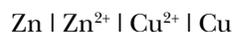
## 15.9 – POTENCIAL DOS ELETRODOS NA ESCALA DE HIDROGÊNIO

Embora a f.e.m. de uma célula seja definida como a diferença entre o potencial do cátodo (terminal positivo) e o potencial do ânodo (terminal negativo), isto é,

$$E = \varepsilon (\text{cátodo}) - \varepsilon (\text{ânodo}) \quad (15.24)$$

não há método experimental capaz de fornecer os potenciais dos eletrodos ou semicélulas isoladamente.

Quando se diz que o potencial da célula de Daniell



é de 1 volt, isso significa que o potencial do eletrodo de cobre excede de 1 volt o potencial do eletrodo de zinco, ou que o potencial do eletrodo de cobre é de 1 volt em relação ao de zinco.

A impossibilidade de medida do potencial de uma semicélula como  $\text{Zn} \mid \text{Zn}^{2+}$  provém da necessidade de ligar a semicélula ao potenciômetro mediante dois condutores metálicos: um ligado ao terminal Zn, outro introduzido na solução de  $\text{Zn}^{2+}$ , o que resulta numa nova célula.

Por isso, quando se quer atribuir um potencial aos eletrodos, ou semicélulas, esse potencial terá de ser forçosamente relativo. Constrói-se uma escala relativa atribuindo um valor nulo ao potencial de um dado eletrodo. Nernst (1889) propôs uma escala em que o *valor do eletrodo-padrão de hidrogênio é nulo em todas as temperaturas*, isto é



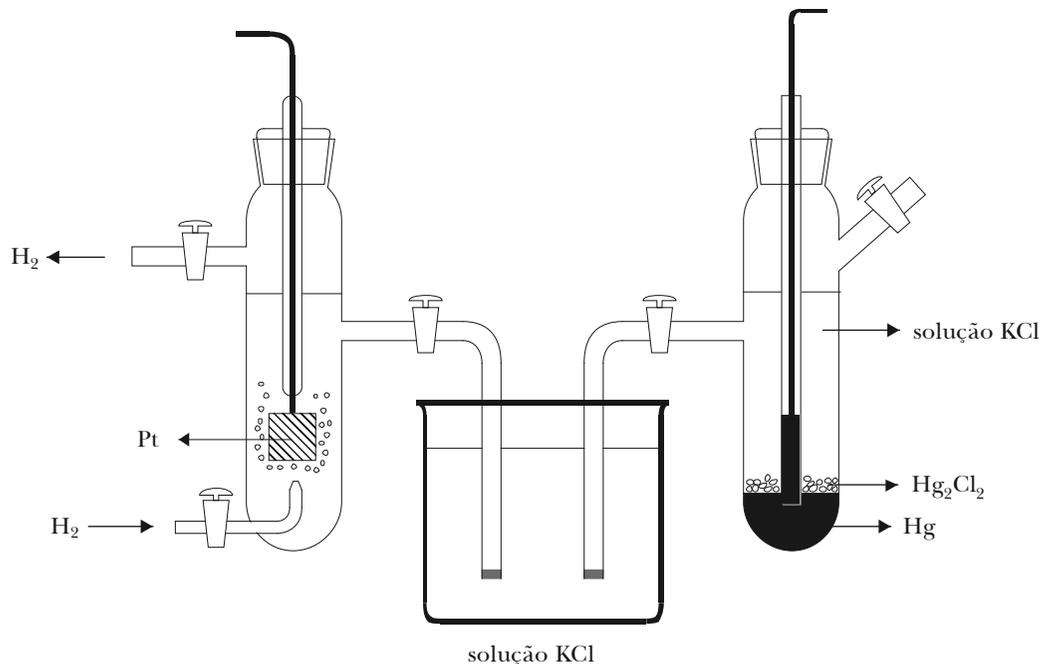
O potencial de um eletrodo é dado, nesta escala, pela f.e.m. da célula constituída pela associação do eletrodo em questão com o eletrodo-padrão de hidrogênio, mediante uma ponte salina, na temperatura considerada. Dois casos podem ocorrer: se o eletrodo problema funcionar como ânodo, o seu potencial será negativo em relação ao de hidrogênio; se o eletrodo problema funcionar como cátodo, seu potencial será positivo em relação ao de hidrogênio. Os dois casos podem ser assim representados:

$$E = \varepsilon_{\text{H}_2}^0 (\text{cátodo}) - \varepsilon_x (\text{ânodo}) \quad \varepsilon_x = -E$$

$$E = \varepsilon_x (\text{cátodo}) - \varepsilon_{\text{H}_2}^0 (\text{ânodo}) \quad \varepsilon_x = -E$$

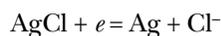
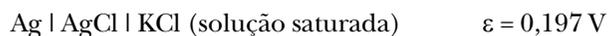
O uso do eletrodo-padrão de hidrogênio como eletrodo de referência não é prático por diversas razões. Uma delas é a necessidade de uma fonte de hidrogênio quimicamente puro. Outra é a facilidade com que a platina é envenenada pela adsorção de impurezas da solução ou do gás, prejudicando o equilíbrio entre o gás e a solução. Por isso, embora o eletrodo-padrão de hidrogênio continue sendo o eletrodo *primário* de referência, foram estabelecidos eletrodos *secundários* de referência, de uso mais simples.

Usam-se preferentemente eletrodos de segunda espécie, reversíveis ao ânion, cujo potencial, numa dada temperatura, depende apenas da atividade dos ânions. O potencial destes eletrodos secundários é determinado, evidentemente, em relação ao eletrodo-padrão de hidrogênio (Figura 15.10).

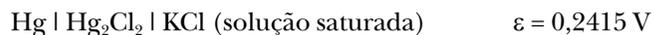


**Figura 15.10** – Determinação do potencial do eletrodo de calomelano em relação ao de hidrogênio

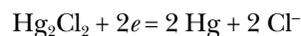
Um eletrodo secundário é o de prata e cloreto de prata. Em presença de uma solução saturada de KCl, tem-se, a 25 °C,



Muito usados são os eletrodos de calomelano, distinguindo-se o eletrodo saturado, o 1 mol.L<sup>-1</sup> e o 0,1 mol.L<sup>-1</sup>. A 25 °C, são os seguintes os potenciais desses eletrodos:

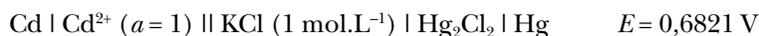


Todos esses eletrodos são reversíveis em relação ao ânion Cl<sup>-</sup>, de acordo com a reação



O potencial de um eletrodo é determinado pela medida da f.e.m. da célula constituída pela associação desse eletrodo com o de referência escolhido. O potencial de junção líquida é suprimido mediante uma ponte salina (Figura 15.11).

Para determinar, por exemplo, o potencial-padrão do eletrodo de cádmio, usando o eletrodo de calomelano 1 mol.L<sup>-1</sup> como eletrodo de referência, constrói-se a célula



na qual o cádmio atua como ânodo e cuja f.e.m. é 0,6821 V. Portanto,

$$E = \varepsilon_{\text{cal}} - \varepsilon_{\text{Cd}} = 0,280 - \varepsilon_{\text{Cd}} = 0,6821 \text{ V}$$

$$\varepsilon_{\text{Cd}} = 0,280 - 0,6821 = -0,4021 \text{ V}$$

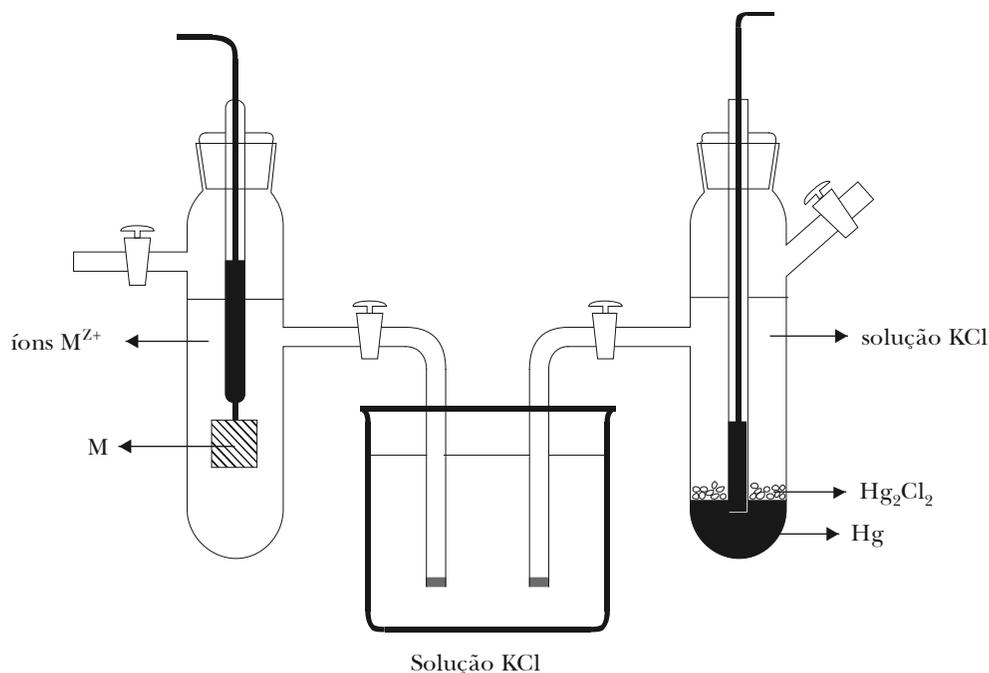


Figura 15.11 – Determinação do potencial de um eletrodo metálico em relação ao eletrodo de calomelano

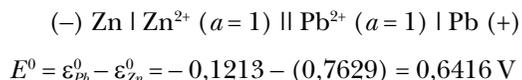
## 15.10 – POTENCIAL DE ELETRODOS-PADRÃO

O potencial de um eletrodo depende das atividades dos componentes, da temperatura e da pressão. Por isso, a comparação de potenciais de eletrodos de diferente natureza só tem sentido quando se comparam esses eletrodos nos seus estados-padrão, a 25°C e sob pressão de 1 bar. Por eletrodo-padrão entende-se aquele cujos componentes se encontram em seus estados-padrão de atividade unitária.

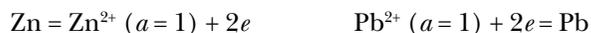
A Tabela 15.1 dá os potenciais de diversos eletrodos-padrão na escala de hidrogênio a 25°C. Esses potenciais são expressos em relação ao potencial do eletrodo-padrão de hidrogênio considerado nulo, por convenção. Os potenciais com sinal negativo correspondem a eletrodos que adquirem polaridade negativa (ânodo) e os com de sinal positivo correspondem a eletrodos que adquirem polaridade positiva (cátodo), quando associados ao eletrodo-padrão de hidrogênio.

A Tabela 15.1 é uma seqüência de potenciais de valores crescentes, chamada série de potencial. Quando dois eletrodos dessa série são associados mediante uma ponte salina, eles constituem uma célula em que o eletrodo de potencial mais elevado funciona como cátodo (terminal positivo), enquanto o outro funciona como ânodo (terminal negativo).

Com o auxílio da série de potencial é possível, portanto, determinar a f.e.m. de uma célula constituída de eletrodos-padrão, a 25 °C, e prever também a reação espontânea da célula. Assim, associando os eletrodos-padrão de chumbo e de zinco, tem-se



A reação espontânea do ânodo é de oxidação, a do cátodo é de redução:



A soma dá a reação da célula:

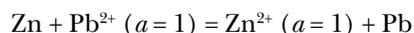


TABELA 15.1 – POTENCIAIS DE ELETRODOS-PADRÃO, A 25 °C, NA ESCALA DE HIDROGÊNIO\*

| Eletrodo   | Reação   | $\varepsilon_0$ (volts) |
|--|--|-------------------------|
| Li <sup>+</sup>   Li   | Li <sup>+</sup> + e = Li   | - 3,045                 |
| K <sup>+</sup>   K   | K <sup>+</sup> + e = K   | - 2,9256                |
| Ba <sup>2+</sup>   Ba  | Ba <sup>2+</sup> + 2e = Ba   | - 2,905                 |
| Sr <sup>2+</sup>   Sr  | Sr <sup>2+</sup> + 2e = Sr   | - 2,888                 |
| Ca <sup>2+</sup>   Ca  | Ca <sup>2+</sup> + 2e = Ca   | - 2,866                 |
| Na <sup>+</sup>   Na   | Na <sup>+</sup> + e = Na   | - 2,7141                |
| Mg <sup>2+</sup>   Mg  | Mg <sup>2+</sup> + 2e = Mg   | - 2,363                 |
| Al <sup>3+</sup>   Al  | Al <sup>3+</sup> + 3e = Al   | - 1,662                 |
| Zn <sup>2+</sup>   Zn  | Zn <sup>2+</sup> + 2e = Zn   | - 0,7629                |
| Fe <sup>2+</sup>   Fe  | Fe <sup>2+</sup> + 2e = Fe   | - 0,440                 |
| Cr <sup>3+</sup> , Cr <sup>2+</sup>   Pt                             | Cr <sup>3+</sup> + e = Cr <sup>2+</sup>                                    | - 0,41                  |
| Cd <sup>2+</sup>   Cd  | Cd <sup>2+</sup> + 2e = Cd   | - 0,4021                |
| SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>   PbSO <sub>4</sub>   Pb               | PbSO <sub>4</sub> + 2e = Pb + SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>                | - 0,3564                |
| Co <sup>2+</sup>   Co  | Co <sup>2+</sup> + 2e = Co   | - 0,277                 |
| Ni <sup>2+</sup>   Ni  | Ni <sup>2+</sup> + 2e = Ni   | - 0,250                 |
| I <sup>-</sup>   AgI   Ag  | AgI + e = Ag + I <sup>-</sup>  | - 0,1519                |
| Sn <sup>2+</sup>   Sn  | Sn <sup>2+</sup> + 2e = Sn   | - 0,136                 |
| Pb <sup>2+</sup>   Pb  | Pb <sup>2+</sup> + 2e = Pb   | - 0,1263                |
| I <sup>-</sup>   Hg <sub>2</sub> I <sub>2</sub>   Hg                 | Hg <sub>2</sub> I <sub>2</sub> + 2e = 2Hg + 2I <sup>-</sup>                | - 0,0405                |
| H <sup>+</sup>   H <sub>2</sub>   Pt                                 | 2H <sup>+</sup> + 2e = H <sub>2</sub>                                      | 0,0000                  |
| Br <sup>-</sup>   AgBr   Ag  | AgBr + e = Ag + Br <sup>-</sup>  | 0,0713                  |
| Br <sup>-</sup>   Hg <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>   Hg               | Hg <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> + 2e = 2Hg + 2Br <sup>-</sup>              | 0,1395                  |
| Cu <sup>2+</sup> , Cu <sup>+</sup>   Pt                              | Cu <sup>2+</sup> + e = Cu <sup>+</sup>                                     | 0,153                   |
| Sn <sup>4+</sup> , Sn <sup>2+</sup>   Pt                             | Sn <sup>4+</sup> + 2e = Sn <sup>2+</sup>                                   | 0,154                   |
| Cl <sup>-</sup>   AgCl   Ag  | AgCl + e = Ag + Cl <sup>-</sup>  | 0,2223                  |
| Cl <sup>-</sup>   Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>   Hg               | Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> + 2e = 2Hg + 2Cl <sup>-</sup>              | 0,2678                  |
| Cu <sup>2+</sup>   Cu  | Cu <sup>2+</sup> + 2e = Cu   | 0,337                   |
| OH <sup>-</sup>   O <sub>2</sub>   Pt                                | O <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O + 4e = 4 OH <sup>-</sup>                 | 0,4011                  |
| Cu <sup>+</sup>   Cu   | Cu <sup>+</sup> + e = Cu   | 0,521                   |
| I <sup>-</sup>   I <sub>2</sub>   Pt                                 | I <sub>2</sub> + 2e = 2I <sup>-</sup>                                      | 0,5355                  |
| SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>   Hg <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>   Hg | Hg <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 2e = 2Hg + SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> | 0,6153                  |
| Fe <sup>3+</sup> , Fe <sup>2+</sup>   Pt                             | Fe <sup>3+</sup> + e = Fe <sup>2+</sup>                                    | 0,7704                  |

TABELA 15.1 – POTENCIAIS DE ELETRODOS-PADRÃO, A 25 °C, NA ESCALA DE HIDROGÊNIO\*

|   |   |        |
|---|---|--------|
| Hg <sub>2</sub> <sup>2+</sup>   Hg  | Hg <sub>2</sub> <sup>2+</sup> + 2e = 2Hg  | 0,7977 |
| Ag <sup>+</sup>   Ag  | Ag <sup>+</sup> + e = Ag  | 0,7992 |
| Hg <sup>2+</sup>   Hg   | Hg <sup>2+</sup> + 2e = Hg  | 0,854  |
| Hg <sup>2+</sup> , Hg <sub>2</sub> <sup>2+</sup>   Pt                     | 2Hg <sup>2+</sup> + 2e = Hg <sub>2</sub> <sup>2+</sup>  | 0,910  |
| Br <sup>-</sup>   Br <sub>2</sub>   Pt                                    | Br <sub>2</sub> + 2e = 2Br <sup>-</sup>   | 1,0655 |
| H <sup>+</sup>   O <sub>2</sub>   Pt                                      | O <sub>2</sub> + 4H <sup>+</sup> + 4e = 2 H <sub>2</sub> O  | 1,2292 |
| Tl <sup>3+</sup> , Tl <sup>+</sup>   Pt                                   | Tl <sup>3+</sup> + 2e = Tl <sup>+</sup>   | 1,25   |
| Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>2-</sup> , Cr <sup>3+</sup>   Pt      | Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>2-</sup> + 14H <sup>+</sup> + 6e = 2Cr <sup>3+</sup> + 7H <sub>2</sub> O    | 1,33   |
| Cl <sup>-</sup>   Cl <sub>2</sub>   Pt                                    | Cl <sub>2</sub> + 2e = 2 Cl <sup>-</sup>  | 1,3595 |
| Au <sup>3+</sup>   Au   | Au <sup>3+</sup> + 3e = Au  | 1,50   |
| Ce <sup>4+</sup> , Ce <sup>3+</sup>   Pt                                  | Ce <sup>4+</sup> + e = Ce <sup>3+</sup>   | 1,61   |
| SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>   PbO <sub>2</sub>   PbSO <sub>4</sub>   Pt | PbO <sub>2</sub> + SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> + 4H <sup>+</sup> + 2e = 2H <sub>2</sub> O + PbSO <sub>4</sub> | 1,6855 |
| F <sup>-</sup>   F <sub>2</sub>   Pt                                      | F <sub>2</sub> + 2e = 2F <sup>-</sup>   | 2,866  |

\*Os potenciais relacionados referem-se a soluções aquosas e baseiam-se nos valores dados em *Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties*, U.S. National Bureau of Standards, Circular 500, Washington, 1951.

É de notar que a série de potencial apresenta dois eletrodos-padrão de oxigênio. Um eletrodo de oxigênio é reversível tanto aos íons hidróxido como aos íons hidrogênio e em toda a solução aquosa

$$a_{H^+} a_{OH^-} = 10^{-14}$$

Por isso, numa solução fortemente alcalina de atividade unitária para os íons OH<sup>-</sup>, tem-se

$$a_{OH^-} = 1 \quad a_{H^+} = 10^{-14} \quad \epsilon_{O_2/OH^-}^0 = 0,4011 \text{ V}$$

Mas, numa solução fortemente ácida, de atividade unitária para os íons H<sup>+</sup>, tem-se

$$a_{OH^-} = 10^{-14} \quad a_{H^+} = 1 \quad \epsilon_{O_2/H^+ (a=1)}^0 = 1,2292 \text{ V}$$

### 15.11 – GRANDEZAS DE REAÇÃO E F.E.M.

As grandezas de reação  $\Delta G$ ,  $\Delta H$  e  $\Delta S$  estão relacionadas entre si pela conhecida equação

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

e podem ser calculadas em função da f.e.m. da célula correspondente e da taxa de variação da f.e.m. com a temperatura.

A energia de Gibbs da reação é dada simplesmente pela equação fundamental

$$\Delta G = -nFE \quad (15.6)$$

Para calcular a entropia de reação, é preciso lembrar que

$$\left[ \frac{\partial(\Delta G)}{\partial T} \right]_p = -\Delta S$$

equação que pode ser combinada com (15.6) para dar

$$\Delta S = nF \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_p \quad (15.25)$$

A f.e.m. de uma célula pode aumentar ou diminuir quando sobe a temperatura. No primeiro caso, o coeficiente  $(\partial E/\partial T)_p$  é positivo e  $\Delta S > 0$ ; no segundo caso, o coeficiente é negativo e  $\Delta S < 0$ .

Em 1902, Richards mediu a f.e.m. de diversas células num considerável intervalo de temperatura e concluiu que, em qualquer caso, o coeficiente  $(\partial E/\partial T)_p$  se aproxima de um valor nulo quando baixa a temperatura. Isso significa que a entropia de reação, seja ela positiva ou negativa, tende a um valor nulo quando a temperatura se aproxima do zero absoluto. Em outras palavras, a entalpia de reação,  $\Delta H$ , e a energia de Gibbs de reação,  $\Delta G$ , aproximam-se assintoticamente de um valor comum, à medida que a temperatura se aproxima do zero absoluto.

A entalpia de reação também pode ser expressa em função da f.e.m., pois

$$\begin{aligned}\Delta H &= \Delta G + T\Delta S \\ \Delta H &= -nFE + nFT\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p \\ \Delta H &= nF\left[T\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p - E\right]\end{aligned}\quad (15.26)$$

### Exemplo 15.1

Considere-se a célula sem junção líquida



A f.e.m. desta célula, a 25 °C, é 0,0455 V e é independente da concentração da solução de KCl porque variações dessa concentração afetam igualmente os potenciais dos dois eletrodos. A taxa de variação da f.e.m. com a temperatura em torno de 25 °C é igual a  $3,38 \times 10^{-4} \text{ V.K}^{-1}$ . Calcule as grandezas de reação desta célula.

As reações no ânodo e no cátodo são, respectivamente,



O que dá para a reação total



A energia de Gibbs desta reação será então

$$\Delta G = -nFE = -1 \times 96500 \times 0,0455 = -4,39 \times 10^3 \text{ J}$$

Segue-se o cálculo de  $\Delta S$

$$\Delta S = nF\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p = 1 \times 96500 \times 3,38 \times 10^{-4} = 32,62 \text{ J.K}^{-1}$$

A entalpia de reação é obtida imediatamente de

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S$$

$$\Delta H = -4,39 \times 10^3 + 298,15 \times 32,62 = 5,34 \times 10^3 \text{ J}$$

A Tabela 15.2 dá a energia de Gibbs e a entalpia de reação, calculadas em função da f.e.m. e da taxa de variação da f.e.m. com a temperatura para diversas células. Comparam-se também os valores de  $\Delta H$  obtidos dessa forma com os obtidos calorimetricamente. A concordância é satisfatória, mas presume-se que os valores obtidos em função da f.e.m. sejam mais exatos.

TABELA 15.2 – ENERGIA DE GIBBS E ENTALPIA DE REAÇÃO EM FUNÇÃO DA F.E.M. A 25 °C

| Reação da célula  | E (volts) | $(\partial E/\partial T)_P \times 10^4$ | $\Delta H$ (joules) |             | $\Delta G$<br>(joules) |
|---|-----------|---|---------------------|-------------|------------------------|
|   |           |   | f.e.m.              | calorímetro |                        |
| $\text{Cd} + \text{PbCl}_2 = \text{CdCl}_2 + \text{Pb}$           | 0,1880    | - 4,80                                  | - 63,81             | - 61,30     | - 36,28                |
| $\text{Cd} + 2\text{AgCl} = \text{CdCl}_2 + 2\text{Ag}$           | 0,6753    | - 6,50                                  | - 167,69            | - 165,39    | - 130,33               |
| $\text{Pb} + 2\text{AgCl} = \text{PbCl}_2 + 2\text{Ag}$           | 0,4900    | - 1,86                                  | - 105,27            | - 101,13    | - 94,56                |
| $\text{Pb} + \text{Hg}_2\text{Cl}_2 = \text{PbCl}_2 + 2\text{Hg}$ | 0,5356    | + 1,45                                  | - 95,06             | - 84,10     | - 103,43               |

Verifica-se que, nos casos em que  $(\partial E/\partial T)_P$  é negativo, o trabalho elétrico produzido pela célula ( $w_r = \Delta G$ ) é inferior à diminuição de entalpia, sendo entregue ao meio externo a diferença  $q_r = T\Delta S$ . Ao contrário, quando o coeficiente é positivo, o trabalho elétrico produzido é maior que a diminuição de entalpia do sistema. Nesse caso, a diferença  $q_r = T\Delta S$  é fornecida pelo meio externo.

## 15.12 – FORÇA ELETROMOTRIZ E CONCENTRAÇÃO DOS COMPONENTES DA CÉLULA. EQUAÇÃO DE NERNST PARA AS CÉLULAS E ELETRODOS

Como se sabe, a f.e.m. de uma célula não depende apenas da natureza dos componentes, mas também das suas concentrações, ou melhor, das *atividades* dos componentes.

Uma relação puramente qualitativa de causa e efeito é obtida recordando que o acréscimo de atividade de um ou mais reagentes ou a redução da atividade de um ou mais produtos aumenta a afinidade da reação (a reação passa a ter maior tendência a progredir em direção aos produtos). Mas o aumento da afinidade produzirá acréscimo da f.e.m. da célula segundo a equação fundamental:

$$A = -\Delta G = nFE \quad (15.6)$$

Portanto, aumentando a concentração dos reagentes, ou diminuindo a concentração dos produtos, aumentará a f.e.m. da célula. Uma relação quantitativa entre a f.e.m. e as atividades dos componentes da célula foi obtida por Nernst (1880).

Parte-se da equação (15.6), isto é,

$$E = -\frac{\Delta G}{nF} = -\frac{\sum_i v_i \mu_i}{nF}$$

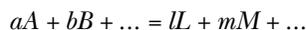
onde os coeficientes  $v_i$  dos produtos da reação são positivos e os  $v_i$  dos reagentes são negativos.

Introduzindo a relação entre potencial químico e atividade dada pela equação (15.9), obtém-se a f.e.m. para uma célula em equilíbrio:

$$E = -\frac{\sum_i v_i \mu_i^0}{nF} - \frac{RT}{nF} \sum_i v_i \ln a_i$$

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \prod_i a_i^{v_i}$$

Para uma reação representada por



escreve-se

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_L^l a_M^m \dots}{a_A^a a_B^b \dots} \quad (15.27)$$

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln Q \quad (15.28)$$

Esta é a equação de Nernst para as células. O primeiro termo,  $E^0$ , é uma constante característica da célula, na temperatura considerada; é a f.e.m. da célula quando as atividades dos componentes são todas iguais à unidade ( $Q = 1$ ). O segundo termo é variável e depende das atividades dos componentes no caso concreto considerado.

### Exemplo 15.2

Calcular, a 25 °C, a f.e.m. da célula



onde  $m$  é a molalidade dos eletrólitos.

A reação que se processa na célula é



Mas a atividade dos sólidos puros é igual à unidade, o que nos dá para a f.e.m. desta célula

$$E = E^0 - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Zn}^{2+}}}{a_{\text{Cu}^{2+}}} \quad (15.29)$$

A f.e.m. da célula-padrão é obtida da Tabela 15.1:

$$E = \varepsilon_{\text{Cu}}^0 - \varepsilon_{\text{Zn}}^0 = 0,337 - (-0,7621) \approx 1,1 \text{ V}$$

Para calcular o quociente  $Q$  das atividades, é preciso lembrar que são desconhecidas as atividades das espécies iônicas consideradas isoladamente. Deve-se, pois, fazer uso das atividades iônicas médias das soluções de  $\text{ZnSO}_4$  e  $\text{CuSO}_4$ .

A atividade iônica média de um eletrólito é definida pela equação

$$a_{\pm} = \gamma_{\pm} m_{\pm} \quad (6.42)$$

sendo

$$m_{\pm} = m \left( \nu_+^{\nu_+} \nu_-^{\nu_-} \right)^{1/\nu}$$

No caso em foco,  $\nu_+ = \nu_- = 1$  e  $m_{\pm} = m$ . Quanto aos coeficientes de atividade, a Tabela 6.4 dá, para as molalidades consideradas:

$$\gamma_{\pm} (\text{ZnSO}_4) = 0,063 \quad \gamma_{\pm} (\text{CuSO}_4) = 0,150$$

Segue-se que

$$a_{\pm} (\text{ZnSO}_4) = 0,063 \times 0,50 = 0,0315$$

$$a_{\pm} (\text{CuSO}_4) = 0,150 \times 0,10 = 0,0150$$

$$Q = \frac{0,0315}{0,0150} = 2,1$$

Substituindo na equação (15.29)

$$E = 1,1 - \frac{8,314 \times 298,15}{2 \times 96500} \ln 2,1 = 1,09 \text{ V}$$

A mesma equação de Nernst (15.28) é válida para o potencial dos eletrodos. De acordo com a convenção estabelecida, o potencial de um eletrodo é o potencial de redução, gerado pela reação de redução

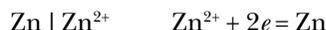


Tem-se, então, para o potencial de um eletrodo

$$\varepsilon = \varepsilon^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{red}}}{a_{\text{ox}}} \quad (15.30)$$

que é a equação de Nernst para os eletrodos.

Aplicando a equação (15.30) aos eletrodos de primeira espécie que são reversíveis ao cátion ou ao ânion, obtém-se, por exemplo

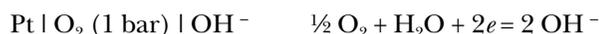


Como a atividade do metal é igual à unidade, a equação (15.30) dá

$$\varepsilon = \varepsilon^0 + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Zn}^{2+}}$$

Vê-se que o potencial (de redução) do eletrodo de zinco aumenta com o logaritmo da atividade dos íons  $\text{Zn}^{2+}$ . Este resultado era previsível, pois o aumento da atividade de um reagente aumenta a afinidade, o que implica um aumento do potencial gerado no eletrodo.

Como exemplo de eletrodo reversível ao ânion, tome-se o eletrodo de oxigênio em solução alcalina:



As atividades das espécies  $\text{O}_2$  ( $g$ , 1 bar) e  $\text{H}_2\text{O}$  ( $l$ ) são unitárias, de modo que

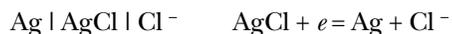
$$\varepsilon = \varepsilon^0 - \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{OH}^-}^2$$

ou

$$\varepsilon = \varepsilon^0 - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{OH}^-}$$

Aqui, um aumento de atividade dos ânions  $\text{OH}^-$  vai produzir um decréscimo de potencial do eletrodo. A afinidade diminui quando se aumenta a atividade de um produto da reação.

Os eletrodos de segunda espécie são reversíveis ao ânion



As atividades dos sólidos  $\text{Ag}$  e  $\text{AgCl}$  são unitárias e a equação (15.30) dá

$$\varepsilon = \varepsilon^0 - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-}$$

Valem aqui as mesmas considerações feitas para o eletrodo de oxigênio, também reversível ao ânion.

Os eletrodos de terceira espécie, conhecidos mais particularmente como eletrodos redox, são reversíveis em relação a dois cátions ou a dois ânions de carga diversa. Considerando-se o eletrodo



a equação (15.30) dá, nesse caso,

$$\varepsilon = \varepsilon^0 - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{Fe}^{2+}}}{a_{\text{Fe}^{3+}}}$$

Como sempre, a afinidade química e o potencial de eletrodo aumentam com a atividade do reagente ( $\text{Fe}^{3+}$ ) e diminuem com a atividade do produto ( $\text{Fe}^{2+}$ ).

As constantes universais  $R$  e  $F$ , da equação de Nernst, e o fator de conversão de logaritmos naturais em decimais podem ser reduzidos a uma única constante:

$$E = E^0 - \frac{2,303 \times 8,314}{96500} \frac{T}{n} \log Q$$

$$E = E^0 - 1,984 \times 10^{-4} \frac{T}{n} \log Q \quad (15.31)$$

Mas a temperatura usualmente considerada é a de 25 °C ou 298,15 K. Nessas condições

$$E = E^0 - \frac{0,05916}{n} \log Q \quad (15.32)$$

Para os eletrodos, tem-se igualmente

$$\varepsilon = \varepsilon^0 - \frac{0,05916}{n} \log \frac{a_{\text{red}}}{a_{\text{ox}}} \quad (15.33)$$

### 15.13 – CÁLCULO DA AFINIDADE DE REAÇÕES IÔNICAS

Graças à equação fundamental

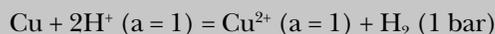
$$\Delta G = -nFE \quad \text{ou} \quad A = nFE \quad (15.6)$$

a afinidade de uma reação iônica fica determinada pela f.e.m. da célula correspondente e essa pode ser calculada por meio da equação de Nernst.

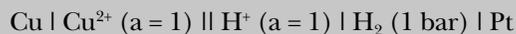
Sempre que a equação de Nernst dá  $E > 0$  para a célula, se tem  $\Delta G < 0$  e a reação tende a avançar no sentido dos produtos. Ao contrário, se o cálculo dá  $E < 0$ , tem-se  $\Delta G > 0$  e a reação tende a desenvolver-se no sentido dos reagentes.

#### Exemplo 15.3

Pergunta-se se o cobre é capaz de deslocar o hidrogênio de uma solução ácida, quando as atividades dos componentes da reação são todas unitárias:



A célula correspondente a esta reação é

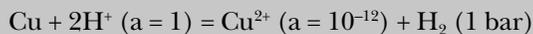


E sua f.e.m. é obtida diretamente da Tabela 15.1:

$$E_0 = \varepsilon_{\text{H}_2}^0 - \varepsilon_{\text{Cu}}^0 = 0,000 - 0,337 = -0,337 \text{ V}$$

Portanto, nessas condições,  $E < 0$  e  $\Delta G > 0$ ; a reação avança no sentido dos reagentes, isto é, o hidrogênio reduz os íons  $\text{Cu}^{2+}$  a cobre metálico.

Todavia, se a concentração dos íons  $\text{Cu}^{2+}$  for reduzida drasticamente mediante a complexação destes íons pela adição de um cianeto, a situação pode inverter-se. Supondo que a atividade dos íons  $\text{Cu}^{2+}$  cai a  $10^{-12}$ , isto é,



a f.e.m. da célula correspondente será agora

$$E = E^0 - \frac{0,05916}{2} \log \frac{a_{\text{Cu}^{2+}}}{a_{\text{H}^+}^2}$$

$$E = -0,337 - \frac{0,05916}{2} \log \frac{10^{-12}}{1} = 0,01796 \text{ V}$$

Embora pequena, a f.e.m. é agora positiva e o cobre pode dissolver-se na solução ácida deslocando o hidrogênio.

#### 15.14 – CÁLCULO DA CONSTANTE DE EQUILÍBRIO

A constante de equilíbrio de uma reação iônica está relacionada com a f.e.m. da célula-padrão correspondente. Tem-se, simultaneamente:

$$\Delta G^0 = -nFE^0 \quad (15.10)$$

$$\Delta G^0 = -RT \ln K$$

das quais resulta

$$E^0 = \frac{RT}{nF} \ln K \quad (15.34)$$

ou

$$E^0 = \frac{0,05916}{n} \log K \quad (15.35)$$

ou ainda

$$\log K = \frac{n}{0,05916} E^0 \quad (15.36)$$

Mas a f.e.m.,  $E^0$ , é obtida diretamente da Tabela 15.1, pois

$$E^0 = \varepsilon^0 (\text{cátodo}) - \varepsilon^0 (\text{ânodo}) \quad (15.22)$$

Se  $E^0$  for uma quantidade positiva, resulta

$$\log K > 0 \quad \text{ou} \quad K > 1$$

o que significa um equilíbrio deslocado a favor dos produtos da reação. Ao contrário, se  $E^0$  resultar negativo,  $K < 1$ , o que significa equilíbrio deslocado a favor de reagentes.

Observe-se também que, quanto mais afastado estiverem entre si os dois eletrodos na série de potencial da Tabela 15.1, tanto maior será  $E^0$  da célula e tanto maior a constante de equilíbrio da reação que lhe corresponde: isso significa, por sua vez, um equilíbrio tanto mais deslocado a favor dos produtos.

### Exemplo 15.4

Supondo que se queira determinar a constante de equilíbrio da reação



A célula-padrão correspondente a essa reação é escrita:



E a Tabela 15.1 dá

$$E^0 = 0,7704 - 0,154 = 0,6164 \text{ V}$$

$$\log K = \frac{2}{0,05915} \times 0,6164 \approx 21$$

Tem-se, então, para a constante de equilíbrio desta reação

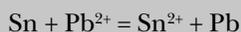
$$K = \frac{a_{\text{Sn}^{4+}} a_{\text{Fe}^{2+}}^2}{a_{\text{Sn}^{2+}} a_{\text{Fe}^{3+}}^2} \approx 10^{21}$$

O elevado valor desta constante significa que, ao se atingir o equilíbrio numa mistura de íons  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{4+}$  com os íons  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ , as concentrações dos íons estanosos e férricos devem ser insignificantes em relação às concentrações dos íons estânicos e ferrosos. Em outras palavras, quando um sal estanoso é adicionado a uma solução de íons férricos, esses são reduzidos de maneira virtualmente completa a íons ferrosos.

Pode-se propor agora um problema inverso ao anterior: dada a constante de equilíbrio da reação, determinar a f.e.m. da célula-padrão correspondente e assim o potencial-padrão de um dos eletrodos quando o do outro já for conhecido.

### Exemplo 15.5

Considere-se a reação



cuja constante de equilíbrio é expressa por

$$K = \frac{a_{\text{Sn}^{2+}}}{a_{\text{Pb}^{2+}}}$$

Agitando estanho e chumbo finamente divididos com uma solução contendo percloratos de estanho II e de chumbo II, verifica-se analiticamente que, atingido o equilíbrio, a razão entre as concentrações dos dois íons é 2,98 a 25 °C. Admitindo-se que essa é também a razão entre as atividades,  $K = 2,98$  e a f.e.m. da célula será, segundo a equação (15.35),

$$E^0 = \frac{0,05916}{2} \log 2,98 = 0,0140 \text{ V}$$

Portanto,

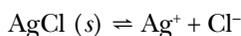
$$E^0 = \varepsilon_{\text{Pb}}^0 - \varepsilon_{\text{Sn}}^0 = 0,0140 \text{ V}$$

Sendo já conhecido o potencial do eletrodo-padrão de chumbo, calcula-se o do eletrodo de estanho:

$$\varepsilon_{\text{Sn}}^0 = \varepsilon_{\text{Pb}}^0 - E^0 = 0,1263 - 0,0140 = 0,1403 \text{ V}$$

### 15.15 – DETERMINAÇÃO DO PRODUTO DE SOLUBILIDADE

Considere-se o equilíbrio de solubilidade de um sal pouco solúvel, como o cloreto de prata:

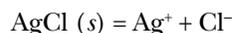


Sendo unitária a atividade dos sólidos puros, a constante desse equilíbrio se reduz a

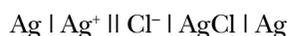
$$K_s = a_{\text{Ag}^+} a_{\text{Cl}^-}$$

e se chama produto de solubilidade (seção 14.1).

De acordo com a relação (15.36), esta constante pode ser determinada em função da f.e.m. da célula-padrão em que se processa a reação:



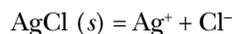
Tal célula é constituída de um eletrodo reversível ao cátion  $\text{Ag}^+$  e de um eletrodo reversível ao ânion  $\text{Cl}^-$ , segundo o diagrama



As reações que se processam no ânodo e no cátodo dessa célula são, respectivamente,



o que dá para a reação global,



A f.e.m. da célula considerada é obtida da Tabela 15.1:

$$E^0 = \varepsilon_{\text{AgCl/AgCl}}^0 - \varepsilon_{\text{Ag}}^0 = 0,2223 - 0,7992 = -0,5769 \text{ V}$$

Introduzindo na equação (15.36),

$$\log K_s = -\frac{1}{0,05916} \times 0,5769 = -9,75$$

$$K_s = 1,78 \times 10^{-10}$$

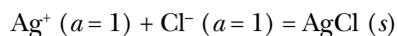
Como se vê, o valor negativo de  $E^0$  determina um valor extremamente reduzido da constante de equilíbrio: o equilíbrio de solubilidade do  $\text{AgCl}$  está muito deslocado a favor do sal sólido.

Chega-se à mesma conclusão calculando  $\Delta G^0$  para o fenômeno da dissolução

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_s$$

$$\Delta G^0 = -8,314 \times 298,15 \times \ln (1,78 \times 10^{-10}) = 55648 \text{ J}$$

Este resultado mostra que o processo inverso, isto é, a precipitação do sal sólido de uma solução em que as atividades dos íons  $\text{Ag}^+$  e  $\text{Cl}^-$  são unitárias, ou seja,



será fortemente espontâneo, pois, nessa direção,  $\Delta G^0 = -55648 \text{ J}$ .

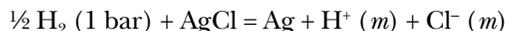
## 15.16 – DETERMINAÇÃO DO COEFICIENTE DE ATIVIDADE IÔNICA MÉDIA DE UM ELETRÓLITO

O coeficiente de atividade iônica média de um eletrólito, em solução aquosa de molalidade  $m$ , pode ser determinado em função da f.e.m. de uma célula adequada, na qual se forma o referido eletrólito como produto da reação da célula.

Considere-se o caso simples em que o eletrólito considerado é o ácido clorídrico e tome-se a célula



cujas reação é



Por serem unitárias as atividades dos componentes Ag, AgCl e  $\text{H}_2 (1 \text{ bar})$ , a equação de Nernst (15.28) dá para a f.e.m. desta célula

$$E = E^0 - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+} a_{\text{Cl}^-} \quad (15.37)$$

Mas,

$$a_+ a_- = a_{\pm}^2$$

$$E = E^0 - \frac{2RT}{F} \ln a_{\pm} \quad (15.38)$$

onde

$$a_{\pm} = m_{\pm} \gamma_{\pm} = m \gamma_{\pm}$$

porque sendo  $\nu_+ = \nu_- = 1$ , resulta  $m_{\pm} = m$ .

A equação (15.38) passa, então, a

$$E = E^0 - \frac{2RT}{F} \ln m - \frac{2RT}{F} \ln \gamma_{\pm} \quad (15.39)$$

Na temperatura de 25 °C,

$$\begin{aligned} E &= E^0 - 0,1183 \log m - 0,1183 \log \gamma_{\pm} \\ E + 0,1183 \log m &= E^0 - 0,1183 \log \gamma_{\pm} \end{aligned} \quad (15.40)$$

A medida da f.e.m.,  $E$ , da célula, a uma dada molalidade,  $m$ , do eletrólito, dará o coeficiente de atividade iônica média,  $\gamma_{\pm}$ , do eletrólito nesta concentração se  $E^0$  for conhecido.

A f.e.m. padrão,  $E^0$ , pode ser obtida da Tabela 15.1:

$$\varepsilon^0 = \varepsilon_{\text{Ag}|\text{AgCl}}^0 - \varepsilon_{\text{H}_2}^0 = 0,2223 \text{ V}$$

Quando  $E^0$  não for dado, pode ser determinado por extrapolação das medidas de  $E$  para um valor nulo da molalidade. Segundo a Lei Limite de Debye-Hückel,

$$\log \gamma_{\pm} = -0,509 |z_+ z_-| \sqrt{I} \quad (6.94)$$

o logaritmo de  $\gamma_{\pm}$  é proporcional a  $\sqrt{m}$  porque num eletrólito uniunivalente  $I = m$ .

Portanto, lançando num eixo os valores de  $E + 0,1183 \log m$  e no outro os valores de  $\sqrt{m}$ , obtém-se uma linha reta que pode ser extrapolada para  $m = 0$ . O segmento obtido na ordenada é o valor de  $E^0$ , porque então  $\gamma_{\pm} = 1$  e  $\log \gamma_{\pm} = 0$ .

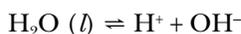
Na Tabela 15.3, estão reunidos os resultados de algumas medidas com a célula anteriormente descrita.

TABELA 15.3 – COEFICIENTES DE ATIVIDADE IÔNICA MÉDIA DO HCl OBTIDOS DE MEDIDAS DA F.E.M. A 25 °C

| m        | E       | $E + 0,1183 \log m$ | $\gamma_{\pm}$ |
|----------|---------|---------------------|----------------|
| 0,1238   | 0,34199 | 0,23466             | 0,788          |
| 0,05391  | 0,38222 | 0,23218             | 0,827          |
| 0,02563  | 0,41824 | 0,22999             | 0,863          |
| 0,013407 | 0,44974 | 0,22820             | 0,893          |
| 0,009138 | 0,46860 | 0,22735             | 0,908          |
| 0,005619 | 0,49257 | 0,22636             | 0,926          |
| 0,003215 | 0,52053 | 0,22562             | 0,939          |

### 15.17 – DETERMINAÇÃO DO PRODUTO IÔNICO DA ÁGUA

A água se ioniza por autoprotólise e o equilíbrio de ionização pode ser representado simplesmente por

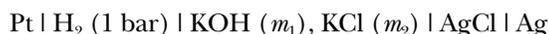


A atividade da água pura é igual à unidade e este valor pouco se altera em soluções diluídas (seção 14.7). Então a constante de equilíbrio se reduz a

$$K_w = a_{\text{H}^+} a_{\text{OH}^-} \quad (15.41)$$

que se denomina produto iônico da água.

A determinação potenciométrica do produto iônico da água pode ser realizada com bastante rigor por intermédio de uma célula sem junção líquida, como



na qual se processa a reação



A f.e.m. desta célula será dada pela equação

$$E = E^0 - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+} a_{\text{Cl}^-}$$

Substituindo  $a_{\text{H}^+}$  por  $K_w/a_{\text{OH}^-}$

$$E = E^0 - \frac{RT}{F} \ln K_w - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{Cl}^-}}{a_{\text{OH}^-}}$$

Substituindo, agora, as atividades iônicas pelos produtos  $m_{\pm}\gamma_{\pm}$  e  $m_{\pm}\gamma_{\pm}$ , obtém-se

$$E = E^0 - \frac{RT}{F} \ln K_w - \frac{RT}{F} \ln \frac{m_{\text{Cl}^-}}{m_{\text{OH}^-}} - \frac{RT}{F} \ln \frac{\gamma_{\text{Cl}^-}}{\gamma_{\text{OH}^-}}$$

ou ainda,

$$\frac{(E - E^0)F}{2,303RT} + \log \frac{m_{\text{Cl}^-}}{m_{\text{OH}^-}} = -\log K_w - \log \frac{\gamma_{\text{Cl}^-}}{\gamma_{\text{OH}^-}} \quad (15.42)$$

A diluição infinita, a razão  $\gamma_{Cl^-}/\gamma_{OH^-}$  é igual à unidade e o seu logaritmo é nulo; nessas condições, o membro esquerdo se torna igual a  $-\log K_w$ .

A quantidade à esquerda da equação (15.42) pode ser determinada, uma vez que  $E^0 = 0,2223$  V,  $m_{Cl^-} = m_{KCl}$ ,  $m_{OH^-} = m_{KOH}$  e a f.e.m.,  $E$ , pode ser medida. Esta quantidade deve ser extrapolada a uma diluição infinita ou a uma força iônica nula da solução para que ela represente  $-\log K_w$ .

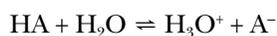
De tais medidas, realizadas com diversos cloretos e hidróxidos, obteve-se

$$K_w = 1,008 \times 10^{-14} \quad (25^\circ\text{C})$$

O produto iônico da água é bastante sensível às variações de temperatura, passando de  $0,113 \times 10^{-14}$  a  $0^\circ\text{C}$  para  $5,474 \times 10^{-14}$  a  $50^\circ\text{C}$ .

## 15.18 – DETERMINAÇÃO DA CONSTANTE DE IONIZAÇÃO DE ÁCIDOS FRACOS

Seja o equilíbrio de ionização de um ácido fraco



cujas constantes se reduzem a

$$K_a = \frac{a_{\text{H}^+} a_{\text{A}^-}}{a_{\text{HA}}} = \frac{m_{\text{H}^+} m_{\text{A}^-}}{m_{\text{HA}}} = \frac{\gamma_{\text{H}^+} \gamma_{\text{A}^-}}{\gamma_{\text{HA}}} \quad (15.43)$$

chamada constante de ionização do ácido fraco.

A determinação potenciométrica dessa constante pode ser feita utilizando-se a célula



onde NaA é o sal do ácido fraco.

Como na seção 15.19, a reação desta célula é



e a f.e.m. correspondente é expressa por

$$E = E^0 - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+} a_{\text{Cl}^-}$$

ou

$$E = E^0 - \frac{RT}{F} \ln m_{\text{H}^+} m_{\text{Cl}^-} - \frac{RT}{F} \ln \gamma_{\text{H}^+} \gamma_{\text{Cl}^-} \quad (15.44)$$

Combinando as equações (15.44) e (15.43),

$$E = E^0 - \frac{RT}{F} \ln \frac{m_{\text{HA}} m_{\text{Cl}^-}}{m_{\text{A}^-}} - \frac{RT}{F} \ln \frac{\gamma_{\text{HA}} \gamma_{\text{Cl}^-}}{\gamma_{\text{A}^-}} - \frac{RT}{F} \ln K_a$$

$$\frac{(E - E^0)F}{2,303RT} + \log \frac{m_{\text{HA}} m_{\text{Cl}^-}}{m_{\text{A}^-}} = -\log K_a - \log \frac{\gamma_{\text{HA}} \gamma_{\text{Cl}^-}}{\gamma_{\text{A}^-}} \quad (15.45)$$

A diluição infinita, os coeficientes de atividade são iguais à unidade e o membro esquerdo da equação dá  $-\log K_a$ .

A quantidade à esquerda pode ser determinada porque  $E^0$  é dado,  $m_{\text{HA}} = m_1$  (pois a ionização do ácido fraco é mínima em presença do sal NaA),  $m_{\text{Cl}^-} = m_3$  e  $m_{\text{A}^-} = m_2$ . Mas a extrapolação deve ser

feita a diluição infinita ou a força iônica nula da solução para que o membro esquerdo da equação represente  $-\log K_a$ .

### 15.19 – DETERMINAÇÃO DO pH

Segundo foi mostrado na seção 14.8, o pH de uma solução é uma expressão da atividade dos íons hidrogênio da solução, definida pela equação

$$\text{pH} = -\log a_{H^+} \quad (15.46)$$

ou

$$a_{H^+} = 10^{-\text{pH}}$$

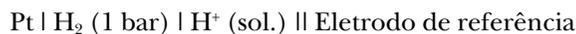
A dificuldade com esta definição é que não é possível determinar experimentalmente a atividade de uma única espécie iônica. Por essa razão, se tornou necessário estabelecer uma escala operacional mediante a relação linear existente entre o pH de uma solução e a f.e.m. de uma célula constituída por:

- um eletrodo reversível em relação aos íons hidrogênio (eletrodo indicador);
- um eletrodo de referência;
- uma junção líquida.

O potencial de junção líquida pode ser eliminado ou reduzido mediante uma ponte salina: o seu valor é desconhecido, mas pode ser considerado constante. Como o eletrodo de referência também possui um potencial constante, a f.e.m. da célula depende apenas do potencial do eletrodo indicador imerso na solução problema.

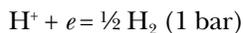
Cada potenciômetro define uma escala operacional de pH que se constrói calibrando o aparelho com o auxílio de soluções-tampão de pH conhecido. Diversos eletrodos reversíveis em relação ao íon hidrogênio podem ser usados como eletrodos indicadores, como o eletrodo de hidrogênio, o de quinidrona, o de antimônio e o de vidro.

Como eletrodo reversível aos íons hidrogênio, impõe-se desde logo, como o mais natural, o próprio eletrodo de hidrogênio. A célula tem como diagrama



onde o eletrodo de referência é comumente um dos eletrodos de calomelano definidos na seção 15.9.

A reação (de redução) do eletrodo de hidrogênio



gera um potencial dado pela equação de Nernst

$$\varepsilon_{\text{H}_2} = \varepsilon_{\text{H}_2}^0 - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{H}_2}^{1/2}}{a_{\text{H}^+}}$$

Mas  $\varepsilon_{\text{H}_2}^0$  é nulo por definição e a atividade do gás a pressão de 1 bar pode ser considerada igual à unidade. Portanto

$$\varepsilon_{\text{H}_2} = \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+}$$

Mas a f.e.m. da célula é dada por

$$E = \varepsilon_{ref} - \varepsilon_{H_2} + \varepsilon_j \quad (15.47)$$

e devido à constância de  $\varepsilon_{ref}$  e  $\varepsilon_j$ , tem-se

$$E = \text{constante} - 0,05916 \log a_{H^+}$$

$$E = k + 0,05916 \text{ pH}$$

ou

$$\text{pH} = \frac{E - k}{0,05916} \quad (15.48)$$

Esta é uma relação linear entre o pH da solução problema e a f.e.m. da célula constituída. A constante  $k$  é determinada empiricamente quando o potenciômetro é calibrado com soluções-tampão de pH conhecido.

O eletrodo de hidrogênio apresenta os inconvenientes já mencionados na seção 15.9. Ele não pode ser empregado para medir o pH de soluções que contêm agentes oxidantes suscetíveis de redução pelo hidrogênio na presença de platina finamente dividida. O eletrodo não funciona satisfatoriamente na presença de íons de metal situados abaixo do hidrogênio na tabela de potenciais (Au, Ag, Hg, Cu). Além disso, traços de compostos de mercúrio, enxofre e arsênio envenenam o eletrodo, de modo que ele já não funciona, mesmo com outras soluções.

O eletrodo mais utilizado para medidas de pH é o eletrodo de vidro. Quando se interpõe uma fina membrana de vidro entre duas soluções com diferentes concentrações de íons hidrogênio, os íons da solução mais concentrada tendem a migrar através da membrana para a solução mais diluída, originando uma f.e.m. cuja grandeza depende da diferença de pH entre as duas soluções, segundo uma equação da forma

$$\varepsilon_v = \text{constante} + 0,05916 \log \frac{a_2}{a_1} \quad (15.49)$$

A constante dessa equação é um potencial de poucos milivolts, chamado potencial assimétrico, que depende da natureza da membrana e se modifica lentamente com o tempo.

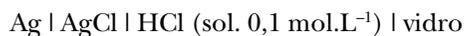
Para medir o pH de uma solução problema com o auxílio de uma membrana de vidro, a atividade dos íons hidrogênio da outra solução deve ser mantida inalterada. A equação dá, então,

$$\varepsilon_v = \text{constante} + 0,05916 \log a_{H^+}$$

ou

$$\varepsilon_v = \text{constante} - 0,05916 \text{ pH} \quad (15.50)$$

Na sua forma mais simples, o eletrodo de vidro consiste num tubo cuja extremidade se expande num bulbo de paredes finas (Figura 15.12). O bulbo contém uma solução de pH constante, na qual está imerso um eletrodo de potencial constante: em geral, um eletrodo Ag | AgCl imerso numa solução 0,1 mol.L<sup>-1</sup> de HCl. Tal eletrodo tem, portanto, a seguinte constituição do interior para o exterior:



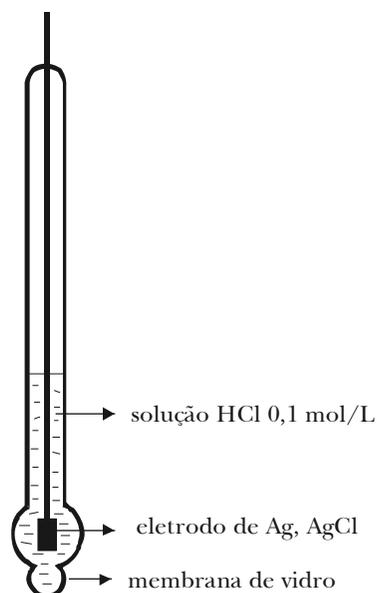


Figura 15.12 – Eletrodo de vidro

O eletrodo de vidro é introduzido na solução problema e o eletrodo de referência é, em geral, de calomelano saturado. Tal como na equação (15.47), a f.e.m. da célula é dada por

$$E = \varepsilon_{ref} - \varepsilon_V + \varepsilon_j$$

$$E = \text{constante} - 0,05916 \log a_{H^+}$$

$$E = k + 0,05916 \text{ pH} \quad (15.51)$$

Devido à elevada resistência do eletrodo de vidro, que pode atingir até  $10^8 \Omega$ , se usam voltímetros eletrônicos que funcionam com correntes fraquíssimas. Os voltímetros eletrônicos se caracterizam por apresentar uma elevada impedância interna ( $10^{12} \Omega$ ). Dessa forma, foram desenvolvidos circuitos que, além de sensíveis a 0,01 unidades de pH, são portáteis e resistentes.

O eletrodo de vidro constitui-se no melhor medidor de pH até o presente. Ele não se envenena facilmente, não é afetado por agentes oxidantes ou redutores, nem por compostos orgânicos. Mas o vidro é atacado por soluções fortemente alcalinas e, além disso, acima de um pH = 9, o potencial do eletrodo é afetado por outros cátions em solução, principalmente sódio. Todavia, novas composições de vidro têm sido elaboradas, permitindo bons resultados até pH = 13 ou 14.

## 15.20 – TITULAÇÃO POTENCIOMÉTRICA

A titulação potenciométrica consiste na determinação do ponto de equivalência da reação química sobre a qual se baseia um determinado método de análise volumétrica, pela medida da variação do potencial de um eletrodo indicador, imerso na solução a titular, ao se adicionarem volumes sucessivos da solução-padrão.

Considere-se um eletrodo indicador reversível a um cátion. O seu potencial é dado por

$$\varepsilon = \varepsilon^0 + 0,05916 \log a_+$$

e graças à relação logarítmica existente entre o potencial do eletrodo e a atividade dos íons, a variação  $\varepsilon_2 - \varepsilon_1$  do potencial do eletrodo não é determinada pela variação absoluta  $a_2 - a_1$ , mas pela variação relativa,  $a_2/a_1$ , da atividade dos íons

$$\varepsilon_2 - \varepsilon_1 = 0,05916 \log \frac{a_2}{a_1} \quad (15.52)$$

Assim, quando os cátions são removidos por efeito da reação, o potencial do eletrodo sofre a mesma variação tanto no intervalo em que a sua atividade cai de 1,0 para 0,1 como quando cai de  $10^{-6}$  para  $10^{-7}$ ;

$$\frac{a_2}{a_1} = \frac{1,0}{0,1} = \frac{10^{-6}}{10^{-7}} = 10$$

Por isso, a taxa de variação do potencial de eletrodo indicador com o volume do titulante torna-se máxima no ponto de equivalência, para decrescer novamente quando esse for ultrapassado. Esse fato permite determinar com rigor o ponto de equivalência de uma reação durante uma titulação.

O eletrodo indicador mais um eletrodo de referência, geralmente um eletrodo de calomelano saturado, são imersos na solução problema (Figura 15.13). O conjunto constitui uma célula cuja f.e.m. é dada por

$$E = \varepsilon_{ref} - \varepsilon_{ind} + \varepsilon_j$$

$$E = \text{constante} - \varepsilon_{ind}$$

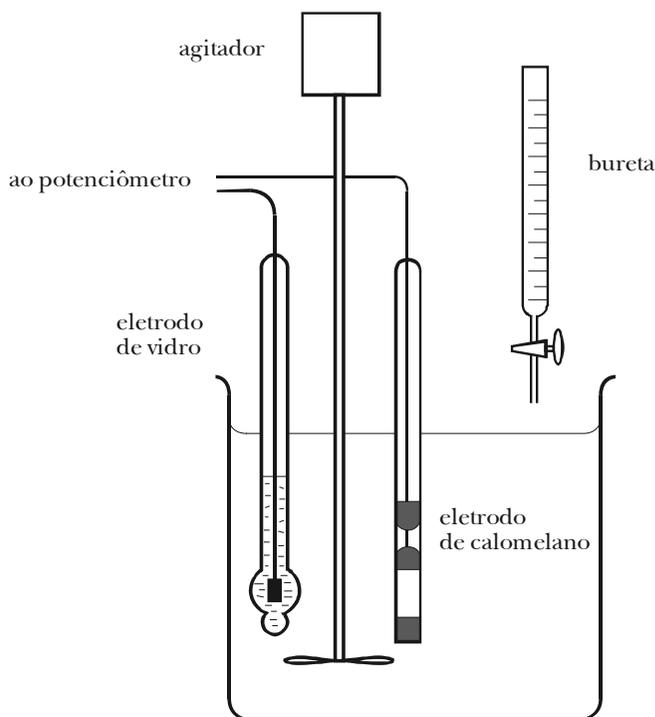
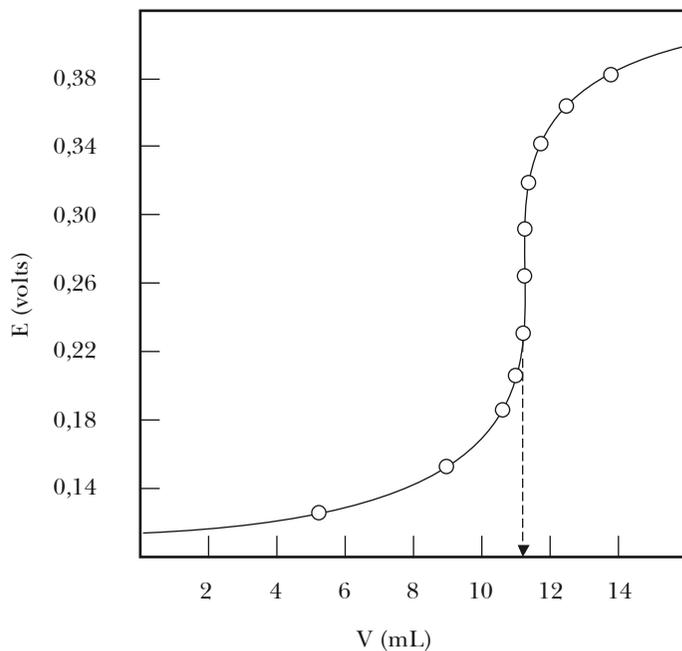


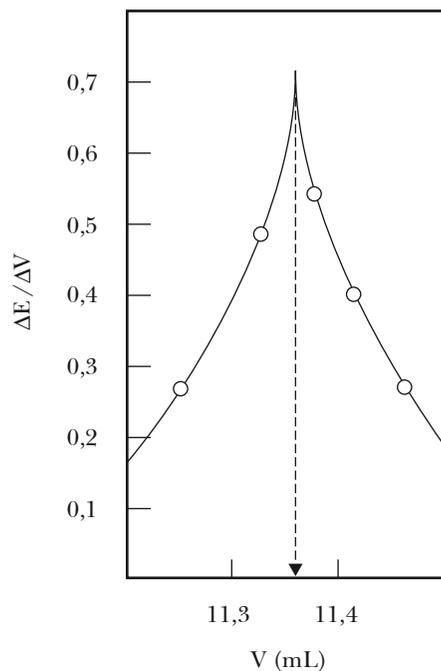
Figura 15.13 – Titulação potenciométrica ácido-base

Portanto, a f.e.m. fica determinada exclusivamente pelo potencial do eletrodo indicador e sua determinação pode ser feita numa escala arbitrária, após cada acréscimo de volume da solução-padrão medido numa bureta. Os resultados assim obtidos são lançados num diagrama  $E - V$ , como

é mostrado na Figura 15.14. A curva de titulação assim obtida dá a variação do potencial do eletrodo indicador com o volume do titulante e sua rápida ascensão no ponto de equivalência. Para determinar a posição deste ponto com maior rigor, registra-se num diagrama a variação da taxa  $\Delta E/\Delta V$  com o volume  $V$  da solução-padrão adicionada: o máximo desta curva corresponde ao ponto de equivalência (Figura 15.15).



**Figura 15.14** – Titulação potenciométrica



**Figura 15.15** – Ponto de equivalência potenciométrico

Deve-se fazer aqui uma breve referência aos seguintes tipos de titulação potenciométrica:

- a) titulação ácido-base;
- b) titulação de precipitação;
- c) titulação oxidação-redução.

Na titulação *ácido-base*, o eletrodo indicador é reversível aos íons hidrogênio, usando-se preferentemente um eletrodo de vidro. Durante a titulação de uma solução ácida mediante uma solução alcalina, os íons hidrogênio vão sendo removidos e sua atividade diminui, de modo a manter-se constante o produto iônico da água:

$$K_w = a_{H^+} a_{OH^-} = 10^{-14} \quad (25^\circ\text{C})$$

Assim, diminui também o potencial do eletrodo indicador, mas aumenta a f.e.m. da célula constituída, pois

$$E = \text{constante} - \varepsilon_{H_2}$$

No ponto de equivalência, deve-se ter

$$K_w = 10^{-7} \times 10^{-7} = 10^{-14}$$

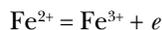
e a taxa de variação,  $\Delta E/\Delta V$ , atinge o valor máximo.

A titulação potenciométrica ácido-base possui diversas vantagens sobre os métodos comuns que utilizam indicadores. Em primeiro lugar, estes não podem ser usados com soluções fortemente coloradas, mas a titulação potenciométrica não sofre restrição. Em segundo lugar, os indicadores usados na titulação ácido-base devem ser escolhidos de modo que o pH do ponto de equivalência esteja incluído no intervalo útil de pH do indicador (seção 14.17). Por último, o método potenciométrico permite a titulação de ácidos polipróticos, assim como de misturas de ácidos fracos e ácidos fortes, objetivo difícil de atingir com o uso de indicadores.

Como exemplo de titulação de *precipitação*, considere-se a titulação de uma solução de nitrato de prata com uma solução-padrão de cloreto de sódio. O potencial de um eletrodo indicador reversível aos íons  $\text{Ag}^+$  varia à medida que estes íons vão sendo removidos da solução sob a forma de  $\text{AgCl}$  sólido, na forma determinada pelo produto de solubilidade do sal:

$$K_s = a_{\text{Ag}^+} a_{\text{Cl}^-} = 1,7 \times 10^{-10} \quad (25^\circ\text{C})$$

Por fim, como exemplo de uma titulação de *oxidação-redução*, considere-se a titulação de uma solução de um sal de ferro II, mediante uma solução-padrão de permanganato de potássio. À medida que esta vai sendo adicionada, os íons ferro II se oxidam a íons ferro III



e o potencial de um eletrodo indicador de platina, imerso na solução, varia de acordo com a equação de Nernst, isto é,

$$\varepsilon = \varepsilon^0 + 0,05916 \log \frac{a_{\text{Fe}^{3+}}}{a_{\text{Fe}^{2+}}}$$

## 15.21 – CÉLULAS DE CONCENTRAÇÃO

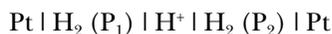
As células de concentração são constituídas de semicélulas de *idêntica natureza química*, mas que diferem quanto à concentração de um componente. As reações eletroquímicas que se verificam numa célula de concentração têm como resultado líquido a transferência de um componente da região de maior concentração (ou atividade) para a região de menor concentração (ou atividade).

As células de concentração classificam-se em células de concentração de eletrodo e células de concentração de eletrólito. As primeiras apresentam diferença de concentração de um componente do eletrodo, enquanto nas segundas a diferença de concentração está num componente eletrolítico. As células de concentração de eletrodo não possuem junção líquida porque os eletrodos estão imersos na mesma solução eletrolítica. As células de concentração de eletrólito apresentam duas soluções eletrolíticas com ou sem junção líquida.

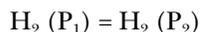
## 15.22 – CÉLULAS DE CONCENTRAÇÃO DE ELETRODO

Como exemplos de células de concentração, podemos citar as células de eletrodos de gás e as células de amálgama. Nessas células, a diferença de concentração é responsável pela f.e.m.

Uma célula constituída de dois eletrodos de gás, a diferentes pressões, imersos num único eletrólito, é a sede de uma f.e.m. que tem a sua origem na tendência do gás em transferir-se da região de maior pressão para a região de menor pressão. Considere-se a célula



As reações parciais e a reação total da célula, tal como está escrita, são



A equação de Nernst dá para a f.e.m. desta célula:

$$E = E^0 - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_2}{a_1}$$

Mas, em todas as células de concentração,  $E^0 = 0$ , porque os dois eletrodos possuem a mesma natureza química. No caso considerado, por exemplo, tem-se

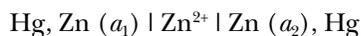
$$E^0 = \varepsilon_{\text{H}_2}^0 - \varepsilon_{\text{H}_2}^0 = 0$$

Por outro lado, se sabe que a atividade de um gás é igual à sua fugacidade e esta é igual à pressão, se o gás for ideal. Nesta hipótese,

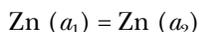
$$E = -\frac{RT}{2F} \ln \frac{P_2}{P_1} = \frac{RT}{2F} \ln \frac{P_1}{P_2} \quad (15.53)$$

Portanto, se  $P_1 > P_2$  a f.e.m. da célula, tal como foi escrita, é positiva e depende apenas da razão entre as duas pressões do gás e não da atividade dos íons na solução. O fenômeno espontâneo, responsável pela f.e.m., é simplesmente a transferência do gás da região de maior pressão à região de menor pressão.

Um outro tipo de células de concentração são as células de amálgama. Amálgamas são soluções de metais em mercúrio. Considere-se a célula constituída de eletrodos de amálgama de zinco, sendo diferentes as atividades ou concentrações do zinco nos eletrodos



As reações parciais e a reação total da célula, tal como estão escritas, são



De acordo com a equação de Nernst, sendo  $E^0 = 0$ ,

$$E = -\frac{RT}{2F} \ln \frac{a_2}{a_1} = \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_1}{a_2} \quad (15.54)$$

Portanto, se  $a_1 > a_2$ , a f.e.m. da célula será positiva e dependerá apenas da razão entre as atividades do zinco nos eletrodos e não da atividade dos íons zinco na solução. O fenômeno espontâneo, responsável pela f.e.m. da célula, é simplesmente a transferência do zinco do eletrodo em que sua concentração é maior para o eletrodo em que sua concentração é menor.

### 15.23 – CÉLULAS DE CONCENTRAÇÃO DE ELETRÓLITO SEM JUNÇÃO LÍQUIDA

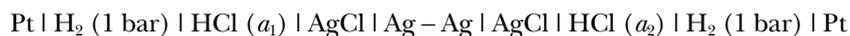
Considere-se a célula sem junção líquida



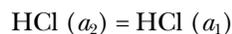
As reações parciais e a reação total desta célula são



Duas destas células, diferindo apenas quanto à concentração do eletrólito, ligadas em oposição, resultam numa célula de concentração de eletrólito sem junção líquida, cujo diagrama é o seguinte:



As reações parciais e a reação total desta célula são:



Como se vê, o efeito líquido das reações da célula é a conversão de um mol de HCl (sol.) de atividade  $(a_2)$  num mol de HCl (sol.) de atividade  $(a_1)$ .

A f.e.m. desta célula, para a qual  $E^0 = 0$ , é dada pela equação de Nernst

$$E = -\frac{RT}{F} \ln \frac{a_1}{a_2}$$

ou

$$E = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_2}{a_1} \quad (15.55)$$

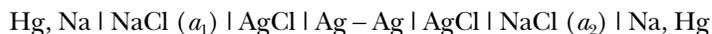
Sendo o HCl um eletrólito forte e uniunivalente, a sua atividade é dada pelo quadrado da atividade iônica média:

$$a_{\text{HCl}} = a_{\text{H}^+} a_{\text{Cl}^-} = a_{\pm}^2$$

o que dá para a equação (15.55)

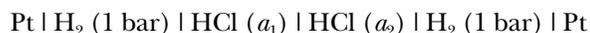
$$E = \frac{2RT}{F} \ln \frac{(a_{\pm})_2}{(a_{\pm})_1} \quad (15.56)$$

Células de concentração deste tipo podem ser constituídas pela associação de quaisquer células químicas sem junção líquida. Assim, enquanto a célula descrita é de concentração de HCl, uma célula de concentração de NaCl resulta da seguinte combinação:



## 15.24 – CÉLULAS DE CONCENTRAÇÃO COM JUNÇÃO LÍQUIDA

Estas células são constituídas de duas semicélulas de mesma natureza química, diferindo quanto à concentração das soluções eletrolíticas em contato. Considere-se a célula

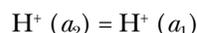


onde  $a_2 > a_1$ .

A f.e.m. desta célula é determinada pelos potenciais dos eletrodos e pelo potencial de junção líquida. A reação global da célula é, por sua vez, resultante das reações dos eletrodos e do processo de transferência na junção líquida.

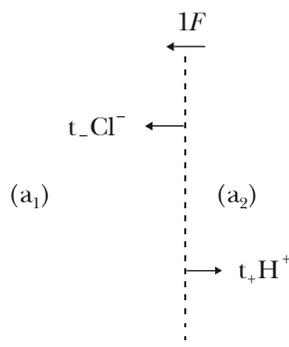
A produção de um faraday pela célula é acompanhada das seguintes reações:

a) nos eletrodos



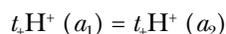
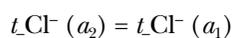
b) na junção líquida.

Um faraday de eletricidade negativa percorre o circuito externo do ânodo ao cátodo e internamente do cátodo ao ânodo. Este faraday é transportado em parte pelo ânion  $\text{Cl}^-$  da direita para a esquerda e em parte pelo cátion  $\text{H}^+$  da esquerda para a direita, como mostrado na Figura 15.16.



**Figura 15.16** – Transporte de cargas na junção líquida

Esta transferência é representada pelas equações



Somando-se os dois processos que acompanham a produção de um faraday,

$$\begin{aligned} \text{H}^+ (a_2) + t_- \text{Cl}^- (a_2) - t_+ \text{H}^+ (a_2) &= \text{H}^+ (a_1) + t_- \text{Cl}^- (a_1) - t_+ \text{H}^+ (a_1) \\ (1 - t_+) \text{H}^+ (a_2) + t_- \text{Cl}^- (a_2) &= (1 - t_+) \text{H}^+ (a_1) + t_- \text{Cl}^- (a_1) \end{aligned}$$

Entretanto, como  $t_+ + t_- = 1$ ,

$$\begin{aligned} t_- \text{H}^+ (a_2) + t_- \text{Cl}^- (a_2) &= t_- \text{H}^+ (a_1) + t_- \text{Cl}^- (a_1) \\ t_- \text{HCl} (a_2) &= t_- \text{HCl} (a_1) \end{aligned}$$

Portanto, o processo eletroquímico global que acompanha a produção de um faraday é a transferência de  $t_-$  mols de HCl da solução em que sua atividade é  $(a_2)$  para a solução em que a atividade é  $(a_1)$ , sendo  $a_2 > a_1$ . Este resultado pode ser comparado com o processo idêntico realizado na célula de concentração sem junção líquida, na qual a produção de um faraday acompanha a transferência de um mol de HCl.

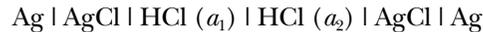
A f.e.m. desta célula, segundo a equação de Nernst (na qual  $E^0 = 0$ ), será

$$\begin{aligned} E &= -\frac{RT}{F} \ln \left( \frac{a_1}{a_2} \right)^{t_-} \\ E &= t_- \frac{RT}{F} \ln \frac{a_2}{a_1} \end{aligned} \quad (15.57)$$

Mas, como anteriormente

$$\begin{aligned} a_{\text{HCl}} &= a_{\text{H}^+} a_{\text{Cl}^-} = a_{\pm}^2 \\ E &= 2t_- \frac{RT}{F} \ln \frac{(a_{\pm})_2}{(a_{\pm})_1} \end{aligned} \quad (15.58)$$

Obtém-se equação análoga à (15.58) para qualquer célula de concentração com junção líquida cujos eletrodos são reversíveis ao cátion. Mas numa célula cujos eletrodos são reversíveis ao ânion, como



a reação global será

$$t_+ \text{HCl} (a_1) = t_+ \text{HCl} (a_2)$$

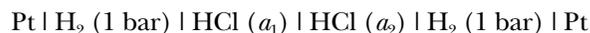
resultando para a f.e.m.

$$E = 2t_+ \frac{RT}{F} \ln \frac{(a_{\pm})_1}{(a_{\pm})_2} \quad (15.59)$$

Nesse caso,  $a_1$  deve ser maior que  $a_2$  para que a reação seja espontânea.

## 15.25 – POTENCIAL DE JUNÇÃO LÍQUIDA

Na célula de concentração com junção líquida antes descrita:



uma parte da f.e.m. é gerada nos eletrodos, a outra parte na junção líquida.

A primeira parte corresponde à reação

$$\text{H}^+ (a_2) = \text{H}^+ (a_1)$$

e tem como expressão

$$\begin{aligned}\varepsilon_{el} &= -\frac{RT}{F} \ln \frac{(a_+)_{1}}{(a_+)_{2}} \\ \varepsilon_{el} &= \frac{RT}{F} \ln \frac{(a_+)_{2}}{(a_+)_{1}}\end{aligned}\quad (15.60)$$

Portanto, obtém-se a f.e.m. de junção líquida subtraindo esta quantidade da f.e.m. da célula referida:

$$\varepsilon_j = E - \varepsilon_{el}$$

Assim, subtraindo a equação (15.60) da (15.58), tem-se

$$\varepsilon_j = 2t_- \frac{RT}{F} \ln \frac{(a_{\pm})_{2}}{(a_{\pm})_{1}} - \frac{RT}{F} \ln \frac{(a_+)_{2}}{(a_+)_{1}}\quad (15.61)$$

Por outro lado, se sabe que

$$\frac{(a_{\pm})_{2}^2}{(a_{\pm})_{1}^2} = \frac{(a_+ a_-)_{2}}{(a_+ a_-)_{1}}$$

Admitindo-se que a razão entre as atividades do cátion nas duas soluções é igual a razão entre as atividades do ânion, isto é,

$$\frac{(a_+)_{2}}{(a_+)_{1}} = \frac{(a_-)_{2}}{(a_-)_{1}}$$

tem-se

$$\frac{(a_{\pm})_{2}^2}{(a_{\pm})_{1}^2} = \frac{(a_+)_{2}^2}{(a_+)_{1}^2}$$

ou

$$\frac{(a_+)_{2}}{(a_+)_{1}} = \frac{(a_{\pm})_{2}}{(a_{\pm})_{1}}\quad (15.62)$$

Introduzindo este resultado na equação (15.61),

$$\varepsilon_j = (2t_- - 1) \frac{RT}{F} \ln \frac{(a_{\pm})_{2}}{(a_{\pm})_{1}}\quad (15.63)$$

Lembrando que  $t_+ + t_- = 1$ , se tem  $2t_- - 1 = 2t_- - (t_+ - t_-) = t_- - t_+$  e, assim a equação (15.63) passa a

$$\varepsilon_j = (t_- - t_+) \frac{RT}{F} \ln \frac{(a_{\pm})_{2}}{(a_{\pm})_{1}}\quad (15.64)$$

Embora esta equação tenha sido estabelecida para uma célula contendo soluções de HCl, ela vale igualmente para outras soluções de eletrólitos uniunivalente. É evidente que o potencial de junção líquida depende da diferença entre o número de transporte do ânion e do cátion. Se os números de transporte não forem muito diferentes, o potencial de junção líquida será pequeno. Essa é a razão pela qual se usam pontes salinas constituídas de soluções concentradas de KCl para minimizar o potencial de junção líquida de semicélulas. Os números de transporte dos íons  $K^+$  e  $Cl^-$  deste sal são quase idênticos.

15.26 – PROBLEMAS PROPOSTOS

**15.1)** Escreva as reações que ocorrem em cada um dos eletrodos e a reação total para as seguintes células:



Em todas as células o eletrodo negativo é o da esquerda.

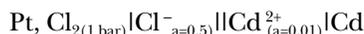
**15.2)** Supondo que todas as substâncias que participam das células do problema anterior se encontram em seus estados-padrão, calcule a f.e.m. e a variação de energia de Gibbs que acompanha cada uma das reações.

**15.3)** Um eletrodo prata-íon prata é acoplado a um eletrodo de calomelano 1 mol.L<sup>-1</sup> a 25 °C. O eletrodo de calomelano é negativo e a f.e.m. da célula formada é de 0,2360 V. Escreva a reação da célula e calcule o potencial do eletrodo de prata.

**15.4)** Para a reação  $\text{Zn}_{(s)} + 2\text{AgCl}_{(s)} \rightarrow \text{ZnCl}_{2(0,055\text{M})} + 2\text{Ag}_{(s)}$  a f.e.m. a 0 °C é 1,015 V e  $(\partial/\partial T)_P = -4,02 \times 10^{-4} \text{ V.K}^{-1}$ . Calcule  $\Delta G$ ,  $\Delta H$  e  $\Delta S$  para a reação.

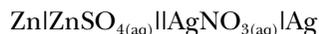
**15.5)** A f.e.m. da célula Hg, Zn|ZnSO<sub>4</sub> (0,02m)|PbSO<sub>4</sub>(s)|Pb, Hg varia com a temperatura de acordo com a equação  $E = 0,882 - 1,02 \times 10^{-3}T$ , onde  $E$  é expresso em volts e  $T$  em kelvin. Escreva a reação da célula e calcule, para a mesma a 25°C,  $\Delta G$ ,  $\Delta H$  e  $\Delta S$ .

**15.6)** Calcule o potencial de cada eletrodo e a f.e.m. da célula galvânica:

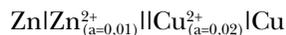


sabendo que  $\varepsilon_{\text{Cd}}^0 = -0,402 \text{ V}$  e  $\varepsilon_{\text{Cl}_2}^0 = 1,358 \text{ V}$ .

**15.7)** Para cada uma das células seguintes, escreva as semi-reações e a reação da célula e calcule o potencial-padrão.



**15.8)** Calcule a f.e.m. das seguintes células galvânicas:



**15.9)** Na temperatura de 25 °C, a energia livre de formação da água líquida é  $-237,2 \text{ kJ.mol}^{-1}$ , enquanto a de ionização em cátions hidrogênio e ânions oxidrila é  $79,71 \text{ kJ.mol}^{-1}$ . Qual a f.e.m., a 25 °C, da célula:



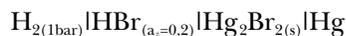
**15.10)** Calcule, na temperatura de 25 °C, o potencial da célula:



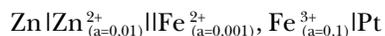
Qual deve ser a polaridade do eletrodo de cádmio para que a célula possa servir como fonte de energia?

**15.11)** Represente uma célula na qual ocorra a reação  $\frac{1}{2} \text{Br}_{2(l)} + \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Br}^- + \text{Fe}^{3+}$ . Qual será a f.e.m. padrão da célula e a variação de energia livre que acompanha a reação? A reação, assim como está escrita, ocorrerá espontaneamente?

**15.12)** Calcule a f.e.m., a 25 °C, para a célula:



**15.13)** Escreva a reação e calcule a f.e.m. da seguinte célula:

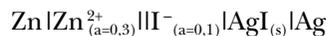


**15.14)** Calcule o potencial de cada eletrodo e a f.e.m. da célula



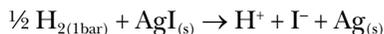
**15.15)** A f.e.m. da célula  $\text{Cd} | \text{CdI}_{2(a_2)}, \text{AgCl}_{(s)} | \text{Ag}$  é 0,2860 V a 25 °C. Calcule a atividade média do iodeto de cádmio.

**15.16)** Para a célula galvânica a seguir representada, calcule o potencial de cada eletrodo, a f.e.m. da célula, a energia de Gibbs padrão da reação e a respectiva constante de equilíbrio na temperatura de 25 °C.



**15.17)** A partir de uma tabela de potenciais-padrão, calcule a constante de equilíbrio, a 25 °C, para a reação:  $2\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})} + \text{Au}^{2+}_{(\text{aq})} \rightarrow 2\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})} + \text{Au}^+_{(\text{aq})}$

**15.18)** Represente a célula onde pode ser medida a constante de equilíbrio para a reação:



Qual o valor da constante de equilíbrio para esta reação?

## RESPOSTAS

**15.2)** 0,634 V, -133,8 kJ;

0,4021 V, -77,6 kJ;

1,5333 V, -29,59 kJ

**15.3)** 0,5160 V

**15.4)**  $\Delta G = -195,9$  kJ;  $\Delta H = -217,08$  kJ;  $\Delta S = -77,58$  J.K<sup>-1</sup>

**15.5)**  $\Delta G = -111,56$  kJ;  $\Delta H = -170,22$  kJ;  $\Delta S = -196,85$  J.K<sup>-1</sup>

**15.6)**  $\varepsilon_{\text{cd}} = -0,4611$  V;  $\varepsilon_{\text{cl}_2} = 1,3758$  V;  $E = 1,8369$  V

**15.7)** 1,5621 V; 0,4021 V

**15.8)** 1,1088 V; 0,8950 V

**15.9)** 0,4030 V

**15.10)** -0,0442 V; negativa

**15.11)**  $E^0 = 0,2951$  V;  $\Delta G^0 = -28,48$  kJ; sim

15.12) 0,2221 V

15.13) 1,7107 V

15.14)  $\varepsilon_{H_2} = -0,041$  V;  $\varepsilon_{Ag/AgCl} = 0,264$  V;  $E = 0,305$  V

15.15) 0,3947

15.16)  $\varepsilon_{Zn} = -0,7784$  V;  $\varepsilon_{Ag/AgCl} = -0,0928$  V;  $E = 0,6856$  V;  $\Delta G^0 = -117,9$  kJ;  $K = 4,7 \times 10^{20}$

15.17)  $3,78 \times 10^{16}$

15.18)  $2,70 \times 10^{-3}$

## 16.1 – ELETRÓLISE E POLARIZAÇÃO

Nas células galvânicas, processam-se reações espontâneas cuja queda de energia de Gibbs se manifesta sob forma de trabalho elétrico entregue ao meio externo. Nas células eletrolíticas, ao contrário, processam-se reações forçadas, isto é, reações acompanhadas de aumento de energia de Gibbs igual ao trabalho recebido do meio externo.

A reação eletrolítica, como a reação galvânica, é o resultado de redução catódica (que consome elétrons) e de oxidação anódica (que liberta elétrons). Em ambos os reatores, o cátodo recebe elétrons do circuito externo e o ânodo os devolve ao circuito externo. Entretanto, enquanto na célula eletrolítica, o cátodo é o terminal negativo e o ânodo é o terminal positivo, na célula galvânica verifica-se a polaridade inversa. É que o cátodo da célula eletrolítica recebe elétrons de uma fonte externa e funciona como terminal negativo, ao passo que o cátodo da célula galvânica recebe elétrons gerados na própria célula e atua assim como terminal positivo.

É importante assinalar que podem ser realizadas por via eletrolítica reações que jamais seriam possíveis por via puramente química, nas condições habituais de pressão e temperatura. Assim, é impossível decompor a água em hidrogênio e oxigênio na temperatura ambiente porque a reação



é acompanhada de um acréscimo de energia de Gibbs,  $\Delta G^0 = 236,70 \text{ kJ}$ , o que corresponde à constante de equilíbrio  $K = 1 \times 10^{-40}$  a  $25^\circ\text{C}$ . Todavia, mediante eletrólise, esta reação se leva a cabo facilmente introduzindo no sistema a energia de Gibbs necessária sob a forma de trabalho elétrico.

Os produtos de uma reação eletrolítica são dotados, portanto, de energia de Gibbs superior à dos reagentes, o que implica, de outra parte, sua capacidade de reagirem espontaneamente entre si. Inúmeros produtos industriais são obtidos eletroliticamente, tais como certos metais a partir dos respectivos sais, cloro e soda cáustica a partir do cloreto de sódio etc.

Quando se aplica uma f.e.m. crescente,  $\dot{E}$ , às extremidades de um condutor metálico, este é percorrido por uma corrente que aumenta linearmente de acordo com a Lei de Ohm:

$$I = \frac{\dot{E}}{R} \quad (16.1)$$

O mesmo não acontece com um condutor eletrolítico. A f.e.m. crescente aplicada entre dois eletrodos de platina imersos numa solução eletrolítica se traduz, inicialmente, numa débil corrente, mas a eletrólise propriamente dita só tem início quando a tensão aplicada atinge um valor que fica determinado pelo acréscimo de energia de Gibbs da reação eletrolítica. Essa tensão, chamada *voltagem de decomposição*,  $E_b$ , depende da natureza e da concentração do eletrólito, assim como da natureza dos eletrodos e da temperatura (Figura 16.1).

Vê-se que os eletrodos, embora inertes, são ativados pela eletrólise, isto é, reagem como se tivessem gerado um potencial de mesmo sinal do potencial aplicado. Diz-se, então, que a célula eletrolítica se polariza e opõe uma f.e.m. de retorno,  $E_b$ , cujo valor deve ser superado pela tensão

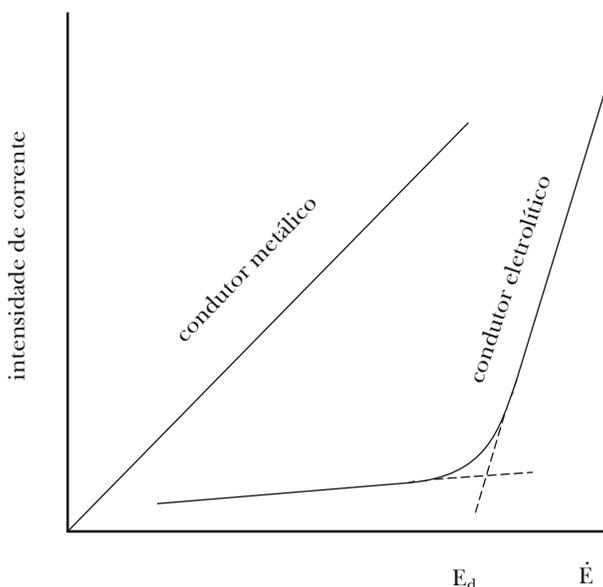
externa para que tenha início a decomposição do eletrólito e o fluxo de corrente. No momento em que  $\dot{E} > E_d$ , a corrente que atravessa a célula eletrolítica será

$$I = \frac{\dot{E} - E_d}{R} \quad (16.2)$$

ou

$$\dot{E} = E_d + IR \quad (16.3)$$

onde  $IR$  é a queda ôhmica devida à resistência interna da célula. Valores correspondentes à voltagem de decomposição de alguns eletrólitos são apresentados na Tabela 16.1.



**Figura 16.1** – Variação da corrente com a voltagem aplicada

A corrente que se observa em tensões inferiores à voltagem de decomposição se deve a que os íons que se acumulam junto aos eletrodos tendem a difundir de volta e uma pequena corrente de íons deve ser mantida em direção aos eletrodos para mantê-los polarizados.

Qual a origem da f.e.m. de retorno? No momento em que começam a depositar nos eletrodos produtos de mais alta energia de Gibbs, esses formam com o eletrodo uma célula galvânica, cuja f.e.m. se opõe à tensão aplicada e se chama f.e.m. de polarização ou f.e.m. de retorno. Se a célula galvânica assim constituída for reversível, a voltagem de decomposição será exatamente igual à f.e.m. da célula constituída, isto é,

$$E = \varepsilon (\text{cátodo}) - \varepsilon (\text{ânodo}) \quad (16.4)$$

No entanto, o processo eletrolítico pode incluir etapas irreversíveis que elevam a voltagem de decomposição a valores superiores à f.e.m. reversível, ou seja,

$$E_d = E + \eta \quad (16.5)$$

onde  $\eta$  é a sobrevoltagem necessária para dar início à eletrólise.

Nesse caso, a tensão aplicada à célula eletrolítica percorrida por uma corrente,  $I$ , será dada pela soma

$$\dot{E} = E + \eta + IR \quad (16.6)$$

TABELA 16.1 – VOLTAGEM DE DECOMPOSIÇÃO E SOBREVOLTAGEM NA ELETRÓLISE DE SOLUÇÕES AQUOSAS 1 mol.L<sup>-1</sup> COM ELETRODOS DE PLATINA

| Eletrólito                        | $E_d$ | Produtos       |                 | E    | $\eta = E_d - E$ |
|-----------------------------------|-------|----------------|-----------------|------|------------------|
| HNO <sub>3</sub>                  | 1,69  | H <sub>2</sub> | O <sub>2</sub>  | 1,23 | 0,46             |
| CH <sub>2</sub> Cl-COOH           | 1,72  | H <sub>2</sub> | O <sub>2</sub>  | 1,23 | 0,49             |
| H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>    | 1,67  | H <sub>2</sub> | O <sub>2</sub>  | 1,23 | 0,44             |
| H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>    | 1,70  | H <sub>2</sub> | O <sub>2</sub>  | 1,23 | 0,47             |
| NaOH                              | 1,69  | H <sub>2</sub> | O <sub>2</sub>  | 1,23 | 0,46             |
| KOH                               | 1,67  | H <sub>2</sub> | O <sub>2</sub>  | 1,23 | 0,44             |
| NH <sub>4</sub> OH                | 1,74  | H <sub>2</sub> | O <sub>2</sub>  | 1,23 | 0,51             |
| HCl                               | 1,31  | H <sub>2</sub> | Cl <sub>2</sub> | 1,37 | - 0,06           |
| HBr                               | 0,94  | H <sub>2</sub> | Br <sub>2</sub> | 1,08 | - 0,14           |
| HI                                | 0,52  | H <sub>2</sub> | I <sub>2</sub>  | 0,55 | - 0,03           |
| CoCl <sub>2</sub>                 | 1,78  | Co             | Cl <sub>2</sub> | 1,69 | 0,09             |
| NiCl <sub>2</sub>                 | 1,85  | Ni             | Cl <sub>2</sub> | 1,64 | 0,21             |
| ZnBr <sub>2</sub>                 | 1,80  | Zn             | Br <sub>2</sub> | 1,87 | - 0,07           |
| Cd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | 1,98  | Cd             | O <sub>2</sub>  | 1,25 | 0,73             |
| CoSO <sub>4</sub>                 | 1,92  | Co             | O <sub>2</sub>  | 1,14 | 0,78             |
| CuSO <sub>4</sub>                 | 1,49  | Cu             | O <sub>2</sub>  | 0,51 | 0,98             |
| Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | 1,52  | Pb             | O <sub>2</sub>  | 0,96 | 0,56             |
| NiSO <sub>4</sub>                 | 2,09  | Ni             | O <sub>2</sub>  | 1,10 | 0,99             |
| AgNO <sub>3</sub>                 | 0,70  | Ag             | O <sub>2</sub>  | 0,04 | 0,66             |
| ZnSO <sub>4</sub>                 | 2,55  | Zn             | O <sub>2</sub>  | 1,60 | 0,95             |

A sobrevoltagem depende da natureza e da concentração do eletrólito, da natureza dos eletrodos e da densidade da corrente. Ela pode se originar nos dois ou num único eletrodo. A sobrevoltagem torna o potencial do ânodo da célula eletrolítica mais positivo e o potencial do cátodo mais negativo, isto é,

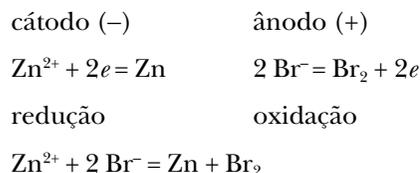
$$E_d = (\varepsilon_a + \eta_a) - (\varepsilon_c - \eta_c) \quad (16.7)$$

onde

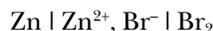
$$\eta_c + \eta_a = \eta \quad (16.8)$$

Os dois termos da diferença (16.7) são chamados *potenciais de descarga*, pois representam os potenciais medidos na escala de hidrogênio que devem ser aplicados aos eletrodos, para se obter a descarga dos íons. Os potenciais de descarga são iguais aos potenciais dos eletrodos reversíveis sempre que não haja sobrevoltagem.

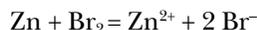
Considere-se, para ilustrar as considerações feitas, a eletrólise de uma solução de brometo de zinco, utilizando eletrodos de platina. A redução catódica e a oxidação anódica, somadas, constituem a reação eletrolítica:



No momento em que o cátodo e o ânodo se recobrem, respectivamente, de uma película de átomos de zinco e de moléculas de bromo dotados de maior energia de Gibbs que os íons correspondentes, forma-se a célula



na qual tende a se processar a reação espontânea inversa, isto é,



Consultando a tabela de potenciais de eletrodo (Tabela 15.1), verifica-se que a f.e.m. desta célula, quando são unitárias as atividades dos íons constituintes, é dada por

$$E^0 = \varepsilon_{Br_2}^0 - \varepsilon_{Zn}^0 = 1,0655 - (-0,7629) = 1,83 \text{ V}$$

Esta é justamente a voltagem de decomposição eletrolítica do brometo de zinco em solução de atividade unitária. Nesse caso, o processo é perfeitamente reversível não se manifestando nenhuma sobrevoltagem, ou seja

$$E_d = E = 1,83 \text{ V}$$

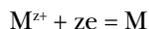
e os potenciais de descarga dos íons  $Zn^{2+}$  e  $Br^-$  são exatamente os potenciais dos eletrodos reversíveis correspondentes, isto é,

$$\varepsilon_{Zn}^0 = -0,7629 \text{ V} \quad \varepsilon_{Br^-}^0 = 1,0655 \text{ V}$$

valores esses expressos na escala de hidrogênio.

## 16.2 – DESCARGA SUCESSIVA NO CÁTODO

Durante a eletrólise, os produtos da redução catódica são o hidrogênio e os diversos elementos metálicos, de acordo com a reação



O produto desta reação, aderente ao cátodo, forma com os cátions da solução o eletrodo



cujo potencial reversível é dado por

$$\varepsilon = \varepsilon^0 + \frac{RT}{zF} \ln a_{M^{z+}} \quad (16.9)$$

Durante a eletrólise, o potencial catódico evolui na direção de valores cada vez mais negativos e as reduções catódicas se sucedem na ordem dos potenciais de descarga cada vez menores. Por isso, quando a solução contém diversos cátions, cada uma das possíveis reduções catódicas terá lugar

a um apropriado potencial de descarga, que é dado pela equação (16.9), acrescido de eventual sobrevoltagem. Esse é o princípio utilizado na separação eletrolítica de metais para fins analíticos ou industriais.

Numa solução em que diversos cátions possuem atividades equivalentes, a série de potencial (Tabela 15.1) fornece, de baixo para cima, a ordem da sua descarga sucessiva em processos reversíveis. Alguns valores de  $\varepsilon^0$  extraídos desta tabela são os seguintes, em volts:

|                                      |         |  |
|--------------------------------------|---------|--|
| Zn   Zn <sup>2+</sup>                | - 0,763 | <div style="display: flex; align-items: center;"> <div style="border-left: 1px solid black; height: 100%; margin-right: 5px;"></div> <div style="text-align: left; padding-left: 5px;">           ordem de<br/>descarga<br/>catódica         </div> </div> |
| Ni   Ni <sup>2+</sup>                | - 0,250 |  |
| Sn   Sn <sup>2+</sup>                | - 0,136 |  |
| Pt   H <sub>2</sub>   H <sup>+</sup> | 0,000   |  |
| Cu   Cu <sup>2+</sup>                | 0,337   |  |
| Ag   Ag <sup>+</sup>                 | 0,799   |  |

A eletrodeposição de certos metais, como Ag, Cu, Cd e Zn se realiza quase reversivelmente, isto é, com reduzida sobrevoltagem. Todavia, por razões não bem conhecidas, a deposição de Ni, Co e Fe é acompanhada de apreciável sobrevoltagem, que, entretanto, tende a desaparecer a temperaturas mais elevadas.

Íons hidrogênio estão sempre presentes em soluções aquosas e a liberação de hidrogênio gasoso no cátodo é sempre uma possibilidade a considerar, principalmente em soluções de elevado pH.

Os metais situados abaixo do hidrogênio, na série de potencial, são depositados até mesmo a partir de soluções ácidas, sem interferência dos íons hidrogênio. Mas a eletrodeposição dos metais situados acima do hidrogênio seria aparentemente impossível. É que uma vez iniciada a descarga dos íons H<sup>+</sup>, essa continuaria indefinidamente. Entretanto, não é o que acontece em geral, porque a descarga dos íons hidrogênio se faz com maior ou menor sobrevoltagem, dependendo da natureza do cátodo.

Considere-se a eletrólise de uma solução 1 mol.L<sup>-1</sup> em CuSO<sub>4</sub> e 1 mol.L<sup>-1</sup> em NiSO<sub>4</sub>, com eletrodos de platina. Quando o potencial catódico se aproxima de 0,34 V (na escala de hidrogênio), tem início a deposição do cobre. À medida que se vai reduzindo a concentração dos íons Cu<sup>2+</sup> na solução, o potencial do cátodo aumenta no sentido negativo (ou diminui no sentido positivo), de acordo com a equação (16.9). Por isso, atinge-se o potencial de descarga dos íons Ni<sup>2+</sup> aproximadamente a - 0,25 V (na escala de hidrogênio). Qual seria nesse momento a concentração residual dos íons Cu<sup>2+</sup>? A equação (16.9) dá a resposta:

$$-0,25 = 0,34 + \frac{0,05916}{2} \log a_{Cu^{2+}}$$

$$a_{Cu^{2+}} = 10^{-20}$$

Portanto, a deposição do níquel tem início quando já não há praticamente mais cobre na solução. Os íons hidrogênio não interferem com a deposição do níquel porque, numa solução neutra (pH = 7), o potencial de descarga reversível dos íons H<sup>+</sup> só é atingido em um potencial mais negativo no cátodo. Da equação (16.9), obtém-se:

$$\varepsilon_{H_2} = \varepsilon_{H_2}^0 + \frac{RT}{F} \ln a_{H^+}$$

$$\varepsilon_{H_2} = 0,000 + 0,05916 \log 10^{-7} = -0,4141 \text{ V} \quad (16.10)$$

Como o potencial de descarga de uma espécie iônica depende da sua concentração na solução, é possível, com este recurso, aproximar os potenciais de descarga de dois íons metálicos de modo a obter a eletrodeposição simultânea dos metais respectivos. Assim, em solução de cianetos complexos de zinco e cobre, as concentrações iônicas são modificadas, de modo a obter depósito de latão no cátodo. Outras ligas metálicas também podem ser obtidas dessa forma.

### 16.3 – DESCARGA SUCESSIVA NO ÂNODO

Durante a eletrólise, os produtos de oxidação anódica são o oxigênio e os diversos elementos halogênicos, de acordo com a reação



O produto dessa reação, aderente ao ânodo, forma com os ânions da solução o eletrodo



cujo potencial reversível é dado por

$$\varepsilon = \varepsilon^0 - \frac{RT}{zF} \ln a_{A^{z-}} \quad (16.11)$$

Além deste processo, pode se verificar a dissolução do ânodo, se este não for um metal inerte. A oxidação será nesse caso



Durante a eletrólise, o potencial anódico evolui no sentido positivo e as oxidações anódicas se sucedem na ordem de potenciais de descarga cada vez maiores. Por isso, quando a solução contém diversos ânions, cada uma das possíveis oxidações anódicas terá lugar num apropriado potencial de descarga que é dado pela equação (16.11) acrescido de eventual sobrevoltagem.

Numa solução em que diversos ânions possuem atividades equivalentes, a série potencial (Tabela 15.1) dá, de cima para baixo, a ordem de sua descarga sucessiva em processos reversíveis. Alguns valores de  $\varepsilon^0$ , expressos em volts, são os seguintes:

|  |        |   |
|--|--------|---|
| Pt   O <sub>2</sub>   OH <sup>-</sup>  | 0,4011 | <div style="display: flex; align-items: center;"> <div style="border-left: 1px solid black; height: 100%; margin-right: 5px;"></div> <div style="text-align: center;"> <p>ordem de<br/>descarga<br/>anódica</p> </div> </div> |
| Pt   I <sub>2</sub>   I <sup>-</sup>   | 0,5355 |   |
| Pt   Br <sub>2</sub>   Br <sup>-</sup> | 1,0655 |   |
| Pt   Cl <sub>2</sub>   Cl <sup>-</sup> | 1,3595 |   |

É insignificante a sobrevoltagem no desprendimento dos halogênios em ânodo de platina, mas o mesmo não acontece com a formação anódica de oxigênio.

Considere-se a eletrólise de uma solução 1 mol.L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e 1 mol.L<sup>-1</sup> de CuSO<sub>4</sub> empregando um ânodo de cobre. Três processos de oxidação podem ser previstos neste eletrodo: a dissolução do ânodo, segundo Cu = Cu<sup>2+</sup> + 2e, a descarga dos íons hidróxido com desprendimento de oxigênio e a descarga dos íons SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>.

Todavia, a única reação possível é a primeira. Essa tem início quando se atinge o potencial reversível do eletrodo Cu | Cu<sup>2+</sup> (a = 1). Os potenciais de descarga dos íons OH<sup>-</sup> e SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> nunca serão alcançados, a menos que se pudesse impedir a dissolução do cobre.

Quando a eletrólise da solução referida é realizada com eletrodos de platina, se verifica a descarga dos íons  $\text{OH}^-$  e, se essa for reversível, o potencial de descarga é o potencial do eletrodo

$$\text{Pt} | \text{O}_2 | \text{OH}^- \quad \frac{1}{2} \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2e = 2\text{OH}^-$$

$$\varepsilon_{\text{O}_2} = \varepsilon_{\text{O}_2}^0 - \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{OH}^-}^2$$

$$\varepsilon_{\text{O}_2} = \varepsilon_{\text{O}_2}^0 - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{OH}^-}$$

$$\varepsilon_{\text{O}_2} = 0,4011 - 0,05916 \log a_{\text{OH}^-} \quad (16.12)$$

Mas na solução considerada tem-se, aproximadamente,  $a_{\text{H}^+} = 1$  e  $a_{\text{OH}^-} = 10^{-14}$ , com o que resulta

$$\varepsilon_{\text{O}_2} = 0,4011 - 0,05916 \log 10^{-14} = 1,229 \text{ V} \quad (16.13)$$

A descarga dos íons  $\text{OH}^-$  prossegue sem que seja possível atingir o potencial de descarga dos íons  $\text{SO}_4^{2-}$  situado acima de 2 volts. O mesmo vale para outros ânions de oxiácido, como  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ , cuja descarga não ocorre em soluções aquosas devido à presença dos íons  $\text{OH}^-$ .

Como segundo exemplo, considere-se a eletrólise de uma solução neutra de iodeto de potássio, de concentração  $1 \text{ mol.L}^{-1}$ , com eletrodos de platina. O potencial de descarga dos íons  $\text{I}^-$ , nessa concentração é de, aproximadamente,  $0,54 \text{ V}$ . Mas íons hidróxido também estão presentes com uma atividade de  $10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$  ( $\text{pH} = 7$ ) e, nessas condições, o potencial de descarga (reversível) será, de acordo com a equação (16.12)

$$\varepsilon_{\text{O}_2} = 0,4011 - 0,05916 \log 10^{-7} = 0,815 \text{ V} \quad (16.14)$$

Só depois que a solução estiver exaurida de íons  $\text{I}^-$  poderá o potencial anódico se elevar suficientemente para provocar a descarga dos íons  $\text{OH}^-$  com produção de oxigênio.

## 16.4 – TRANSPORTE DE CORRENTE E DESCARGA DOS ÍONS

Durante a eletrólise, todas as espécies iônicas presentes contribuem para o transporte de corrente, proporcionalmente à sua concentração e à sua mobilidade. Todavia, a descarga dos íons é um processo independente do primeiro e depende do particular potencial de descarga de cada espécie iônica.

Durante a eletrólise, cátions excedentes se acumulam junto ao cátodo devido ao ingresso de cátions e ao afastamento de ânions desta zona. No entanto, os cátions que se descarregam em primeiro lugar não são necessariamente os que se acumulam em maior proporção, mas sim os que possuem o maior potencial de descarga. Coisa semelhante acontece na zona anódica, onde se descarregam preferentemente os ânions de metais de mais baixo potencial de descarga.

Considere-se, para exemplificar, uma solução ácida de  $\text{CuSO}_4$ , submetida à eletrólise com eletrodos de platina. A corrente em direção ao cátodo é constituída principalmente de íons  $\text{H}^+$  que possuem excepcional mobilidade e, em menor grau, pelos íons  $\text{Cu}^{2+}$ . Porém, esses é que se descarregam e não os íons hidrogênio. A corrente em direção ao ânodo é constituída quase exclusivamente de íons  $\text{SO}_4^{2-}$ , muito pouco contribuindo os íons  $\text{OH}^-$ , que se encontram em concentração muito reduzida numa solução ácida. No entanto, são os íons  $\text{OH}^-$  que se descarregam, com produção de oxigênio, e não os íons  $\text{SO}_4^{2-}$ .

## 16.5 – SOBREVOLTAGEM NA ELETRÓLISE DA ÁGUA

A voltagem de decomposição eletrolítica de soluções aquosas de diversos ácidos e bases, com produção de hidrogênio e oxigênio, é de aproximadamente 1,70 V, quando se utilizam eletrodos de platina, independentemente da natureza do ácido ou da base (Tabela 16.1).

Este resultado indica que, em todos os casos, ocorre um único processo que é a decomposição eletrolítica da água com descarga dos íons  $H^+$  no cátodo e dos íons  $OH^-$  no ânodo, ou seja,



Para saber qual é a sobrevoltagem que acompanha este processo, o valor experimental da voltagem de decomposição deve ser comparado com o valor *reversível da voltagem de decomposição*, dado pela f.e.m. de retorno gerada pela célula



$$E = \varepsilon_{O_2} - \varepsilon_{H_2}$$

Considerando as equações (16.12) e (16.10)

$$E = 0,4011 - 0,05916 (\log a_{OH^-} + \log a_{H^+})$$

Entretanto,

$$\log a_{H^+} + \log a_{OH^-} = \log a_{H^+} a_{OH^-} = \log K_w$$

$$E = 0,4011 - 0,05916 \log K_w \quad (16.15)$$

$$E = 0,4011 - 0,05916 \log 10^{-14} = 1,229 \text{ V} \quad (16.16)$$

Portanto, a voltagem de decomposição reversível da água seria aproximadamente igual a 1,23 V, independentemente da natureza do ácido ou da base, e também do pH da solução. Comparando este resultado com o experimental, se tem para a sobrevoltagem, em eletrodos de platina,

$$\eta = E_d - E = 1,70 - 1,23 = 0,47 \text{ V}$$

A voltagem de decomposição de uma solução 1 mol.L<sup>-1</sup> de ácido clorídrico é de 1,31 V com liberação de H<sub>2</sub> e Cl<sub>2</sub>. Mas a eletrólise de soluções diluídas de HCl dá H<sub>2</sub> e O<sub>2</sub> como produtos e a voltagem de decomposição sobe para 1,7 V.

A sobrevoltagem depende da natureza dos eletrodos. Assim, a voltagem de decomposição eletrolítica da água, numa solução diluída de ácido sulfúrico, usando-se um cátodo de chumbo e um ânodo de platina, é de 2,25 V.

## 16.6 – ORIGEM DA SOBREVOLTAGEM

A f.e.m.  $\dot{E}$ , aplicada a uma célula eletrolítica, percorrida por uma corrente de intensidade  $I$ , é dada, como se viu, pela soma

$$\dot{E} = E_d + R \quad (16.3)$$

ou

$$\dot{E} = E + \eta + IR \quad (16.6)$$

Todavia, se a corrente for reduzida a um fluxo extremamente débil, tanto a queda ôhmica,  $IR$ , como a sobrevoltagem, se reduzem a tal ponto que

$$\dot{E} = E + dE$$

isto é, a eletrólise se verifica reversivelmente, ou quase em equilíbrio.

O processo eletrolítico consiste no transporte dos íons hidratados do seio da solução aos eletrodos, seguido da reação eletroquímica por meio da qual os íons se convertem em átomos de um sólido cristalino ou em moléculas gasosas. Trata-se de uma seqüência de etapas, uma das quais, por ser mais lenta que as outras, determina a velocidade da reação, isto é, o número de íons que se descarregam por segundo e por unidade de área do eletrodo.

Enquanto a corrente mantida na solução for insignificante, a velocidade da reação não ultrapassa a velocidade do estágio mais lento e a eletrólise prossegue com uma sobrevoltagem infinitesimal,  $dE$ . Entretanto, para manter a corrente e a velocidade da reação em níveis apreciáveis, uma sobrevoltagem  $\eta$  deve ser aplicada à célula para elevar a velocidade do estágio mais lento até o valor desejado.

Há dois tipos de estágio lento que podem ser responsáveis pela sobrevoltagem, ou seja, pela polarização adicional da célula eletrolítica; a sobrevoltagem de concentração e a sobrevoltagem de ativação.

## 16.7 – SOBREVOLTAGEM DE CONCENTRAÇÃO

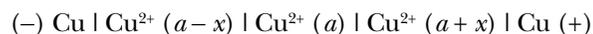
Um dos estágios lentos, responsáveis pela polarização dos eletrodos, está relacionado com a lentidão com que os íons migram do seio da solução em direção aos eletrodos à medida que se processa a descarga dos íons que se encontram na interface entre solução e eletrodo.

Numa célula eletrolítica que funcione reversivelmente, a densidade de corrente num eletrodo é tão pequena que os íons descarregados são substituídos com suficiente presteza pelos que migram em direção ao eletrodo, de modo a se manter perfeitamente uniforme a concentração do eletrólito na solução. Mas, em correntes apreciáveis, estabelece-se um gradiente de concentração do eletrólito na solução que gera uma célula de concentração cuja f.e.m. de retorno se opõe à voltagem aplicada.

Considere-se uma célula galvânica constituída de dois eletrodos de cobre imersos numa solução de  $\text{CuSO}_4$ . É evidente que não será gerada f.e.m. nessa célula. Aplicando-se pequena tensão externa, íons  $\text{Cu}^{2+}$  se descarregam no cátodo enquanto íons  $\text{Cu}^{2+}$  são formados no ânodo, e a solução permanecerá homogênea. Nessas condições, a f.e.m. de retorno será nula e a tensão aplicada não ultrapassará a queda ôhmica  $IR$ .

Diversa é a situação quando a célula é percorrida por uma corrente apreciável. Do cobre depositado no cátodo, apenas uma fração,  $t_+$ , é substituída por migração iônica e a fração  $(1 - t_+)$  deve ser fornecida pela solução na interface. O católito começa, assim, a exaurir-se de íons  $\text{Cu}^{2+}$  e será necessário um potencial mais negativo para manter a velocidade da redução catódica. No ânodo, apenas uma fração,  $t_+$ , dos íons  $\text{Cu}^{2+}$  formados é removida por migração em direção ao cátodo e o restante vai aumentar a concentração do anólito. Por isso, um potencial mais positivo será agora necessário para manter a reação anódica.

A célula se converte, assim, numa célula de concentração, cujo diagrama é o seguinte:



A f.e.m. de retorno oferecida por esta célula é dada pela equação (15.58) e se deve apenas à polarização de concentração

$$E = 2t_+ \frac{RT}{F} \ln \frac{a+x}{a-x}$$

A polarização de concentração ocorre em todos os eletrodos, em maior ou menor grau, dependendo da densidade de corrente que percorre a célula, mas ela pode ser anulada ou reduzida por agitação contínua da solução. Um acréscimo de temperatura aumenta a mobilidade iônica e contribui para reduzir a polarização de concentração.

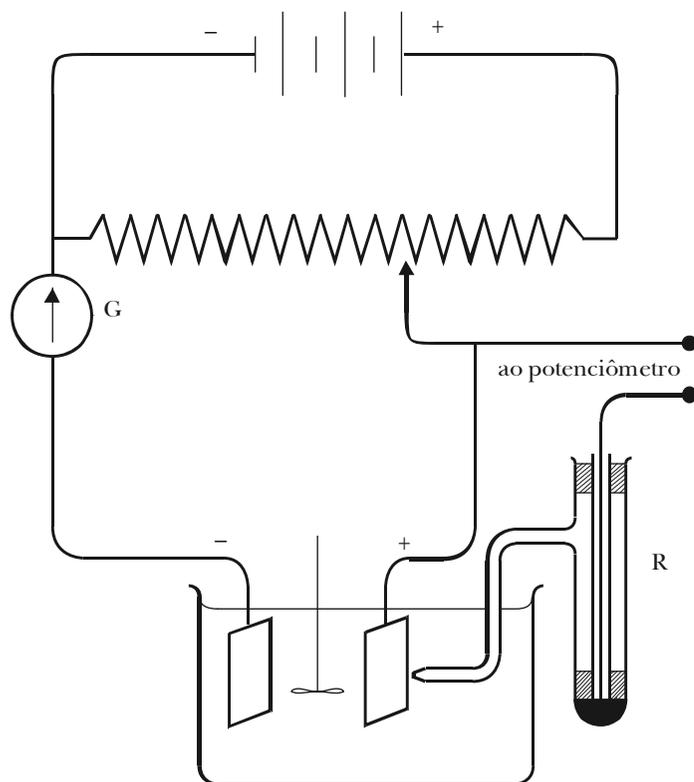
## 16.8 – SOBREVOLTAGEM DE ATIVAÇÃO

A cadeia de eventos que constitui a redução catódica, ou a oxidação anódica, pode incluir uma etapa lenta, ou melhor, uma etapa que requer uma elevada energia de ativação para que a reação avance com velocidade apreciável no sentido reagentes  $\rightarrow$  produtos. Essa energia deve ser fornecida mediante um trabalho elétrico excedente, o que implica uma sobrevoltagem aplicada à célula.

Considere-se a eletrólise da água, que exige, como foi visto, uma sobrevoltagem de aproximadamente 0,5 V, quando se empregam eletrodos de platina lisa. Como será visto a seguir, é possível medir separadamente a sobrevoltagem aplicada a cada um dos eletrodos, verificando-se que aquele valor se decompõe numa parcela de 0,1 V aplicada ao cátodo e noutra, de 0,4 V, aplicada ao ânodo. Isso significa que o potencial do cátodo deve ser 0,1 V mais negativo que o valor reversível do eletrodo  $\text{Pt} | \text{H}_2 | \text{H}^+$ , enquanto o potencial do ânodo deve ser 0,4 V mais positivo que o valor reversível do eletrodo  $\text{Pt} | \text{O}_2 | \text{OH}^-$  para que tenha início o desprendimento de hidrogênio e de oxigênio nos eletrodos.

A sobrevoltagem com que funciona um dado eletrodo pode ser determinada por meio de um dispositivo como o indicado na Figura 16.2. O circuito permite eletrolisar uma solução sob tensões e correntes crescentes. Sendo conhecida a área dos eletrodos ficará conhecida também a densidade da corrente eletrolítica.

Enquanto se eletrolisa a solução sob um dado regime de corrente, se pode determinar o potencial de qualquer dos eletrodos em relação a um eletrodo de referência,  $R$ , geralmente um eletrodo de calomelano. Para isso, o eletrodo problema e o de referência são associados sob forma de uma célula galvânica, cuja f.e.m. é medida num potenciômetro e, portanto, em regime de equilíbrio, sem qualquer fluxo de corrente. O potencial do eletrodo problema é obtido subtraindo-se o potencial do eletrodo de referência da f.e.m. medida. Para que essa não inclua qualquer queda ôhmica da solução, o orifício do tubo de conexão do eletrodo  $R$  é aproximado ao máximo da superfície do eletrodo problema. Esse tubo é conhecido como capilar de Luggin.



**Figura 16.2** – Medida da sobrevoltagem de um eletrodo

## 16.9 – SOBREVOLTAGEM DO HIDROGÊNIO

Inúmeros estudos experimentais e teóricos têm sido feitos para esclarecer o mecanismo da sobrevoltagem do hidrogênio. As medidas revelam que esta quantidade depende da natureza química do cátodo, do estado da sua superfície e da densidade de corrente catódica. Os dados fornecidos pela Tabela 16.2 e pelas curvas da Figura 16.3 são suficientemente explícitos. Verifica-se também que um acréscimo da temperatura diminui a sobrevoltagem.

A influência da natureza do metal parece indicar que a sobrevoltagem aumenta na mesma ordem em que diminui a capacidade do metal em catalisar a reação  $2\text{H} = \text{H}_2$  e, nesta mesma sequência, diminui o ponto de fusão do metal. A influência da superfície se revela na diferença de sobrevoltagem entre platina lisa e platina platinizada, possuindo esta última maior superfície efetiva.

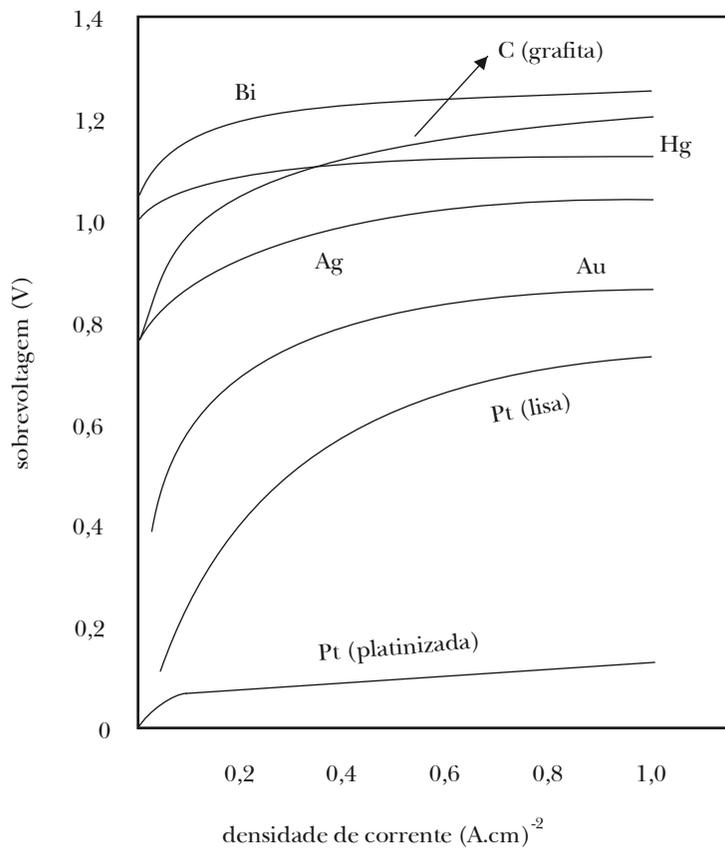
A sobrevoltagem do hidrogênio é uma função linear do logaritmo da densidade de corrente, segundo a equação proposta por Tafel (1908):

$$\eta = a + b \log i$$

O parâmetro angular  $b$  é aproximadamente igual a 0,12, a 25 °C, valor esse que se aproxima da quantidade

$$2 \times \frac{2,303RT}{F} = 0,118$$

que deve ter uma significação teórica. Quanto à constante  $a$ , ela depende, evidentemente, da natureza do metal.

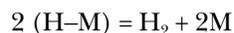
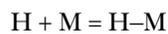
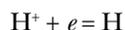


**Figura 16.3** – Sobrevoltagem do hidrogênio em diversos metais

TABELA 16.2 – SOBREVOLTAGEM DO HIDROGÊNIO EM METAIS (VOLTS)

| Cátodo           | Densidade da corrente (A.m <sup>-2</sup> ) |       |       |
|------------------|--|-------|-------|
|                  | 0  | 100   | 1000  |
| Pt (platinizada) | 0,005                                      | 0,035 | 0,055 |
| Au               | 0,02                                       | 0,56  | 0,77  |
| Fe               | 0,08                                       | 0,56  | 0,82  |
| Pt (lisa)        | 0,09                                       | —     | 0,39  |
| Ag               | 0,15                                       | 0,76  | 0,90  |
| Ni               | 0,21                                       | 0,65  | 0,89  |
| Cu               | 0,23                                       | 0,68  | 0,82  |
| Pb               | 0,64                                       | 1,09  | 1,20  |
| Zn               | 0,70                                       | 0,75  | 1,06  |
| Hg               | 0,78                                       | 1,10  | 1,18  |

Entre as diversas etapas do processo de conversão do íon H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> hidratado em gasoso no cátodo, uma pelo menos deve ser lenta. Os seguintes estágios podem ser considerados no processo de conversão do H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> hidratado em hidrogênio gasoso:



onde M é o metal do cátodo. A última etapa é, possivelmente, a mais lenta, mas não há acordo geral sobre isso.

## 16.10 – SOBREVOLTAGEM DO OXIGÊNIO

O desprendimento anódico de oxigênio é acompanhado de considerável sobrevoltagem. As medidas são dificultadas porque muitos metais sofrem dissolução anódica em potenciais inferiores ao de descarga dos íons OH<sup>-</sup>; além disso, há sempre a possibilidade de formação de uma película de óxido na superfície do ânodo falseando os resultados.

Como se vê pelo exame da Tabela 16.3, os valores mais elevados da sobrevoltagem do oxigênio se manifestam nos eletrodos de platina e de ouro, ao contrário do que acontece com o hidrogênio. A variação da sobrevoltagem com a densidade da corrente pode ser representada aqui também pela equação de Tafel, na qual *b* varia de 0,07 a 0,30. Em geral, a variação logarítmica é menos definida que no caso do hidrogênio.

TABELA 16.3 – SOBREVOLTAGEM DO OXIGÊNIO A 25 °C (VOLTS)

| Ânodo            | Densidade da corrente (A.m <sup>-2</sup> ) |      |      |      |      |       |       |
|------------------|--|------|------|------|------|-------|-------|
|                  | 10   | 100  | 500  | 1000 | 5000 | 10000 | 15000 |
| Pt (platinizada) | 0,40                                       | 0,52 | 0,61 | 0,64 | 0,71 | 0,77  | 0,79  |
| Pt (lisa)        | 0,72                                       | 0,85 | 1,16 | 1,28 | 1,43 | 1,49  | 1,38  |
| Au               | 0,67                                       | 0,96 | 1,06 | 1,24 | 1,53 | 1,63  | 1,68  |
| grafita          | 0,53                                       | 0,90 | —    | 1,09 | 1,19 | 1,24  | 1,28  |
| Cu               | 0,42                                       | 0,58 | 0,64 | 0,66 | 0,74 | 0,79  | 0,84  |
| Ag               | 0,58                                       | 0,73 | 0,91 | 0,98 | 1,08 | 1,13  | 1,14  |
| Ni               | 0,35                                       | 0,52 | 0,67 | 0,73 | 0,82 | 0,85  | 0,87  |

Um valor prático de sobrevoltagem é o que corresponde ao momento em que tem início o desprendimento visível de bolhas de gás nos eletrodos. Essa sobrevoltagem não tem significação teórica e se denomina *sobrevoltagem de bolha*. Alguns valores referentes à temperatura ambiente foram reunidos na Tabela 16.4.

TABELA 16.4 – SOBREVOLTAGEM DE BOLHA GASOSA (VOLTS)

| Eletrodo         | H <sub>2</sub> | O <sub>2</sub> |
|------------------|----------------|----------------|
| Pt (platinizada) | 0,00           | 0,25           |
| Fe               | 0,08           | 0,25           |
| Pt (lisa)        | 0,09           | 0,45           |
| Ni               | 0,21           | 0,06           |
| Cd               | 0,48           | 0,43           |
| Pb               | 0,64           | 0,31           |
| Zn               | 0,70           | —              |
| Hg               | 0,78           | —              |

## 16.11 – POLAROGRAFIA

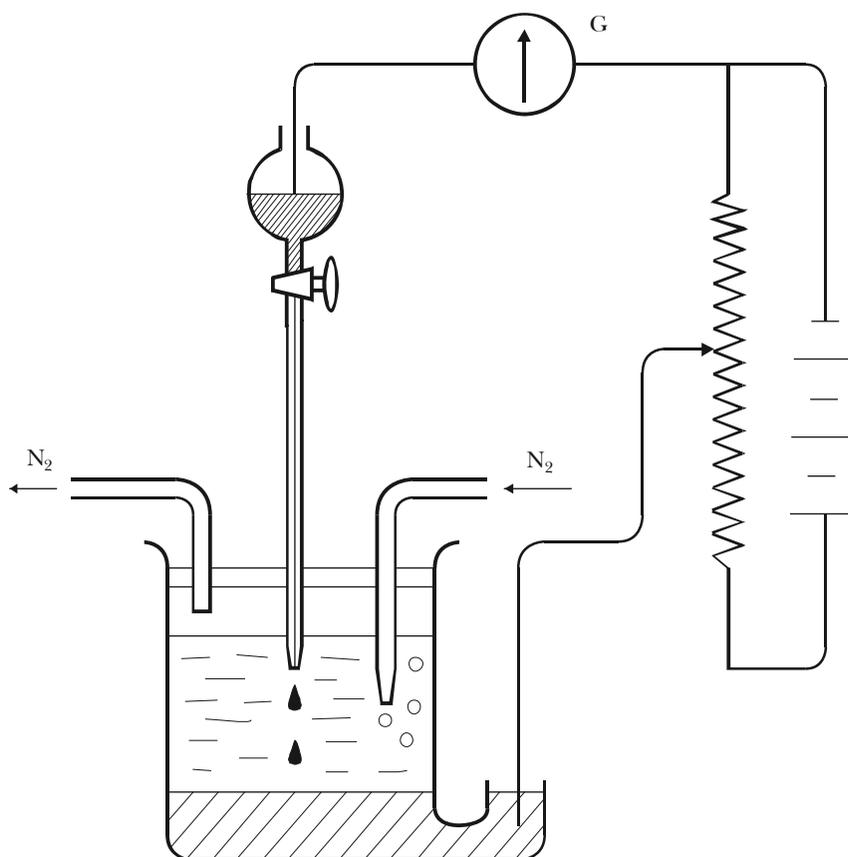
A eletrólise é utilizada em diversos métodos analíticos. A *eletrogravimetria* é um método de análise quantitativa em que o elemento a determinar é isolado mediante deposição eletrolítica sobre um eletrodo adequado e depois pesado. Na eletrogravimetria simples, a espécie a determinar, geralmente um cátion, deve ser o único componente presente na solução de redução mais fácil que o íon hidrogênio. A eletrogravimetria com potencial catódico controlado permite a deposição e a pesagem sucessiva de vários metais.

Na *coulombimetria* não se pesa a espécie a determinar, mas se mede, em vez disso, a quantidade de eletricidade necessária para reduzir, ou oxidar, eletroliticamente, a substância a determinar. Na coulombimetria de potencial de eletrodo controlado, esse é mantido constante até que a reação se complete e a quantidade total de eletricidade seja medida mediante um coulômetro intercalado em série, ou por integração da curva corrente-tempo. Uma segunda técnica, chamada titulação coulombimétrica, consiste em realizar a eletrólise sob corrente constante, até que um indicador

assinale o término da reação. A quantidade de eletricidade consumida é calculada em função da intensidade da corrente constante e do tempo decorrido na eletrólise.

A *polarografia* baseia-se na interpretação das curvas de corrente-voltagem obtidas mediante aplicação de uma diferença de potencial crescente entre um eletrodo de potencial constante e um microeletrodo polarizável. Cada íon presente, capaz de descarregar neste último, é identificado pelo valor característico do potencial em que se verifica uma rápida ascensão da corrente. Ao mesmo tempo, o valor deste acréscimo de corrente é proporcional à concentração do íon.

O polarógrafo consiste essencialmente numa célula eletrolítica que contém a solução problema, um eletrodo gotejante de mercúrio que atua geralmente como cátodo e um depósito de mercúrio que atua como ânodo. A célula é ligada a um circuito constituído de galvanômetro, bateria e reostato que permite aplicar tensões crescentes desde um valor nulo até o máximo permitido pela f.e.m. da bateria (Figura 16.4).

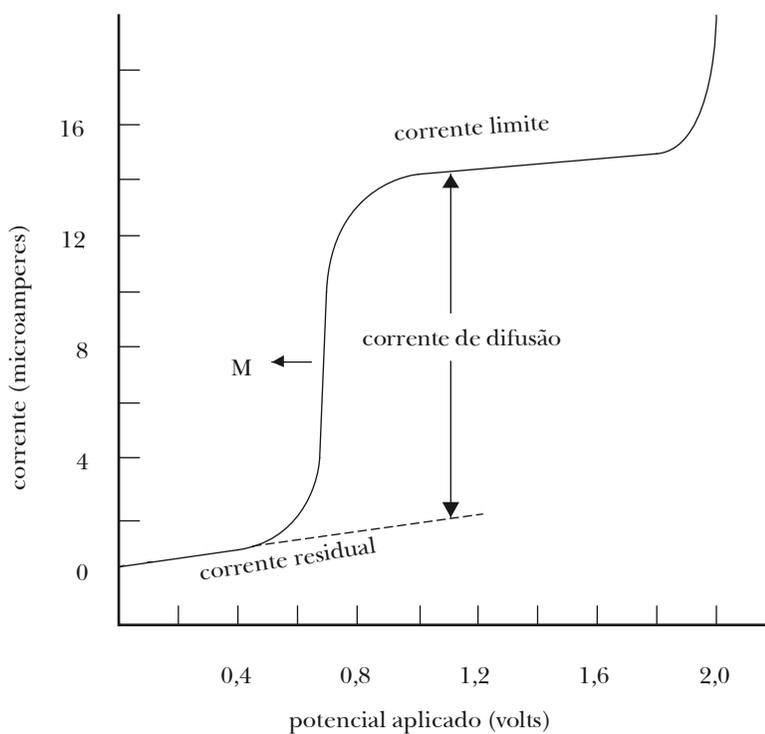


**Figura 16.4** – Polarógrafo

Como a corrente é muito fraca e a superfície do ânodo é considerável, pode-se admitir que este eletrodo não se polariza e que seu potencial permaneça constante, funcionando, assim, como eletrodo de referência. O microeletrodo de gota, ao contrário, é polarizável, o seu potencial determina a corrente da célula e funciona, assim, como eletrodo indicador.

Como o oxigênio dissolvido é facilmente redutível no eletrodo gotejante de mercúrio, interferindo nas curvas de corrente-voltagem das outras substâncias eletroativas, o nitrogênio é borbulhado continuamente na solução para afastar o oxigênio.

As curvas de corrente-voltagem (Figura 16.5) são chamadas polarogramas. Considere-se o polarograma obtido com uma solução  $10^{-3}$  mol.L<sup>-1</sup> em CdCl<sub>2</sub> em presença de um excesso de KCl que funciona como eletrólito suporte. Inicialmente, apenas uma corrente muito fraca, chamada corrente residual, percorre a célula. No momento em que se atinge o potencial de decomposição do CdCl<sub>2</sub>, tem início a descarga dos íons Cd<sup>2+</sup> no cátodo gotejante com formação de amálgama muito diluído, enquanto a descarga dos íons Cl<sup>-</sup> no ânodo forma calomelano:

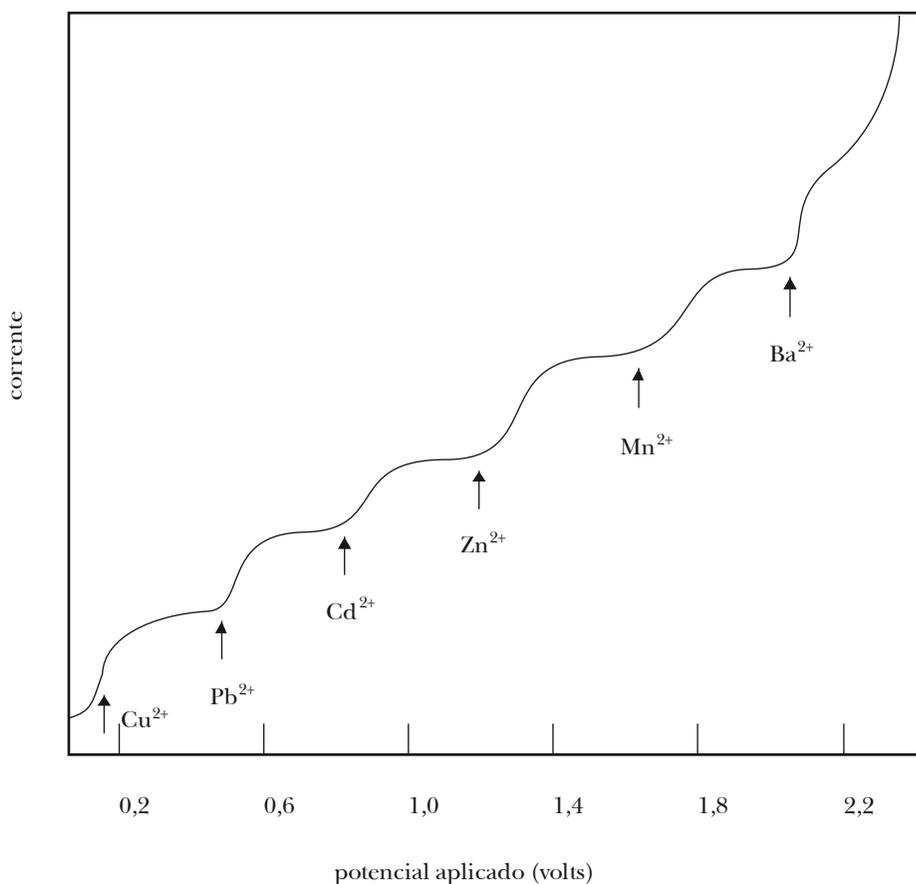


**Figura 16.5** – Polarograma de uma solução  $10^{-3}$  mol.L<sup>-1</sup> em Cd<sup>2+</sup> e 1 mol.L<sup>-1</sup> em KCl

Ultrapassada a voltagem de decomposição, a corrente aumenta rapidamente, mas se aproxima de um valor limite e torna-se, por fim, praticamente constante até o ponto em que alcança o potencial de descarga do íon K<sup>+</sup>. A curva em forma de S chama-se onda polarográfica e a diferença entre a corrente limite e a corrente residual chama-se corrente de difusão.

A limitação da corrente é ocasionada pela polarização de concentração do eletrodo gotejante. A descarga dos íons exaure a solução na interface e a reposição dos íons é feita por difusão e por migração eletrostática. Mas a contribuição desta última fica praticamente excluída, porque passa a ser exercida pelos íons indiferentes do eletrólito suporte que se encontram em grande abundância na solução. Nessas condições, a corrente limite menos a corrente residual passa a ser igual à corrente de difusão e essa é proporcional à concentração da espécie eletroativa. Esse fato constitui a base da análise polarográfica quantitativa.

Um ponto importante da curva polarográfica é o ponto de inflexão,  $M$ . O potencial correspondente é chamado potencial de meia-onda. Esse potencial é característico da espécie eletroativa responsável pela onda polarográfica. A característica dos potenciais de meia-onda sobre as curvas de corrente-voltagem é a base da análise polarográfica qualitativa.



**Figura 16.6** – Polarograma de uma solução contendo seis cátions a uma concentração  $10^{-4}$  mol.L<sup>-1</sup>

Um cátodo gotejante de mercúrio não possui apenas a vantagem da renovação constante da sua superfície. Devido à elevada sobrevoltagem na descarga do íon  $H^+$  sobre o mercúrio, muitos cátions, até mesmo o sódio, descarregam-se sem interferência do hidrogênio. Além disso, a formação de amálgama favorece a deposição metálica, como é o caso do sódio, por exemplo. A Figura 16.6 representa um polarograma obtido com uma solução que continha seis cátions, cada qual em concentração  $10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ .

#### 16.12 – PROBLEMAS PROPOSTOS

**16.1)** Uma solução contendo os íons  $Pb^{2+}$  e  $H^+$ , ambos com atividade unitária, é eletrolisada numa célula com cátodo de cádmio. Quais os produtos da eletrólise e qual a voltagem de decomposição se a sobrevoltagem do hidrogênio sobre cátodo de cádmio é de 0,48 V?

**16.2)** Qual o potencial mínimo necessário para eletrolisar uma solução aquosa de HCl de concentração igual a  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ ? Quais os produtos da eletrólise no ânodo e no cátodo?

**16.3)** Quais serão os produtos da eletrólise e qual a voltagem de decomposição de uma solução de HCl quando eletrolisada entre eletrodos de platina lisa? Considere as atividades dos íons como sendo iguais à unidade. A sobrevoltagem de decomposição do hidrogênio sobre platina lisa é de 0,09 V.

**16.4)** Quando uma solução contendo  $1 \text{ mol.L}^{-1}$  de sulfato de cobre e  $1 \text{ mol.L}^{-1}$  de nitrato de prata é eletrolisada entre eletrodos de platina, que metal será, inicialmente, depositado no cátodo e em que potencial isso irá ocorrer? A sobrevoltagem de decomposição do  $CuSO_4$  é igual a 0,98 V e a do  $AgNO_3$  é igual a 0,66 V.

**16.5)** Na eletrólise de uma solução contendo  $1 \text{ mol.L}^{-1}$  de  $CuSO_4$  e  $1 \text{ mol.L}^{-1}$  de  $CoCl_2$ , verifica-se que a deposição de cobre inicia quando o potencial catódico é igual a 0,34 V. Prosseguindo a deposição do cobre o potencial catódico varia e, ao atingir  $-0,28 \text{ V}$ , inicia a deposição do cobalto. Calcule a concentração aproximada de  $Cu^{2+}$  na solução quando inicia a deposição do cobalto.

#### RESPOSTAS

**16.1)** haverá deposição de Pb em potencial catódico de  $-0,126 \text{ V}$

**16.2)** 1,478 V;  $H_2$  e  $Cl_2$

**16.3)**  $H_2$  e  $Cl_2$

**16.4)** Ag em potencial catódico de 0,14 V

**16.5)**  $1,06 \times 10^{-21} \text{ mol.L}^{-1}$

# Bibliografia

## 1. FÍSICO-QUÍMICA (GERAL)

- ADAMSON, A. W. *A Textbook of Physical Chemistry*. Nova Iorque: Academic Press, 1973.
- ANDREWS, D. H. *Introductory Physical Chemistry*. Nova Iorque: McGraw-Hill, 1970.
- ATKINS, P. W. *Physical Chemistry*. 6. ed. Oxford: University Press, 1998.
- BARNARD, A. K. & MANSELL, A. L. *Fundamentals of Physical Chemistry*. Londres: McGraw-Hill, 1966.
- BARRANTE, J. R. *Physical Chemistry for the Life Sciences*. Englewood Cliffs: Prentice Hall, 1977.
- BARROW, G. M. *Physical Chemistry*. 3. ed. Nova Iorque: McGraw-Hill, 1973.
- BLINDER, S. M. *Advanced Physical Chemistry*. Londres: Macmillan, 1999.
- CASTELLAN, G. W. *Físico-Química*. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos Editora, 1975. 2v.
- CROCKFORD, H. B. & KNIGHT, S. B. *Fundamentals of Physical Chemistry*. 2. ed. Nova Iorque: J. Wiley, 1964.
- DANIELS, F. & ALBERTY, R. A. *Physical Chemistry*. 4. ed. Nova Iorque: J. Wiley, 1975.
- DARKEN, L. S. & GURY, R. W. *Physical Chemistry of Metals*. Nova Iorque: McGraw-Hill, 1953.
- EASTMAN, E. D. & ROLLEFSON, G. K. *Physical Chemistry*. Nova Iorque: J. Wiley, 1975.
- FINDLAY, A. *Introduction to Physical Chemistry*. Londres: Longmans Green, 1953.
- GLASSTONE, S. *Textbook of Physical Chemistry*. 2. ed. Nova Iorque: Van Nostrand, 1946.
- GLASSTONE, S. & LEWIS, D. *Elements of Physical Chemistry*. 2. ed. Londres: Macmillan, 1963.
- GOLDEN, S. *An Introduction to Theoretical Physical Chemistry*. Londres: Addison-Wesley, 1961.
- GUCKER, F. T. & SEIFERT, R. L. *Physical Chemistry*. Londres: English Universities Press, 1967.
- GUERASIMOV, Ya. et al. *Curso de química física*. Moscou: Editorial Mir, 1971. 2v.
- HAMILL, W. et al. *Principles of Physical Chemistry*. Englewood Cliffs: Prentice-Hall, 1968.
- HAMMET, L. P. *Introduction to the Study of Physical Chemistry*. Nova Iorque: McGraw-Hill, 1952.
- HARVEY, K. B. *Introduction to Physical Inorganic Chemistry*. Reading Mass.: Addison-Wesley, 1963.
- HINSHELWOOD, C. N. *The Structure of Physical Chemistry*. Oxford: Clarendon Press, 1951.
- HUTCHINSON, E. *Physical Chemistry*. Filadélfia & Londres: Saunders, 1962.
- KAUFMAN, E. D. *Advanced Concepts in Physical Chemistry*. Nova Iorque: McGraw-Hill, 1966.
- KIRÉEV, V. *Cours de Chimie Physique*. Moscou: Editorial Mir, 1968.

- LEVINE, I. N. *Physical Chemistry*. Nova Iorque: McGraw-Hill, 1978.
- MARON, S. H. & LANDO, J. B. *Fundamentals of Physical Chemistry*. Nova Iorque: Macmillan, 1974.
- McQUARRIE, D. A & SIMON, J. D. *Physical Chemistry: a Molecular Approach*. Sausalito, Califórnia: University Science Books, 1997.
- MEE, A. J. & SPEAKMAN, J. C. *Physical Chemistry*. 6. ed. Londres: Heinemann, 1965.
- METZ, C. R. *Theory and Problems of Physical Chemistry*. Nova Iorque: McGraw-Hill, 1976.
- MOELWIN-HUGHES, E. A. *Physical Chemistry*. 2. ed. Oxford, Pergamon Press, 1965.
- MOORE, W. J. *Físico-Química*. 4. ed. São Paulo: Edgard Blücher, 1976. 2v.
- PARTINGTON, J. R. *An Advanced Treatise on Physical Chemistry*. Londres: Longmans Green, 1949-54. 5v.
- ROSEMBAUM, E. J. *Physical Chemistry*. Nova Iorque: Appleton Century Crofts, 1970.
- SHEEHAN, W. F. *Physical Chemistry*. 2. ed., Boston: Allyn and Bacon, 1970.

## 2. EQUILÍBRIO ENTRE FASES

- ALPER, A. M. (Editor). *Theory, principles and techniques of phase diagrams*. Nova Iorque: Academic Press, 1970. Volume 1.
- BOWDEN, S. T. *The phase rule and phase reactions*. Londres: Macmillan, 1950.
- FERGUSON, F. D. & JONES, T. K. *The phase rule*. Londres: Butterworth, 1966.
- FINDLAY, A. et al. *The phase rule*. Nova Iorque: Dover, 1951.
- REISMAN, A. *Phase equilibria*. Nova Iorque: Academic Press, 1970.
- RICCI, J. E. *The phase rule and heterogeneous equilibrium*. Nova Iorque: Van Nostrand, 1951.
- TAMAS, F. *Phase equilibria spatial diagrams*. Londres: Butterworth, 1971.
- WETMORE, F. E. W. & LE ROY, D. J. *Principles of phase equilibria*. Nova Iorque: Dover, 1969.
- ZERNIKE, J. *Chemical phase theory*. Deventer: N. V. Uitgevers, 1955.

## 3. SOLUÇÕES

- BLACKBURN, T. R. *Equilibrium: a chemistry of solutions*. Nova Iorque: Holt, Rinehart, 1969.
- FALKENHAGEN, H. *Elektrolyte*. Leipiz: S. Hirzel, 1953.
- FLECK, G. M. *Equilibrios en disolución*. Madri: Alhambra, 1957.
- GURNEY, R. W. *Ions in solution*. Cambridge University Press, 1936.
- HARNED H. S. & OWEN, B. B. *The physical chemistry of electrolytic solutions*. 3. ed. Nova Iorque: Reinhold, 1958.
- HILDEBRAND, J. H. & SCOTT, R. L. *The solubility of non electrolytes*. 3. ed. Nova Iorque: Reinhold, 1950.

PORBAIX, M. J. N. *Thermodynamics of dilute aqueous solutions*. Londres: E. Arnold, 1949.  
ROBINSON, R. A. & STOKES, R. H. *Electrolyte solutions*. 2. ed. Londres, Butterworth, 1970.

#### 4. ELETROQUÍMICA

ANTROPOV, L. I. *Theoretical electrochemistry*. Moscou: Mir Publ., 1972.  
BATES, R. G. *Determination of pH: theory and practice*. 2. ed. Nova Iorque: J. Wiley, 1973.  
BOCKRIS, J. ÓM. et al. *A primer in electrochemical science*. Londres: Wykeham Press, 1972.  
BOCKRIS, J. ÓM & DRAZIC, D. M. *Electrochemical science*. Londres: Taylor & Francis, 1972.  
BOCKRIS, J. ÓM & SRINIVASAN, S. *Fuel cells: their electrochemistry*. Nova Iorque: McGraw-Hill, 1969.  
CLARK, W. M. *The determination of hydrogen ions*. Baltimore: Williams & Wilkins, 1925.  
CONWAY, B. E. *Electrode processes*. Nova Iorque: Ronald Press, 1965.  
DAVIES, C. W. *Electrochemistry*. Londres: Butterworth, 1967.  
DENARO, A. R. *Elementary electrochemistry*. 2. ed. Londres: Butterworth, 1971.  
DOLE, M. *Experimental and theoretical electrochemistry*. Nova Iorque: McGraw-Hill, 1935.  
GLASSTONE, S. *Introduction to electrochemistry*. Nova Iorque: Van Nostrand, 1942.  
KORTÜM, G. & BOCKRIS, J. ÓM. *Textbook of electrochemistry*. Nova Iorque: Elsevier, 1951.  
KORYTA, J. et al. *Electrochemistry*. Londres: Methuen, 1970.  
LATIMER, W. M. *Oxidation potentials*. Englewood Cliffs: Prentice-Hall, 1952.  
MacINNES, D. A. *The principles of electrochemistry*. Nova Iorque: Reinhold, 1939.  
MILAZZO, G. *Electrochemistry*. Londres: Elsevier, 1963.  
NEWMAN, J. *Electrochemical systems*. Englewood Cliffs: Prentice-Hall, 1973.  
POURBAIX, M. *Lectures on electrochemical corrosion*. Nova Iorque: Plenum Press, 1973.



### UNIDADES SI BÁSICAS

| Grandeza                  | Nome       | Símbolo |
|---------------------------|------------|---------|
| Comprimento               | metro      | m       |
| Massa                     | quilograma | kg      |
| Tempo                     | segundo    | s       |
| Corrente elétrica         | ampère     | A       |
| Temperatura termodinâmica | kelvin     | K       |
| Intensidade luminosa      | candela    | cd      |
| Quantidade de matéria     | mol        | mol     |

### UNIDADES SI DERIVADAS

| Grandeza                    | Nome    | Símbolo  | Exmpressão SI |
|-----------------------------|---------|----------|---------------|
| Frequência                  | hertz   | Hz       | $s^{-1}$      |
| Força                       | newton  | N        | $kg.m.s^{-2}$ |
| Pressão                     | pascal  | Pa       | $N.m^{-2}$    |
| Energia                     | joule   | J        | N.m           |
| Potência                    | watt    | W        | $J.s^{-1}$    |
| Quantidade de eletricidade  | coulomb | C        | A.s           |
| Potencial elétrico          | volt    | V        | $W.A^{-1}$    |
| Capacitância                | farad   | F        | $C.V^{-1}$    |
| Resistência                 | ohm     | $\Omega$ | $V.A^{-1}$    |
| Condutância                 | siemens | S        | $A.V^{-1}$    |
| Fluxo de indução magnética  | weber   | Wb       | V.s           |
| Indução magnética           | tesla   | T        | $W.m^{-2}$    |
| Indutância                  | henry   | H        | $Wb.A^{-1}$   |
| Fluxo luminoso              | lúmen   | lm       |               |
| Iluminamento ou aclaramento | lux     | lx       |               |

## UNIDADES NÃO SI UTILIZADAS

| Grandeza                   | Nome      | Símbolo | Equivalente SI                      |
|----------------------------|-----------|---------|-------------------------------------|
| Comprimento                | angstrôn  | Å       | $10^{-10}\text{m}$                  |
|                            | mícron    | $\mu$   | $10^{-6}\text{m}$                   |
| Volume                     | litro     | L ou l* | $10^{-3}\text{m}^3 = 1\text{dm}^3$  |
| Pressão                    | atmosfera | atm     | $101325\text{ N}\cdot\text{m}^{-2}$ |
|                            | bar       | bar     | $10^5\text{ N}\cdot\text{m}^{-2}$   |
| Quantidade de eletricidade | faraday   | F       | 96487 C                             |
| Energia                    | caloria   | cal     | 4,1840 J                            |

\* Os símbolos das unidades que não derivam de nomes próprios são expressos em caracteres romanos minúsculos. No caso especial do litro admite-se tanto o símbolo l (minúsculo) como L (maiúsculo). O último tem sido preferido para evitar confusão entre l (minúsculo) e o numeral 1.

## CONSTANTES FÍSICAS

|                                   |                |   |
|-----------------------------------|----------------|---|
| Massa atômica do $^{12}\text{C}$  |                | 12,0000 u.m.a.                                      |
| Unidade de massa atômica (u.m.a.) |                | $1,66043 \times 10^{-27}\text{kg}$                  |
| Constante de Avogadro             | $\bar{N}$      | $6,0225 \times 10^{23}\text{mol}^{-1}$              |
| Velocidade da luz no vácuo        | $c$            | $2,997925 \times 10^8\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$    |
| Constante de Planck               | $h$            | $6,6256 \times 10^{-23}\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$  |
| Constante de Boltzmann            | $k_B$          | $1,3806 \times 10^{-31}\text{kg}$                   |
| Massa do elétron em repouso       | $m_e$          | $9,1094 \times 10^{-31}\text{kg}$                   |
| Carga elementar                   | $e$            | $1,6021 \times 10^{-19}\text{C}$                    |
| Constante de Faraday              | $F = \bar{N}e$ | 96487 C   |
| Aceleração da gravidade (padrão)  | $g$            | $9,80665\text{ m}\cdot\text{s}^{-2}$                |
| Ponto do gelo                     |                | $0\text{ }^\circ\text{C} = 273,15\text{ K}$         |
| Ponto triplo da água              |                | $0,01\text{ }^\circ\text{C} = 273,16\text{ K}$      |
| Constante dos gases               | $R$            | $8,31441\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\text{mol}^{-1}$ |

PREFIXOS SI

| Fator      | Prefixo | Símbolo | Fator     | Prefixo | Símbolo |
|------------|---------|---------|-----------|---------|---------|
| $10^{-1}$  | deci    | d       | 10        | deca    | da      |
| $10^{-2}$  | centi   | c       | $10^2$    | hecto   | h       |
| $10^{-3}$  | mili    | m       | $10^3$    | quilo   | k       |
| $10^{-6}$  | micro   | $\mu$   | $10^6$    | mega    | M       |
| $10^{-9}$  | nano    | n       | $10^9$    | giga    | G       |
| $10^{-12}$ | pico    | P       | $10^{12}$ | tera    | T       |
| $10^{-15}$ | femto   | f       | $10^{15}$ | peta    | P       |
| $10^{-18}$ | atto    | a       | $10^{18}$ | exa     | E       |

ALFABETO GREGO

|         |          |            |         |           |           |         |          |                 |
|---------|----------|------------|---------|-----------|-----------|---------|----------|-----------------|
| alfa    | A        | $\alpha$   | iota    | I         | $\iota$   | ro      | P        | $\rho$          |
| beta    | B        | $\beta$    | capa    | K         | $\kappa$  | sigma   | $\Sigma$ | $\sigma$        |
| gama    | $\Gamma$ | $\gamma$   | lambda  | $\Lambda$ | $\lambda$ | tau     | T        | $\tau$          |
| delta   | $\Delta$ | $\delta$   | mu      | M         | $\mu$     | ípsilon | Y        | $\upsilon$      |
| épsilon | E        | $\epsilon$ | nu      | N         | $\nu$     | fi      | $\Phi$   | $\phi, \varphi$ |
| dzeta   | Z        | $\zeta$    | xi      | $\Xi$     | $\xi$     | chi     | X        | $\chi$          |
| eta     | H        | $\eta$     | ômicron | O         | $o$       | psi     | $\Psi$   | $\psi$          |
| teta    | $\Theta$ | $\theta$   | pi      | $\Pi$     | $\pi$     | ômega   | $\Omega$ | $\omega$        |



# Índice

## A

### Abaixamento

da pressão de vapor do solvente,  
do ponto de congelação do solvente,

### Ácidos e bases

conjugados,  
constante de ionização dos,  
indicadores,  
neutralização,  
pH e pOH,  
polipróticos,  
teoria de Arrhenius dos,  
teoria de Brønsted-Lowry dos,  
teoria de Lewis,

### Água

de condutividade,  
diagrama de fases da,  
produto iônico da,

### Ânodo

descarga de íons no,

### Arrhenius

teoria da dissociação eletrolítica,  
teoria de ácidos e bases de,

### Atividade

coeficiente de,  
iônica média,

## B

### Bunsen

coeficiente de absorção,

## C

### Célula de condutividade,

### Célula eletrolítica,

Célula(s) galvânica(s)  
de combustível

de concentração,  
de Daniell,  
de Weston,  
e grandezas de reação,  
força eletromotriz,  
químicas,  
Clapeyron  
equação de,  
Clapeyron-Clausius  
equação de,  
Coeficiente  
de absorção,  
de atividade de solutos,  
de atividade iônica média,  
de determinação experimental,  
de distribuição,  
médio de atividade iônica  
osmótico,  
Condutividade eletrolítica,  
específica,  
iônica,  
aplicação da,  
molar,  
teoria da,  
Constante  
crioscópica,  
de distribuição,  
de Faraday,  
de hidrólise,  
ebulioscópica,  
Coulômetro(s),  
Criometria,

## D

Debye-Hückel  
Lei Limite de,  
teoria de,  
Deliquescência,  
Descarga dos íons,  
no ânodo,  
no cátodo,  
Deslocamento dos pontos fixos do solvente  
Destilação  
a vapor,  
de líquidos imiscíveis,  
de líquidos miscíveis,  
de líquidos parcialmente miscíveis,

fracionada,  
isobárica,  
isotérmica,  
Dissociação eletrolítica  
teoria da,

## E

Ebulição,  
Ebuliometria,  
Eflorescência,  
Eletrodo(s)  
    classificação dos,  
    de calomelano,  
    de hidrogênio,  
    de prata — cloreto de prata,  
    padrões,  
    potencial de,  
    na escala de hidrogênio,  
Eletrólise  
    e migração iônica,  
    e número de transporte,  
    e polarização,  
    leis da,  
    mecanismo da,  
Eletrólitos  
    anfipróticos,  
    fortes e fracos,  
    iônicos e moleculares,  
Enantiotropia,  
Energia de Gibbs  
    de mistura,  
    de reação e f.e.m.,  
Entalpia  
    de fusão,  
    de mistura,  
    de reação e f.e.m.,  
    de sublimação,  
    de transição,  
    de vaporização,  
Entropia  
    de fusão,  
    de mistura,  
    de reação e f.e.m.,  
    de vaporização,  
Equação  
    de Clapeyron,  
    de Clapeyron-Clausius,

de Debye-Hückel,  
de Margules,  
de Morse,  
de Nernst,  
de Onsager,  
de van't Hoff,

#### Equilíbrios

em sistemas ternários,  
líquido-gás com o gás,  
líquido-sólido em sistemas binários,  
    miscibilidade no sólido,  
    miscibilidade parcial no sólido,  
    miscibilidade total no sólido,  
líquido-vapor,  
líquido-vapor, sistemas binários,  
    miscibilidade,  
    miscibilidade parcial,  
    miscibilidade total,  
sólido-gás,  
sólido-líquido,  
sólido-vapor,

#### Equilíbrios iônicos,

    ácido-base,  
    de solubilidade,  
    redox,

#### Eutético,

Extração por solvente,

## F

#### Faraday

    constante de,  
    leis da eletrólise,

#### Fases

    equilíbrio entre,  
    regra das,

#### Fator de van't Hoff,

#### Força eletromotriz

    de células galvânicas,  
    e afinidade química,  
    e coeficiente de atividade iônica,  
    e constante de equilíbrio,  
    e constante de ionização,  
    e determinação do pH,  
    e equação de Nernst,  
    e grandezas de reação,  
    e potencial de junção líquida,  
    e potencial de eletrodo,

e produto de solubilidade,  
e produto iônico da água,  
e titulação potenciométrica,  
medida da,  
sinal da,  
Força iônica,  
Fração molar  
e molalidade,  
e molaridade,  
Fugacidade e pressão osmótica,  
Fusão  
entalpia de,  
entropia de,  
temperatura de,

## G

Grandezas  
de excesso,  
de mistura,

## H

Henry  
Lei de,  
Hidrólise  
constante de,  
e neutralização,  
e tampões,  
Hittorf  
número de transporte,

## I

Íons  
anfóteros,  
descarga dos,  
gênese dos,

## K

Kohlrausch

Lei de,  
Konowaloff  
regra de,

## L

Lei  
da Diluição de Ostwald,  
da Distribuição,  
de Debye-Hückel,  
de Faraday,  
de Henry,  
de Kohlrausch,  
de Raoult,

## M

Massa molar de solutos,  
Migração iônica,  
Misturas azeotrópicas,  
Mobilidade iônica e número de transporte,  
Monotropia,

## N

Nernst  
equação de,  
Número de transporte,

## O

Ohm  
Lei de,  
Onsager  
equação de,  
Osmose,

## P

Peritético,  
pH,

cálculo do,  
de soluções-tampão,  
definição de,  
determinação do,  
    com indicadores,  
    potenciometricamente,  
e hidrólise de sais,  
Polarografia,  
Polimorfia,  
Ponto  
    de ebulição,  
    de fusão,  
    de solidificação,  
    de transição,  
    eutético,  
    peritético,  
    triplo,  
Potencial de descarga iônica,  
Potencial de eletrodo  
    de oxidação,  
    de redução,  
    e atividades iônicas,  
    e determinação do pH,  
    e titulação potenciométrica,  
    na escala de hidrogênio,  
Potencial químico de um componente  
    em solução líquida ideal,  
    em solução líquida real,  
    em solução líquida diluída,  
    em solução eletrolítica,  
Potencial químico e f.e.m.,  
Pressão de vapor de misturas líquidas binárias,  
Pressão de vapor de um líquido  
    determinação da,  
    e pressão total,  
    e temperatura,  
Pressão de vapor de um sólido,  
Pressão osmótica  
    e massa molar do soluto,  
    equação de van't Hoff,  
    medida da,  
    teorias da,  
    termodinâmica da,  
Produto de solubilidade,  
Produto iônico da água,  
Propriedades coligativas  
    das soluções eletrolíticas,  
    das soluções não-eletrolíticas,

## R

Raoult

Lei de,

Reações iônicas

constante de equilíbrio das,  
grandezas das,

Resistência elétrica,

medida da,

## S

Sistema

acetona-clorofórmio,  
acetona-sulfeto de carbono,  
água-álcool,  
água-anilina,  
água-cloreto férrico,  
água-iodeto de potássio,  
água-nicotina,  
água-sulfeto de cobre,  
água-sulfeto de sódio,  
água-sulfeto de carbono,  
antimônio-chumbo,  
benzeno-tolueno,  
bismuto-estanho-chumbo,  
condensado,  
eutético,  
ferro-carbono,

Solubilidade

de gases em líquidos,  
de sólidos em líquidos,

Soluções líquidas

composição,  
conjugadas,  
de gases,  
definição,  
diluídas,  
eletrolíticas,  
propriedades coligativas,  
ideais,  
equilíbrio com o sólido,  
equilíbrio com o vapor,  
não-eletrolíticas,  
propriedades coligativas,  
reais,  
equilíbrio com o vapor,  
-tampão,

Soluções sólidas,  
conjugadas,  
Sublimação,

## T

Temperatura  
de ebulição,  
dos sistemas binários,  
e pressão externa,  
e temperatura crítica,  
elevação da,  
de fusão,  
abaixamento da,  
e pressão externa,  
de transição,  
e pressão externa,

Teoria  
da condutividade eletrolítica,  
de Arrhenius,  
insuficiência da,  
de Debye-Hückel,

Titulação  
condutimétrica,  
potenciométrica,

Trouton  
regra de,

## V

van't Hoff  
equação de,  
fator de,

Vaporização,  
energia de Gibbs de,  
entalpia de,  
entropia de,

Voltagem de decomposição,  
e sobrevoltagem,

Volume de mistura,

## W

Wheatstone  
ponte de,



# Série Graduação

**Físico-química:** um estudo dirigido sobre equilíbrio entre fases, soluções e eletroquímica

*Yeda Pinheiro Dick e Roberto Fernando de Souza*

**Físico-química I:** termodinâmica química e equilíbrio químico

*Luiz Pilla*

**Histologia:** texto, atlas e roteiro de aulas práticas

*Tatiana Montanari*

**Introdução à bioquímica clínica veterinária (3. ed. revisada e ampliada)**

*Félix H. Díaz González e Sérgio Ceroni da Silva*

**Métodos numéricos**

*Alejandro Borche*

**Ciências Humanas:** pesquisa e método

*Celi Regina Jardim Pinto e Cesar A. Barcellos Guazzelli (Org.)*

**Pesquisa quantitativa nas Ciências Sociais**

*Marcello Baquero*

**Físico-química II:** equilíbrio entre fases, soluções líquidas e eletroquímica  
**(2. ed. rev. e atual.)**

*Luiz Pilla*

**Introdução à cefalometria radiográfica (4. ed. revisada e ampliada)**

*Cléber Bidegain Pereira, Carlos Alberto Mundstock e Telmo Bandeira Berthold (Org.)*

**Pré-Cálculo (3. ed.)**

*Claus Ivo Doering, Liana Beatriz Costi Nacul e Luisa Rodríguez Doering (Org.)*

**Gestão ambiental em bibliotecas:** aspectos interdisciplinares sobre ergonomia, segurança, condicionantes ambientais e estética nos espaços de informação

**(2. ed. revista e ampliada)**

*Jussara Pereira Santos (Org.)*

**Planejamento em saúde coletiva:** teoria e prática para estudantes e profissionais da saúde

*Deison Alencar Lucietto, Sonia Maria Blauth de Slavutzky e Vania Maria Aita de Lemos*

**Química geral experimental**

*Mara Bertrand Campos de Araujo e Suzana Trindade Amaral*

**Tópicos educacionais I**

*Maria Bernadette Castro Rodrigues e Maria Isabel Habstock Dalla Zen (Org.)*

**Tópicos de Físico-química**

*José Schifino*

**Transtornos metabólicos nos animais domésticos (2. ed.)**

*Félix H. Díaz González, Márcio Nunes Corrêa e Sérgio Ceroni da Silva*

**As melhores práticas em Biblioteconomia no Rio Grande do Sul**

*Jussara Pereira Santos (Org.)*



Nebraska, 10  
Off set 75 g/m<sup>2</sup>  
Gráfica UFRGS

O equilíbrio entre fases é tratado, de forma sistemática, sob o ponto de vista termodinâmico. Exemplos e aplicações práticas dos diferentes tipos de equilíbrio são apresentados de forma didática e objetiva. O tratamento termodinâmico das soluções líquidas é utilizado para o estudo das propriedades coligativas e os fundamentos da Teoria de Debye-Hückel são estabelecidos. Eletrólise, condutividade eletrolítica, equilíbrios iônicos, células galvânicas e descarga dos íons são tratados sob o título de eletroquímica. Exemplos resolvidos acompanham o texto e problemas com respostas são encontrados ao final de cada capítulo.