

Aula 10

EXERCÍCIOS DE REVISÃO

META

Demonstrar a resolução de alguns exercícios sobre os temas da segunda metade do curso; equilíbrio químico e eletroquímico e termodinâmica de superfícies.

OBJETIVOS

Ao final desta aula, o aluno deverá:
compreender e fixar os conceitos sobre os temas estudados.

PRÉ-REQUISITOS

Aulas anteriores que apresentam os conceitos básicos de equilíbrio e de superfícies.
- conhecimentos básicos do cálculo diferencial e integral.

Kleber Bergamaski

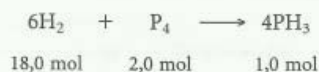
INTRODUÇÃO

Na química é constantemente enfatizado que teoria e prática caminham juntas. Após estudar a teoria, você deve resolver exercícios sobre o tema estudado. Assim, você perceberá o quanto entendeu/aprendeu do assunto. Se estiver com muitas dificuldades na resolução dos exercícios, você deve voltar ao texto e estudar a teoria novamente, para então retornar à lista de exercícios, repetindo esse ciclo quantas vezes forem necessárias. Lembre-se, um assunto considerado difícil vai se tornando menos difícil quanto mais o estudar!

EQUILÍBRIO QUÍMICO

Exemplo 6.1

A seguinte reação é preparada com as quantidades iniciais de cada substância relacionadas abaixo:



Em cada uma das seguintes situações, mostre que não importa qual espécie é usada para determinar ξ , o valor de ξ é sempre o mesmo.

- Todo o P_4 reage para formar produtos.
- Todo o PH_3 reage para formar reagentes.

Solução

a. Se 2,0 mol de P_4 reage, não restará P_4 , então $n_{\text{P}_4} = 0,0$ mol. Do H_2 , 12,0 mol terão reagido, sobrando 6,0 mol ($n_{\text{H}_2} = 6,0$). Isso produz 8,0 mol de PH_3 , que somado ao 1,0 mol existente no início, dará $n_{\text{PH}_3} = 9,0$ mol. Usando a definição de ξ e os valores apropriados a cada espécie química:

$$\xi = \frac{6,0 \text{ mol} - 18,0 \text{ mol}}{-6} = 2,0 \text{ mol} \quad \text{usando } \text{H}_2$$

$$\xi = \frac{0,0 \text{ mol} - 2,0 \text{ mol}}{-1} = 2,0 \text{ mol} \quad \text{usando } \text{P}_4$$

$$\xi = \frac{9,0 \text{ mol} - 1,0 \text{ mol}}{+4} = 2,0 \text{ mol} \quad \text{usando } \text{PH}_3$$

Note que usamos valores positivos e negativos para ν_i , conforme adequado, e que a extensão ξ tem unidades de mol.

b. Se todo o PH_3 reage, n_{PH_3} será zero, e H_2 e P_4 ganharão 1,5 mol e 0,25 mol, respectivamente. Portanto,

$$\xi = \frac{19,5 \text{ mol} - 18,0 \text{ mol}}{-6} = -0,25 \text{ mol} \quad \text{usando } \text{H}_2$$

$$\xi = \frac{2,25 \text{ mol} - 2,0 \text{ mol}}{-1} = -0,25 \text{ mol} \quad \text{usando } \text{P}_4$$

$$\xi = \frac{0,0 \text{ mol} - 1,0 \text{ mol}}{+4} = -0,25 \text{ mol} \quad \text{usando } \text{PH}_3$$

Esses exemplos devem convencê-lo de que ξ tem sempre o mesmo valor, independente de qual reagente ou produto você escolhe para o cálculo. O detalhe é que o sinal da grandeza muda, sendo positivo para a reação direta (a convenção é da esquerda para a direita) e negativo para a reação inversa.

Exemplo 6.2

Para a reação na fase gasosa



a constante de equilíbrio é 4,00 a 120 °C.

- a. Se você começar com 1,00 bar de acetato de etila e água em um recipiente de 10,0 L, qual será a tensão da reação no equilíbrio?
 b. Qual é $\Delta_{\text{reação}}G$ no equilíbrio? Explique.
 c. Qual é $\Delta_{\text{reação}}G^\circ$ no equilíbrio? Explique.

Solução

a. A tabela a seguir mostra as quantidades iniciais e de equilíbrio das substâncias envolvidas no equilíbrio:

Pressão (bar)	$\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$	+	H_2O	\rightleftharpoons	CH_3COOH	+	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$
Inicial	1,00		1,00		0		0
Equilíbrio	$1,00 - x$		$1,00 - x$		$+x$		$+x$

Construímos a expressão para a constante de equilíbrio a partir da reação química, e substituímos nela os valores da última linha da tabela. Obtemos

$$K = \frac{(p_{\text{CH}_3\text{COOH}}/p^\circ)(p_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}/p^\circ)}{(p_{\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5}/p^\circ)(p_{\text{H}_2\text{O}}/p^\circ)} = 4,00$$

$$4,00 = \frac{(+x)(+x)}{(1,00 - x)(1,00 - x)} = \frac{x^2}{(1,00 - x)^2}$$

Esta expressão pode ser expandida e resolvida algebricamente usando a fórmula quadrática. Ao fazermos isto, obtemos duas respostas numéricas para x , que são:

$$x = 0,667 \text{ bar} \quad \text{ou} \quad x = 2,00 \text{ bar}$$

Examinamos cada uma destas raízes, tendo em mente a realidade da situação. Se começamos com apenas 1,00 bar do reagente, não podemos perder 2,00 bar. Portanto, rejeitamos $x = 2,00$ bar por não ser uma resposta fisicamente real. Assim, em termos de quantidades finais de reagentes e produtos, usamos $x = 0,667$ bar como sendo a variação x na quantidade para obter as quantidades de equilíbrio:

$$p_{\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5} = 0,333 \text{ bar} \qquad p_{\text{H}_2\text{O}} = 0,333 \text{ bar}$$

$$p_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 0,667 \qquad p_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} = 0,667 \text{ bar}$$

A extensão da reação no equilíbrio pode ser calculada usando qualquer uma das espécies na reação depois de converter as quantidades em mols. Usando H_2O e a lei dos gases ideais:

$$n_{\text{H}_2\text{O},\text{inicial}} = 0,306 \text{ mol} \qquad n_{\text{H}_2\text{O},\text{equilíbrio}} = 0,102 \text{ mol}$$

$$\xi = \frac{0,102 \text{ mol} - 0,306 \text{ mol}}{-1}$$

$$\xi = 0,204 \text{ mol}$$

Você deve ser capaz de verificar o valor de ξ usando qualquer uma das outras três substâncias da reação.

b. Em equilíbrio, $\Delta_{\text{reação}} G$ é igual a zero. Por quê? Porque esse é um modo de definir equilíbrio: a mudança instantânea na energia livre de Gibbs é zero quando a reação está no equilíbrio. Isto é o que significa a igualdade na equação 4.9.

c. Por outro lado, $\Delta_{\text{reação}} G^\circ$ não é zero. $\Delta_{\text{reação}} G^\circ$ (note o sinal $^\circ$) é a diferença na energia livre de Gibbs quando os reagentes e os produtos estão em seu estado padrão de pressão e concentração. $\Delta_{\text{reação}} G^\circ$ está relacionado ao valor da constante de equilíbrio pela Equação 5.10:

$$\Delta_{\text{reação}} G^\circ = -RT \ln K$$

Considerando a temperatura de 120 °C (393 K) e o valor da constante de equilíbrio de 4,00, podemos substituir:

$$\Delta_{\text{reação}} G^\circ = -\left(8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}}\right)(393 \text{ K})(\ln 4,00)$$

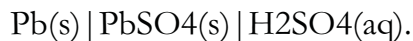
Calculando:

$$\Delta_{\text{reação}} G^\circ = -4530 \text{ J/mol}$$

EQUILÍBRIO ELETROQUÍMICO

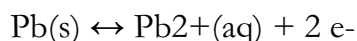
Exemplo 7.1

Escreva a equação para a reação de eletrodo (oxidação) que ocorre no eletrodo:

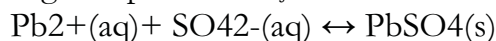


SOLUÇÃO:

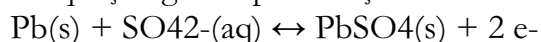
Podemos imaginar a reação ocorrendo em duas etapas. A primeira etapa é



Seguido pela formação do sal insolúvel $\text{PbSO}_4(\text{s})$

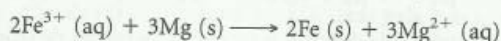


A equação global para reação do eletrodo é



Exemplo 7.2

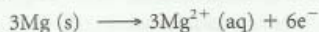
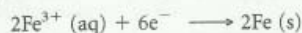
a. Qual é o número de elétrons transferidos durante a seguinte reação redox?



b. Se a variação padrão da energia livre de Gibbs, da reação molar na parte a, é -1354 kJ , qual é a diferença entre o potencial elétrico da reação de redução e o potencial elétrico da reação de oxidação?

Solução

a. A maneira mais fácil de determinar o número de elétrons transferidos é separar os processos individuais de oxidação e redução. Isso é feito com facilidade:



As duas reações mostram que 6 elétrons são transferidos no decorrer da reação redox balanceada. Em unidades molares, seriam 6 mols de elétrons transferidos.

b. Usando a Equação 8.21, depois de converter as unidades $\Delta_{\text{reação}}G^{\circ}$ para joules:

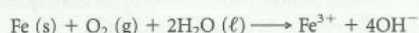
$$-1.354.000 \text{ J} = -(6 \text{ mol e}^{-})(96.485 \frac{\text{C}}{\text{mol e}^{-}}) \cdot E^{\circ}$$

$$E^{\circ} = 2,339 \text{ V}$$

Observe a conversão de unidades final, $1 \text{ V} = 1 \text{ J/C}$.

Exemplo 7.3

a. Qual o E° para a seguinte reação, desbalanceada?



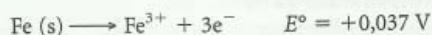
[Os produtos finais são $\text{FeO}(\text{OH})$ e H_2O , formados por uma reação não-redox entre Fe^{3+} e OH^{-} . O $\text{FeO}(\text{OH})$ hidratado é o que conhecemos como ferrugem.]

b. Balanceie a equação.

c. Quais são as condições do processo anterior?

Solução

a. Com a ajuda da Tabela 8.2, descobrimos que a reação anterior pode ser dividida nas duas meias-reações

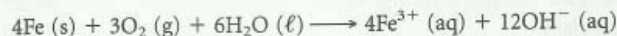


Não temos de balancear a reação ainda, uma vez que podemos determinar o valor completo de E° combinando os dois valores de E° acima. Obtemos

$$E^{\circ} = +0,438 \text{ V}$$

A reação é espontânea e, na realidade, representa uma equação resumida para a corrosão do ferro.

b. Elétrons devem se cancelar em uma reação eletroquímica balanceada (isto é, redox). Uma vez que a meia-reação de oxidação envolve três elétrons, e a meia-reação de redução, quatro, o menor múltiplo comum é 12, e obtemos



como sendo a reação química balanceada.

c. Devido ao sobrescrito $^{\circ}$ no E , devemos assumir que as seguintes condições se aplicam à reação: 25°C , fugacidade igual a 1 para o O_2 e uma atividade igual 1 para o $\text{Fe}(\text{s})$, $\text{H}_2\text{O}(\ell)$, $\text{Fe}^{3+}(\text{aq})$ e $\text{OH}^{-}(\text{aq})$. [Novamente, estas condições são aproximadas para a pressão de 1 bar (ou atm) para os gases reagentes e para a concentração de 1 M para os íons aquosos, dissolvidos.]

FÍSICO-QUÍMICA DE SUPERFÍCIES**Exemplo 8.1**

Quanto trabalho é necessário para aumentar a área superficial de um recipiente de água de $200,0 \text{ cm}^2$ para $300,0 \text{ cm}^2$? Esse trabalho pode ser realizado sobre a água quando, por exemplo, um recipiente de plástico se

deforma e expõe uma área superficial maior. A tensão superficial da água é $72,75 \text{ erg/cm}^2$, a 20°C .

Solução

Usando a expressão integrada (eq. 8.5), estimamos que a variação na área, ΔA , é $(300,0 - 200,0) \text{ cm}^2$ ou $100,0 \text{ cm}^2$.

$$w = \gamma \Delta A = \left(72,75 \frac{\text{erg}}{\text{cm}^2}\right) \cdot 100,0 \text{ cm}^2 = 7275 \text{ erg}$$

Como 1 erg é igual 1×10^{-7} joules, este trabalho é igual a $0,0007275 \text{ J}$ (ou $7,275 \times 10^{-4} \text{ J}$). Em termos absolutos, isto não representa muito trabalho, mas, tem um efeito sobre as propriedades mecânicas do líquido.

Exemplo 8.2

Qual é a variação na pressão através da superfície de uma gotícula de água que tem um raio de $0,100 \text{ mm}$? E se a gotícula tivesse um raio de $0,001 \text{ mm}$ (isto é, $1 \mu\text{m}$)? A tensão superficial da água é $72,75 \text{ erg/cm}^2$.

Solução

Matematicamente, este exemplo é simples do ponto de vista numérico, mas precisamos estar atentos às unidades. Usando a Equação 22.14:

$$\Delta p = \frac{2\gamma}{r} = \frac{2\left(72,75 \frac{\text{erg}}{\text{cm}^2}\right)}{0,100 \text{ mm}}$$

Precisamos revisar as unidades de maneira que elas sejam consistentes e resultem em unidades de pressão. Primeiro, converta a unidade mm para centímetros, no denominador:

$$\Delta p = \frac{2\left(72,75 \frac{\text{erg}}{\text{cm}^2}\right)}{0,100 \text{ mm}} \cdot \frac{10 \text{ mm}}{1 \text{ cm}} = 1,455 \times 10^4 \frac{\text{erg}}{\text{cm}^3}$$

Observe como a fração complexa envolvendo as unidades se torna uma equação mais simples. Sabemos que 1 erg/cm é uma unidade de força, igual a 1 dina. (Um erg é uma unidade de energia.) Substituímos:

$$\Delta p = 1,455 \times 10^4 \frac{\text{din}}{\text{cm}^2}$$

Força por unidade de área (isto é, din/cm^2) é definida como pressão, mas que unidade de pressão? Partindo das unidades dina e centímetro, podemos demonstrar que 1 din/cm^2 é um milionésimo de um bar, que é a unidade do SI padrão para a pressão. Convertendo:

$$\Delta p = 1,455 \times 10^4 \frac{\text{din}}{\text{cm}^2} \cdot \frac{1 \times 10^{-6} \text{ bar}}{1 \frac{\text{din}}{\text{cm}^2}}$$

$$\Delta p = 0,01455 \text{ bar}$$

Parece que a diferença de pressão não é muito grande, menos do que 2% de uma atmosfera. Mas lembre que essa diferença é para uma gota com apenas $0,100 \text{ mm}$ – um décimo de milímetro – de raio! Essa diferença de pressão é substancial para uma gotícula tão pequena. Usando um raio de $0,001 \text{ mm}$ e repetindo as substituições e as conversões, podemos mostrar que

$$\Delta p = 1,455 \text{ bar}$$

Esta diferença de pressão é maior do que a pressão atmosférica!

Exemplo 8.3

Os dados da tabela seguinte são os da adsorção do CO sobre carvão a 273 K. Verifique se eles se ajustam à isoterma da Langmuir e obtenha a constante K e o volume de gás correspondente ao recobrimento completo. Em casa caso, o volume V foi corrigido para a pressão de 1,00 atm.

p/kPa	13,3	26,7	40,0	53,3	66,7	80,0	93,3
V/cm ³	10,2	18,6	25,5	31,5	36,9	41,6	46,1

Estratégia Pela eq. 8.9:

$$\frac{1}{\theta} = \frac{1 + Kp}{Kp} = \frac{1}{Kp} + 1$$

Então, substituindo $\theta = V/V_{\infty}$, V_{∞} onde é o volume ao recobrimento completo (medido a 273 K e 1,00 atm):

$$\frac{V_{\infty}}{V} = \frac{1}{Kp} + 1$$

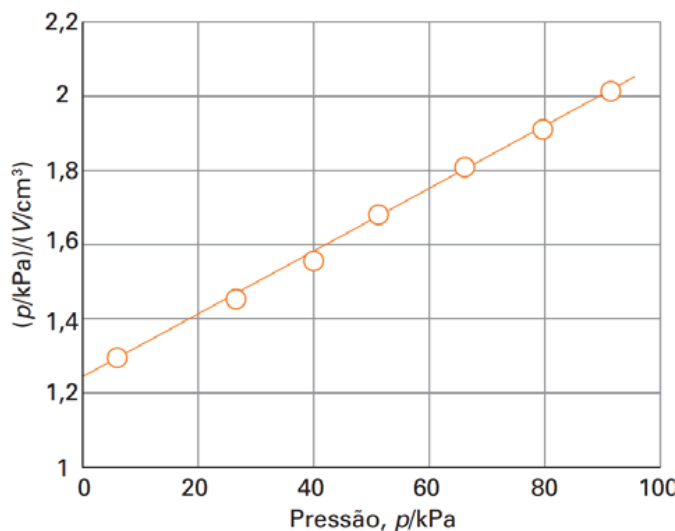
A divisão de ambos os lados por C e a multiplicação por p permitem obter

$$\frac{p}{V} = \frac{1}{KV_{\infty}} + \frac{1}{V_{\infty}} \times p$$

Logo, o gráfico de p/V contra p deve dar uma reta de coeficiente angular (inclinação) $1/V_{\infty}$ e coeficiente linear (interseção) $1/KV_{\infty}$.

Solução Os dados para o gráfico são os seguintes:

p/kPa	13,3	26,7	40,0	53,3	66,7	80,0	93,3
(p/kPa)/V/cm ³	1,30	1,44	1,57	1,69	1,81	1,92	2,02



Conforme ilustrado aqui, a isoterma de Langmuir prediz uma reta que deve ser obtida quando se representa p/V contra p . O ajuste (pelos mínimos quadrados) dá $9,00 \times 10^{-3}$ para o coeficiente angular, de modo que $V^\infty = 111 \text{ cm}^3$. A interseção em $p = 0$ é $1,20$; assim:

$$K = \frac{1}{(111 \text{ cm}^2) \times (1,20 \text{ kPa cm}^3)} = 7,51 \times 10^{-3} \text{ kPa}^{-1}$$

Processos em eletrodos

Exemplo 9.1

Interpretação do gráfico de Tafel

Os dados da tabela vista a seguir se referem à corrente anódica em um eletrodo de platina, com $2,0 \text{ cm}^2$ de área, em contato com uma solução aquosa de íons Fe^{3+} e Fe^{2+} , a 298 K . Calcule a densidade de corrente de troca e o coeficiente de transferência do processo no eletrodo.

η/mV	50	100	150	200	250
j/mA	8,8	25,0	58,0	131	298

Estratégia O processo anódico é a oxidação $\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) \rightarrow \text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + e^-$. Para analisar os dados, montamos um gráfico de Tafel (de $\ln j$ contra η) usando a forma anódica (Eq. 18.23a). A interseção em $\eta = 0$ é $\ln j_0$ e o coeficiente angular é $(1 - \alpha)f$.

Solução Monta-se a seguinte tabela:

η/mV	50	100	150	200	250
$j/(\text{mA cm}^{-2})$	4,4	12,5	29,0	65,5	149
$\ln(j/(\text{mA cm}^{-2}))$	1,48	2,53	3,37	4,18	5,00

Os pontos são lançados na Fig. 18.30. A região de sobre-tensão elevada proporciona uma reta cuja interseção é $0,88$ e coeficiente angular $0,0165$. Do primeiro valor, segue que $\ln(j_0/\text{mA cm}^{-2}) = 0,88$, de modo que $j_0 = 2,4 \text{ mA cm}^{-2}$. Do outro valor, vem que

$$(1 - \alpha) \frac{F}{RT} = 0,0165 \text{ m V}^{-1}$$

Assim, $\alpha = 0,58$. Observe que o gráfico de Tafel não é linear quando $\eta < 100 \text{ mV}$; nessa região, $\alpha f \eta = 2,3$ e a aproximação $\alpha f \eta \gg 1$ não é válida.

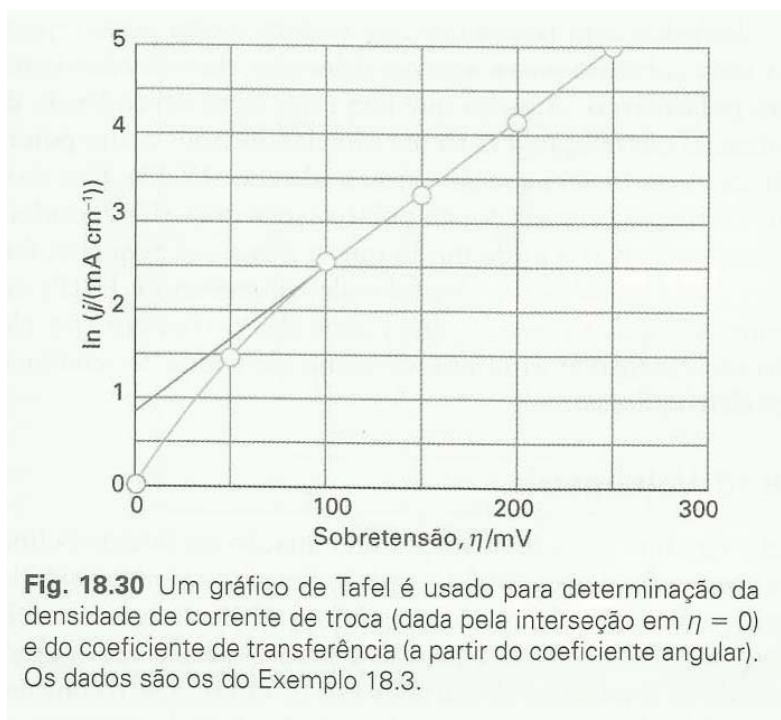
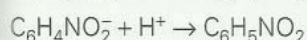
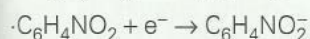
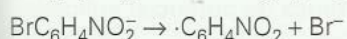
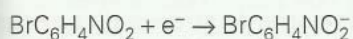


Fig. 18.30 Um gráfico de Tafel é usado para determinação da densidade de corrente de troca (dada pela interseção em $\eta = 0$) e do coeficiente de transferência (a partir do coeficiente angular). Os dados são os do Exemplo 18.3.

Exemplo 9.2

Análise de uma experiência de voltametria cíclica

Acredita-se que a eletrorredução do *p*-bromonitrobenzeno em amônia líquida ocorra de acordo com o seguinte mecanismo:



Sugira a forma que se pode esperar para o voltamograma cíclico com base neste mecanismo.

Estratégia Decida as etapas que, provavelmente, são reversíveis na escala de tempo de varredura do potencial: estes processos darão voltamogramas simétricos. Os processos irreversíveis levam a formas assimétricas pela impossibilidade de ocorrência de redução (ou de oxidação). É possível, porém, que, com velocidades de varredura muito rápida, não haja tempo para a reação de um intermediário, e a forma reversível será então observada.

Solução Em velocidades de varredura baixa, a segunda reação tem tempo de ocorrer, e observa-se uma curva típica de redução com dois elétrons; mas, não haverá pico de oxidação na segunda metade do ciclo, pois o produto, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$, não pode se oxidar (Fig. 18.33a). Com velocidades de varredura rápidas, a segunda reação não terá tempo de ocorrer antes de a oxidação do intermediário $\text{BrC}_6\text{H}_4\text{NO}_2^-$ principiar a ocorrer durante a varredura inversa, de modo que o voltamograma terá a forma típica de uma redução reversível por um elétron (Fig. 18.33b).

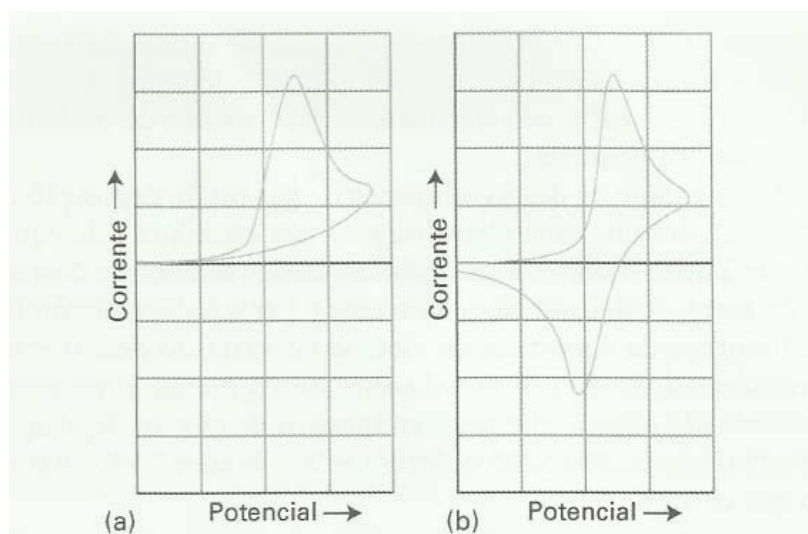
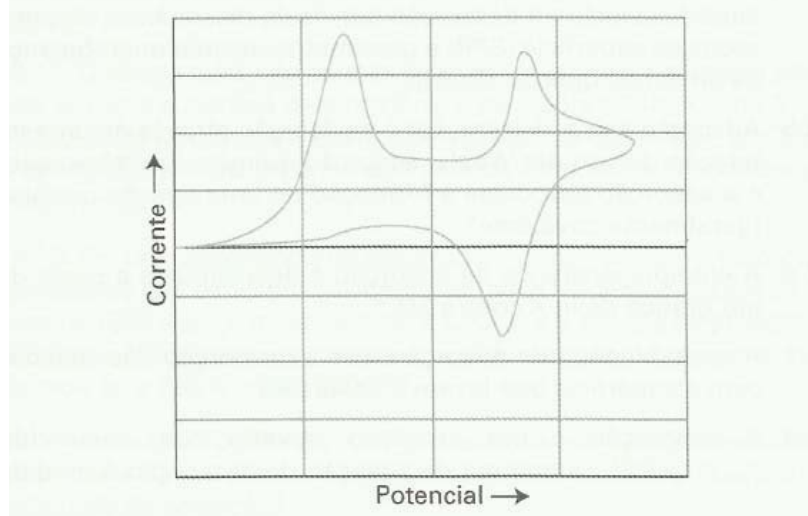
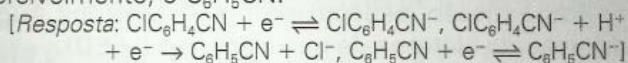


Fig. 18.33 (a) Quando uma etapa não reversível em um mecanismo de reação tem tempo para ocorrer, o voltamograma cíclico pode não exibir o pico de oxidação ou de redução invertido. (b) Entretanto, se a velocidade de varredura aumenta, é possível que ocorra a etapa de retorno antes de a etapa irreversível ter oportunidade de intervir e obtém-se então um voltamograma “reversível” típico.

Exercício proposto 18.8

Sugira uma interpretação do voltamograma da Fig. 18.34. O material eletroativo é o $\text{ClC}_6\text{H}_4\text{CN}$ em solução ácida. Depois da redução a $\text{ClC}_6\text{H}_4\text{CN}^-$, o radical aniônico pode formar, irreversivelmente, o $\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$.



CONCLUSÃO

Os exercícios resolvidos nessa aula mostram algumas aplicações de conceitos fundamentais da termodinâmica, relativos à equilíbrio químico, equilíbrio eletroquímico e superfícies.



RESUMO

Agora que você viu alguns exercícios resolvidos, faça o máximo possível de exercícios das listas dos livros-texto sugeridos nas referências. Sua chance de sucesso na disciplina (e no curso) depende muito do quanto você se dedica à resolução de exercícios...

REFERÊNCIAS

- ATKINS, P. W.; Físico-Química - Fundamentos, 3 ed., Editora LTC, São Paulo, 2003.
- BALL, D. W.; Físico-Química, Vol. 1, Editora Cengage Learning, São Paulo, 2011.
- CASTELLAN, G.; Fundamentos de físico-química, Editora LTC, São Paulo, 1972.
- MCQUARRIE, D. A., SIMON, J. D., Molecular Thermodynamics, University Science Books, California, 1999.