

10. CINÉTICA e EQUILÍBRIO QUÍMICO

ÍNDICE

10.1. Objectivos.....	2
10.2. Cinética Química: Conceitos Elementares.....	4
10.2.1. Velocidade de Reacção	4
10.2.2. Constante de Velocidade e Energia de Activação.....	6
10.2.3. Molecularidade e Ordem de Reacção. Leis Cinéticas.....	8
10.2.4. Velocidade de Reacção em função de Pressões Parciais e Fracções Molares	11
10.2.5. Equilíbrio Cinético	11
10.3. Equilíbrio Termodinâmico	12
10.3.1. Constante de Equilíbrio em função de Concentrações e de Fracções Molares	13
10.3.2. Constante de Equilíbrio em Sistemas Heterogéneos.....	14
10.3.3. Constante de Equilíbrio e Equações Químicas	15
10.3.4. Constante de Equilíbrio e Evolução dos Sistemas Químicos.....	16
10.3.5. Entalpias e Entropias de Reacção	18
10.4. Reacções em Solução Aquosa e em Meios Heterogéneos	19
10.4.1. Reacções Ácido–Base.....	20
10.4.2. Reacções de Complexação.....	26
10.4.3. Reacções de Dissolução–Precipitação	30
10.4.4. Reacções de Oxidação–Redução	34
10.5. Electroquímica.....	36
10.5.1. Células Electroquímicas.....	39
10.5.2. Processos de Eléctrodo.....	40
10.5.3. Convenções em Electroquímica. Representação da Pilha e Força Electromotriz.....	40
10.5.4. Potencial de Eléctrodo. Equação de Nernst	41
10.5.5. Potenciais de Eléctrodo: Alguns Exemplos	43
10.5.6. Eléctrodo Padrão de Hidrogénio. Série Electroquímica dos Metais	44
10.5.7. Tipos de Células Galvânicas	47
10.6. Apêndice – Actividade e Constante de Equilíbrio.....	49
CONSTANTES DE SOLUBILIDADE.....	51
CONSTANTES DE FORMAÇÃO DE COMPLEXOS (25 °C)	53
CONSTANTES DE IONIZAÇÃO DE ÁCIDOS E BASES FRACAS	55

10.1. Objectivos

O objectivo principal deste capítulo é a integração de um conjunto de conhecimentos de cinética, termodinâmica e equilíbrio químico, em parte conhecidos pelos alunos, adequada à compreensão das transformações químicas das substâncias, como o fenómeno da corrosão.

É também objectivo do capítulo relacionar vários aspectos das transformações químicas das substâncias com a natureza da ligação química, tratada nos capítulos anteriores.

Para isso, será primeiro abordada a velocidade das transformações químicas (cinética química) e, depois, analisados os principais tipos de reacções: ácido-base, de complexação, de dissolução-precipitação e de oxidação-redução (ou redox). Serão ainda apresentados conceitos de electroquímica, necessários à compreensão do fenómeno da corrosão.

Assim, no fim do capítulo, o aluno deverá ser capaz de:

1. Definir velocidade, constante de velocidade e energia de activação de uma reacção.
2. Compreender a origem da relação entre a velocidade de reacção e as concentrações dos reagentes.
3. Definir mecanismo, molecularidade e ordem de reacção.
4. Aplicar a lei de Arrhenius à determinação de uma energia de activação.
5. Deduzir a expressão da constante de equilíbrio a partir da condição de equilíbrio cinético.
6. Deduzir a equação de van't Hoff a partir da condição de equilíbrio termodinâmico.
7. Expressar a constante de equilíbrio em função das pressões parciais e fracções molares.
8. Escrever a constante de equilíbrio para sistemas heterogéneos.
9. Prever a evolução de um sistema com uma dada composição.
10. Calcular a composição de um sistema no equilíbrio efectuando um balanço de massas.
11. Determinar entalpias e entropias de reacção a partir de valores da constante de equilíbrio a diferentes temperaturas e prever o efeito desta sobre o equilíbrio.
12. Compreender e integrar as várias definições de ácido e de base.
13. Aplicar a definição de Lewis à racionalização do carácter ácido ou básico das substâncias.
14. Dar exemplos de ácidos monoproticos, diproticos e triproticos, e de bases iónicas e moleculares.
15. Dar exemplos de óxidos ácidos e de óxidos básicos, compreendendo os fundamentos deste comportamento.

16. Escrever as expressões das constantes de acidez e de basicidade e relacioná-las entre si para sistemas conjugados.
17. Definir pH e calculá-lo a partir da constante de acidez ou de basicidade de um dado sistema.
18. Definir complexo, elemento central e ligando.
19. Descrever a natureza da ligação química ligando–metal em complexos.
20. Esboçar as estruturas mais comuns dos complexos.
21. Escrever a expressão da constante de estabilidade global de um complexo e relacioná-la com as constantes de estabilidade parciais.
22. Definir solubilidade e ter a noção dos sais mais solúveis e menos solúveis.
23. Escrever a expressão do produto de solubilidade e relacioná-lo com a solubilidade de um sal.
24. Efectuar cálculos de solubilidade.
25. Identificar e compreender os efeitos do ião comum, do pH e da presença de agentes complexantes na solubilidade.
26. Determinar o número de oxidação de um átomo isolado ou integrado numa espécie química.
27. Definir oxidação e redução e identificar uma dada reacção como sendo, ou não, redox.
28. Compreender o conceito de transferência de carga e a sua generalidade.
29. Compreender os mecanismos reaccionais (redox e dissolução–precipitação) à superfície de um eléctrodo e como da ocorrência destes resulta uma carga eléctrica, positiva ou negativa, no eléctrodo.
30. Definir célula electroquímica, célula galvânica e célula electrolítica.
31. Escrever a equação representativa de uma pilha (célula galvânica).
32. Definir cátodo e ânodo de uma célula electroquímica.
33. Compreender a dedução da equação de Nernst.
34. Escrever a equação de Nernst para um dado eléctrodo, incluindo o de hidrogénio e o de oxigénio.
35. Calcular a força electromotriz de uma pilha.
36. Descrever o eléctrodo padrão de hidrogénio.
37. Prever as reacções de eléctrodo com base nos potenciais de eléctrodo.
38. Identificar pilhas de composição, de concentração e de deformação.

10.2. Cinética Química: Conceitos Elementares

Considere-se a reacção 10.1, na qual os reagentes A e B se combinam para dar os produtos de reacção C e D, com uma velocidade v .



A velocidade da reacção, v , é uma grandeza positiva, igual à variação da concentração de um dos reagentes ou de um dos produtos da reacção por unidade de tempo, ou seja:

$$v = -\frac{\Delta[A]}{\Delta t} \quad (10.2)$$

ou:

$$v = \frac{\Delta[C]}{\Delta t} \quad (10.3)$$

O sinal negativo na Eq. 10.2 indica que a concentração do reagente A diminui no tempo.

10.2.1. Velocidade de Reacção

Para obter o valor de v em cada instante, podemos medir por exemplo a concentração do reagente A em função do tempo, através de experiências adequadas. A Fig. 10.1 representa um resultado típico deste género de experiências.

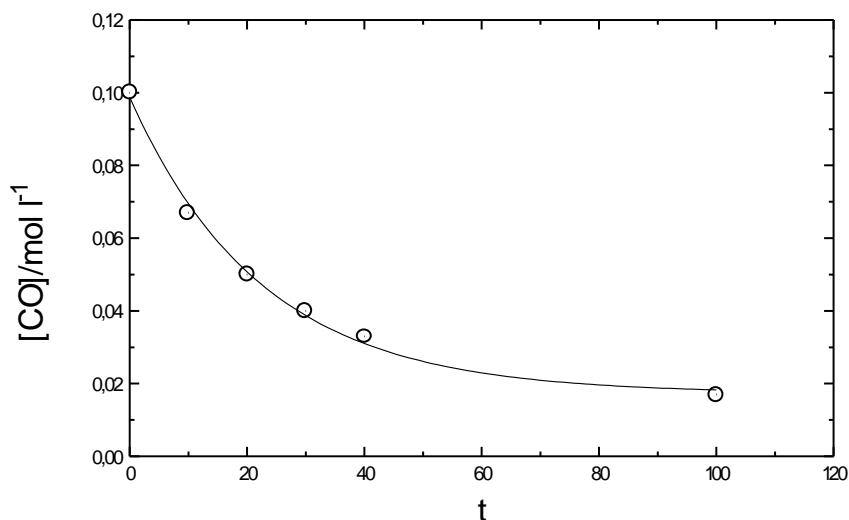


Fig. 10.1. Representação da concentração do reagente A a vários tempos (em segundos) após o início da reacção.

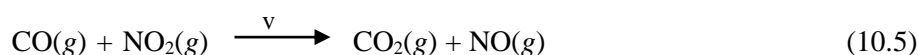
A velocidade da reacção num dado instante $t = t_i$ é matematicamente definida pela derivada da curva (função) obtida nesse instante (Eq. 10.4), ou seja, é igual ao declive da recta tangente à curva no ponto t_i .

$$v_i = -\left(\frac{d[A]}{dt}\right)_{t=t_i} \quad (10.4)$$

Traçando várias tangentes na curva da Fig. 10.1, verificamos que a velocidade v decresce no tempo, à medida que as concentrações dos reagentes diminuem.

O estudo da dependência da velocidade com a concentração pode ser efectuado de mais de uma forma. Uma das mais simples consiste em determinar a velocidade inicial (máxima) da reacção (tangente à curva no instante $t = 0$).

Exemplifiquemos este método com a seguinte reacção (do tipo da reacção 10.1):



A Tabela 10.1 apresenta os resultados obtidos numa experiência na qual as concentrações iniciais de CO e de NO₂ eram iguais a 0.1 M e a concentração de CO foi medida em função do tempo. A curva da Fig. 10.1 foi construída com estes resultados.

Tabela 10.1 – Concentrações de CO em função do tempo, medidas para a reacção 10.5 a 400 °C, partindo de concentrações iniciais de CO e de NO₂ iguais a 0.1 M.

t/s	0	10	20	30	40	100	1000
[CO]/M	0,100	0,067	0,050	0,040	0,033	0,017	0,002

Traçando a tangente à curva no instante $t = 0$, obtém-se um declive igual a $-0,05 \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$, ou seja, uma velocidade inicial $v_0 = 0,05 \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$. A tabela 10.2 apresenta os resultados obtidos em três séries de experiências, em cada uma das quais foi medida a velocidade inicial da reacção para várias concentrações iniciais de CO, mantendo constante a concentração inicial de NO₂.

Tabela 10.2 – Velocidades iniciais da reacção 10.5 a 400 °C, para diferentes concentrações iniciais dos reagentes.

Série 1			Série 2			Série 3		
[CO] (M)	[NO ₂] (M)	v_0 (M s ⁻¹)	[CO] (M)	[NO ₂] (M)	v_0 (M s ⁻¹)	[CO] (M)	[NO ₂] (M)	v_0 (M s ⁻¹)
0,1	0,1	0,005	0,1	0,2	0,010	0,1	0,3	0,015
0,2	0,1	0,010	0,2	0,2	0,020	0,2	0,3	0,030
0,3	0,1	0,015	0,3	0,2	0,030	0,3	0,3	0,045
0,4	0,1	0,020	0,4	0,2	0,040	0,4	0,3	0,060

A análise destes resultados mostra que a velocidade inicial da reacção é proporcional à concentração de CO (comparar valores das colunas respectivas dentro de cada série) e à concentração de NO₂ (comparar valores em cada linha da Tabela referentes às três séries). Estas observações traduzem-se matematicamente pela expressão:

$$v = k \times [\text{CO}] \times [\text{NO}_2] \quad (10.6)$$

em que k é uma constante de proporcionalidade designada **constante de velocidade** (as constantes de velocidade são representadas por letra minúscula, enquanto as constantes de equilíbrio são representadas por letra maiúscula). O seu valor depende da temperatura, sendo independente da concentração dos reagentes.

10.2.2. Constante de Velocidade e Energia de Activação

Procuremos agora interpretar os resultados anteriores, imaginando para isso um recipiente no qual temos moléculas de A (por exemplo CO) e de B (por exemplo NO₂) animadas de movimentos aleatórios.

A primeira condição para haver reacção é que uma molécula de A e uma molécula de B colidam num determinado volume reaccional. O número de colisões por unidade de tempo é proporcional à probabilidade de se encontrar uma molécula de A nesse volume (a qual é proporcional à concentração de A) vezes a probabilidade de se encontrar uma molécula de B nesse volume (proporcional à concentração de B). A velocidade deve ser assim proporcional ao produto das concentrações dos reagentes, como se verifica experimentalmente.

A concordância entre esta previsão teórica e o resultado experimental indica que a reacção 10.5 é uma **reacção elementar**, ou seja, ocorre num só passo, não existindo passos intermediários entre os reagentes e os produtos da reacção. Só nestas condições, o esquema reaccional 10.5 traduz o **mecanismo** da reacção, o que é condição necessária para que sejam lícitos os raciocínios anteriores.

A constante de proporcionalidade teórica entre a velocidade da reacção e as concentrações dos reagentes seria igual à constante de velocidade experimental, k , se, para todas as colisões de A com B, ocorresse reacção. No entanto, para que de um encontro resulte uma reacção química é condição que a energia da colisão seja suficientemente elevada para destruir uma ou mais ligações químicas. Esta é uma das razões porque a constante de velocidade depende da temperatura. A energia requerida para este processo não é necessariamente igual à energia das ligações destruídas, sendo em geral bastante menor. Isto acontece porque enquanto são destruídas umas ligações (elevando a energia) podem formar-se outras em simultâneo (diminuindo a energia).

Para melhor compreender este processo, analisemos do ponto de vista químico a reacção 10.5, na qual é destruída uma ligação N–O e é formada uma ligação C–O. A destruição da ligação N–O, com a formação simultânea da ligação C–O, é esquematicamente descrita na Fig. 10.2, na qual estão representadas as curvas de energia em função da distância internuclear para as ligações N–O e C–O, em três fases da reacção: **(a)** início (reagentes); **(b)** situação intermédia correspondente à energia máxima do sistema (estado de transição); e **(c)** fim (produtos).

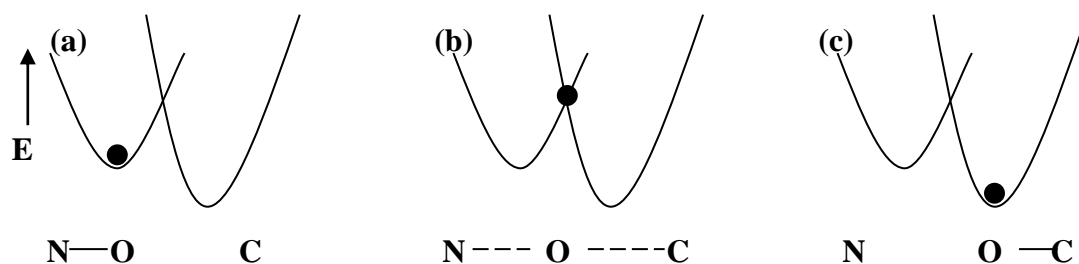


Fig. 10.2. Curvas de energia em função da distância internuclear para as ligações N—O e C—O, em três fases da reacção: (a) início (reagentes), (b) situação intermédia correspondente à energia máxima do sistema (estado de transição) e (c) fim (produtos).

A transição da situação descrita em (a) para (c) implica que, numa vibração de alongação da ligação N—O, a energia seja suficiente para atingir o ponto de cruzamento das curvas, sendo depois libertada na relaxação da vibração C—O para a distância internuclear de equilíbrio. Na situação descrita em (b) o átomo de oxigénio é partilhado pelos átomos de N e C.

A espécie representada na Fig. 10.2 (b) designa-se **complexo activado** e a energia necessária para atingir o ponto de cruzamento é a **energia de activação**, E_a . A Fig. 10.3 apresenta a variação da energia do sistema quando este evolui dos reagentes para os produtos da reacção, sendo esta uma representação alternativa, mais habitual, da Fig. 10.2.

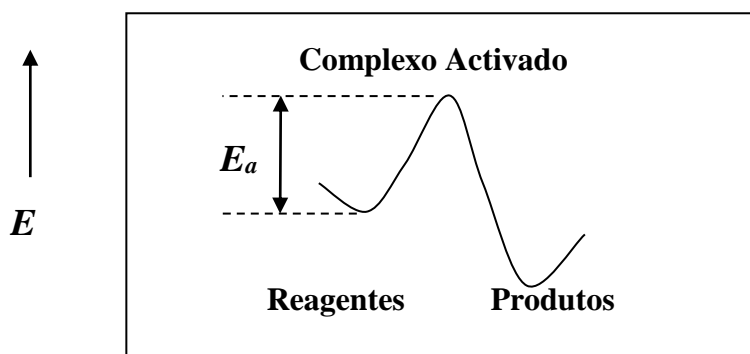


Fig. 10.3. Variação da energia do sistema ao longo de um passo reaccional.

Segundo a teoria cinética dos gases (que não abordaremos), a fracção de moléculas, f , cuja energia é maior ou igual a E_a , à temperatura T , é dada pela expressão de distribuição de Maxwell:

$$f = e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (10.7)$$

onde R é a constante dos gases perfeitos e T a temperatura absoluta. Note que a Eq. 10.7 representa uma probabilidade: para $T = 0$, $f = 0$; e para $T = \infty$, $f = 1$.

Designando por k_0 a constante de velocidade que se observaria se todas as colisões resultassem em reacção, a constante de velocidade é dada pela equação 10.8, conhecida como **lei de Arrhenius**:

$$k = k_0 \times e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (10.8)$$

A lei de Arrhenius mostra que a constante de velocidade diminui exponencialmente com a energia de activação para uma dada temperatura, ou seja, quanto maior for a energia necessária para desencadear a reacção menor será a constante de velocidade. Para uma dada reacção (com uma dada E_a), a constante de velocidade aumenta exponencialmente com a temperatura.

A determinação experimental de E_a e de k_0 é efectuada a partir de medidas da constante de velocidade a várias temperaturas. Note que a lei de Arrhenius prevê uma variação linear do logaritmo da constante de velocidade com o inverso da temperatura absoluta (Eq. 10.9), ou seja, a representação de $\ln k$ em função de $1/T$ é uma recta de declive $-E_a/R$ e cuja intersecção na origem é igual a $\ln k_0$.

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{E_a}{R} \times \frac{1}{T} \quad (10.9)$$

10.2.3. Molecularidade e Ordem de Reacção. Leis Cinéticas

10.2.3.1. Molecularidade de Reacção

A **molecularidade** de uma reacção elementar (reacção que ocorre num só passo) é o número de moléculas envolvidas no mecanismo reaccional. A reacção 10.1 envolve a colisão de *duas* moléculas, A e B, sendo por isso classificada como **bimolecular**.

A reacção 10.10 envolve também duas moléculas (embora iguais), sendo bimolecular como a anterior, dado que é necessária a colisão de duas moléculas de A para que a reacção ocorra.



Um raciocínio semelhante ao que se utilizou para a reacção 10.1 levar-nos-ia a concluir que a velocidade da reacção 10.10 é dada por:

$$v = k \times [A]^2 \quad (10.11)$$

Muitas outras reacções são **unimoleculares**, isto é, o mecanismo reaccional envolve apenas uma molécula. A dissociação de uma molécula diatómica nos seus átomos constituintes é um exemplo deste tipo de reacções:



sendo a velocidade da reacção:

$$v = k \times [A] \quad (10.13)$$

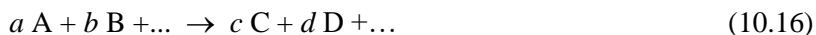
As reacções **trimoleculares** ou de ordem superior são mais raras. A reacção trimolecular:



envolveria a colisão simultânea de duas moléculas de A e de uma de B, o que é obviamente pouco provável. A velocidade da reacção seria dada por:

$$v = k[A]^2 \times [B] \quad (10.15)$$

Em geral, para a reacção:



a velocidade seria dada por:

$$v = k[A]^a \times [B]^b \times \dots \quad (10.17)$$

Relembre que todos os raciocínios anteriores admitem que as reacções são *elementares*, isto é, as equações das reacções representam o mecanismo reaccional.

10.2.3.2. Ordem de Reacção

A *ordem* de reacção indica como a velocidade da reacção depende da concentração de cada reagente. Consequentemente, se existirem vários reagentes definem-se *ordens parciais* de reacção para cada um deles.

Consideremos as reacções elementares anteriores. A reacção 10.1 é de *primeira ordem* em relação ao reagente A e também de primeira ordem em relação ao reagente B, porque a velocidade da reacção é directamente proporcional à concentração de A e também à concentração de B (Eq. 10.6). A *ordem global* de reacção é a soma das ordens parciais, neste caso, de segunda ordem. A reacção 10.10 é também de segunda ordem.

A reacção 10.14 é de segunda ordem em relação ao reagente A e de primeira ordem em relação ao reagente B, sendo a reacção de terceira ordem global. Concluimos assim que, para reacções elementares, a ordem total de reacção é igual à molecularidade.

Para reacções não elementares (reacções que ocorrem em vários passos), as ordens de reacção só podem ser determinadas experimentalmente, sendo por vezes fraccionárias.

10.2.3.3. Leis Cinéticas

O método das velocidades iniciais descrito anteriormente é útil na determinação das ordens parciais de reacção, mas é limitado e pouco preciso, pois o número de dados experimentais necessários para definir rigorosamente a curva de variação da concentração com o tempo nos instantes iniciais (Fig. 10.1), e portanto definir a tangente à curva, seria incomportavelmente elevado. O estudo cinético de uma reacção exige a obtenção de equações que expressem os valores das concentrações em função do tempo (*leis cinéticas*). Estas leis obtêm-se por integração das equações de velocidade apropriadas. Não tendo ainda os alunos os conhecimentos matemáticos necessários para isso, limitar-nos-emos a deixar aqui (para seu uso posterior) indicação de como “traduzir” as equações de velocidade nas equações diferenciais equivalentes e referências para os métodos de integração.

Tomemos a Eq. 10.13 como exemplo de uma reacção de **1ª ordem**, e designemos por $[A]$ e $[A]_0$ as concentrações de A num dado instante e no instante inicial, respectivamente. Tendo em conta a definição de velocidade (eq. 10.4), a Eq. 10.13 é equivalente a:

$$\frac{d[A]}{dt} = -k[A] \quad (10.18)$$

Separando variáveis:

$$\frac{d[A]}{[A]} = -kdt \quad (10.19)$$

O aluno verificará mais tarde que a solução de 10.19 é $\ln [A] = kt + C$, em que C é uma constante, que pode ser determinada se atendermos a que no instante inicial, $t = 0$, a concentração é $[A]_0$, obtendo-se:

$$\ln [A] = \ln [A]_0 - kt \quad (10.20)$$

ou, noutra forma:

$$\ln \frac{[A]_0}{[A]} = kt \quad (10.21)$$

A Eq. 10.20 mostra que *o logaritmo da concentração varia linearmente com o tempo*. Este é um resultado geral para **reacções de 1ª ordem**.

Consideremos como segundo exemplo a reacção 10.10, de **2ª ordem**. Definindo $[A]$ e $[A]_0$ como anteriormente, temos:

$$\frac{d[A]}{dt} = -k[A]^2 \quad (10.22)$$

$$\frac{d[A]}{[A]^2} = -kdt \quad (10.23)$$

Também aqui se pode verificar que a solução seguinte satisfaz a Eq. 10.23:

$$\frac{-1}{[A]} = -kt + C \quad (10.24)$$

Como, para $t = 0$, $[A] = [A]_0$, tiramos o valor da constante, $C = -1/[A]_0$, o que conduz a:

$$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + kt \quad (10.25)$$

Esta equação mostra que *o inverso da concentração varia linearmente com o tempo* (resultado geral para **reacções de 2ª ordem**).

Para mecanismos mais complexos, obtêm-se equações ou sistemas de equações diferenciais de integração menos directa.

10.2.4. Velocidade de Reacção em função de Pressões Parciais e de Fracções Molares

Na exposição anterior, relacionámos as velocidades de reacção com as concentrações com base na relação de proporcionalidade entre estas e a frequência de colisões. Mas esta relação não é única e nem sempre a mais conveniente. Para *reacções em fase gasosa* é conveniente exprimir as quantidades dos componentes do sistema reaccional através das respectivas *pressões parciais*, p_i , onde o índice na pressão se refere ao componente i da mistura:

$$p_i V = n_i RT \quad (10.26)$$

Tomando como exemplo a reacção 10.5 e exprimindo as concentrações da Eq. 10.6 em função das pressões parciais, obtém-se:

$$v = k \times p_{\text{CO}} \times p_{\text{NO}_2} \times (RT)^{-2} \quad (10.27)$$

Menos frequentemente usam-se as fracções molares x_i dos componentes da mistura, definidas como a razão entre o número de moles do componente i da mistura, n_i , e o número total de moles, n :

$$x_i = \frac{n_i}{n} \quad (10.28)$$

Dividindo membro a membro a Eq. 10.26 pela equação dos gases perfeitos, $pV = nRT$, e tendo em conta 10.28, obtém-se:

$$x_i = \frac{p_i}{p} \quad (10.29)$$

Tomando a reacção 10.5 novamente como exemplo, obtém-se:

$$v = k \times x_{\text{CO}} \times x_{\text{NO}_2} \times n^2 / V^2 \quad (10.30)$$

10.2.5. Equilíbrio Cinético

Nos exemplos anteriores considerámos as reacções irreversíveis, no sentido de que os produtos, uma vez formados, não reverterem para os reagentes (note que esta irreversibilidade cinética tem um significado diferente da irreversibilidade termodinâmica). Esta situação só se verifica como caso limite. As reacções químicas são em geral reversíveis.

Consideremos por exemplo a reacção 10.10 como reversível:



Dadas as características de ambas as reacções, directa e inversa (bimoleculares de segunda ordem), as respectivas velocidades são dadas por:

$$v_1 = k_1 \times [A]^2 \quad (10.32)$$

$$v_2 = k_2 \times [B] \times [C] \quad (10.33)$$

Se no início existir apenas o reagente A, a velocidade da reacção directa é máxima para $t = 0$, enquanto a velocidade da reacção inversa é nula nesse instante. À medida que $[A]$ diminui e se vão formando os produtos B e C, v_1 diminui e v_2 cresce, de acordo com as Eqs. 10.32 e

10.33. Decorrido tempo suficiente, as velocidades das reacções directa e inversa serão iguais. A partir daí, a composição do sistema deixa de se alterar e o sistema diz-se em **equilíbrio dinâmico**: a reacção directa e a inversa continuam a ocorrer, mas com velocidades iguais.

A introdução desta condição de igualdade das velocidades nas Eqs. 10.32 e 10.33 conduz a:

$$k_1 \times [A]_{eq}^2 = k_2 \times [B]_{eq} \times [C]_{eq} \quad (10.34)$$

onde as concentrações de A, B e C são concentrações no equilíbrio.

Definindo **constante de equilíbrio** como a razão das constantes de velocidade no sentido directo e inverso, $K = k_1/k_2$, obtém-se:

$$K = \frac{[B]_{eq} [C]_{eq}}{[A]_{eq}^2} \quad (10.35)$$

10.3. Equilíbrio Termodinâmico

No capítulo 9 mostrou-se que qualquer sistema evolui espontaneamente de forma a minimizar a energia de Gibbs G (ou a energia de Helmholtz A , para transformações a volume constante). Isto implica que: (1) uma transformação será espontânea se a variação da energia de Gibbs nessa transformação for negativa ($\Delta G < 0$); (2) um sistema estará em equilíbrio, quando a sua energia de Gibbs for mínima, ou seja, quando $\Delta G = 0$, Fig.10.4.

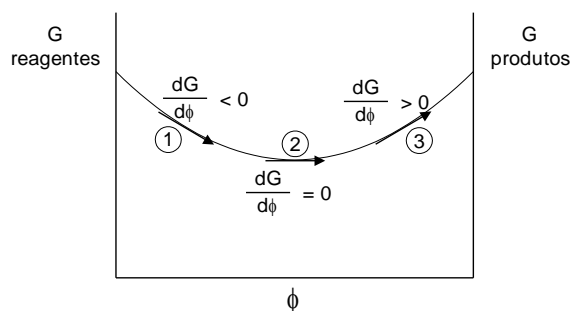
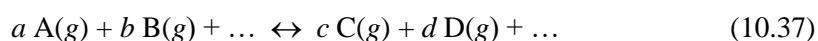


Fig. 10.4. Energia de Gibbs em função do grau de avanço, ϕ , da reacção.

O conhecimento da relação entre ΔG e a composição do sistema é o ponto de partida para a análise das implicações da condição $\Delta G = 0$ na composição de equilíbrio do sistema. Esta relação é dada pela Eq. 10.36, já apresentada no Cap. 9:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln Q \quad (10.36)$$

Para uma reacção genérica **em fase gasosa**:



o quociente da reacção, Q , é dado por:

$$Q = \frac{p_C^c \times p_D^d \times \dots}{p_A^a \times p_B^b \times \dots} \quad (10.38)$$

Quando as pressões parciais dos reagentes e produtos da reacção são unitárias (estado padrão) vem $Q = 1$ e $\Delta G = \Delta G^0$. A energia de Gibbs padrão ΔG^0 é portanto o declive da tangente à curva da Fig. 10.4 no ponto correspondente à composição padrão (pressões parciais unitárias). Quando as pressões parciais dos reagentes e produtos da reacção são as de equilíbrio (estado de equilíbrio) o quociente da reacção é igual à constante de equilíbrio ($Q = K_p$, para $\Delta G = 0$).

$$K_p = \frac{(p_C)_{eq}^c \times (p_D)_{eq}^d \times \dots}{(p_A)_{eq}^a \times (p_B)_{eq}^b \times \dots} \quad (10.39)$$

A introdução da condição de equilíbrio termodinâmico ($\Delta G = 0$) na Eq. 10.36 conduz à Eq. 10.40, que relaciona a *constante de equilíbrio* expressa em função das pressões parciais, K_p , com a *energia de Gibbs padrão*, ΔG^0 :

$$K_p = e^{-\frac{\Delta G^0}{RT}} \quad (10.40)$$

A Eq. 10.40, designada **Equação de van't Hoff**, tem semelhanças com a *lei de Arrhenius* (Eq. 10.8) e, tal como esta, é utilizada na determinação dos parâmetros termodinâmicos da reacção a partir de dados experimentais da constante de equilíbrio em função da temperatura.

Como nota final, relembre que, ao utilizarmos as Eqs. 10.38 ou 10.39, não estamos a usar pressões mas razões entre duas pressões: a pressão p e a pressão padrão de 1 atmosfera. Na Eq. 10.38, por exemplo, $(p_C)^c$ representa $(p_C/1 \text{ atm})^c$, pelo que os cálculos devem fazer-se com os valores numéricos das pressões em atm. Consequentemente, a constante de equilíbrio não tem unidades, contrariamente ao que alguma bibliografia menos atenta por vezes indica.

10.3.1. Constante de Equilíbrio em função de Concentrações e Fracções

Molares

Mesmo com todos os componentes (reagentes e produtos) em **fase gasosa**, a constante de equilíbrio pode também ser expressa em função das respectivas concentrações molares, e, menos frequentemente, das fracções molares. De facto, da equação dos gases perfeitos podemos escrever:

$$p_i = \frac{n_i}{V} RT = [i]RT \quad (10.41)$$

em que $[i]$ representa a **concentração molar** da espécie gasosa i .

Escrevendo 10.41 para os intervenientes da reacção 10.37 e substituindo na Eq. 10.39, vem:

$$K_p = \frac{[C]^c \times [D]^d \times \dots}{[A]^a \times [B]^b \times \dots} \times \frac{(RT)^c \times (RT)^d \times \dots}{(RT)^a \times (RT)^b \times \dots} = K_c \times (RT)^{\Delta n} \quad (10.42)$$

em que:

$$K_c = \frac{[C]^c \times [D]^d \times \dots}{[A]^a \times [B]^b \times \dots} \quad (10.43)$$

é a constante de equilíbrio expressa em concentrações; e:

$$\Delta n = c + d + \dots - a - b - \dots \quad (10.44)$$

Ainda para reacções em fase gasosa, as **fracções molares** x_i de cada componente estão relacionadas com as pressões parciais e com a pressão total, p , isto é:

$$\begin{aligned} p_A/p &= x_A & p_C/p &= x_C \\ p_B/p &= x_B & p_D/p &= x_D \end{aligned}$$

Substituindo na expressão de K_p , vem:

$$K_p = \frac{x_C^c x_D^d}{x_A^a x_B^b} \times \frac{p^c p^d}{p^a p^b} = K_x p^{\Delta n}$$

em que:
$$K_x = \frac{x_C^c x_D^d}{x_A^a x_B^b} \quad (10.45)$$

é a constante de equilíbrio expressa em fracções molares e Δn é definido pela Eq. 10.44.

No caso de reacções em **solução aquosa**, o quociente reaccional, Q_c , é definido em função das **concentrações molares** de cada um dos componentes i da mistura reaccional:

$$Q_c = \frac{[C]^c \times [D]^d \times \dots}{[A]^a \times [B]^b \times \dots} \quad (10.46)$$

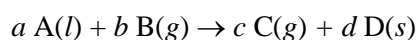
No equilíbrio ($\Delta G = 0$ e $Q_c = K_c$) obtém-se, analogamente:

$$K_c = \frac{[C]_{eq}^c \times [D]_{eq}^d \times \dots}{[A]_{eq}^a \times [B]_{eq}^b \times \dots} \quad (10.47)$$

Por razões idênticas às apontadas para K_p , também K_c não tem unidades (o estado padrão de solutos em solução é 1 mol L^{-1}).

10.3.2. Constante de Equilíbrio em Sistemas Heterogéneos

Nem sempre os sistemas em estudo são homogéneos, porque alguns reagentes e/ou produtos podem estar numa fase condensada (sólida ou líquida). Suponhamos então que na transformação seguinte A e D eram substâncias sólidas ou líquidas, e B e C gases ideais:



Dado que os sólidos e os líquidos puros são pouco compressíveis, podemos admitir que os respectivos potenciais químicos são independentes da pressão, e portanto:

$$\mu_A = \mu_A^0 \quad \text{e} \quad \mu_D = \mu_D^0$$

Para B e C mantêm-se as relações:

$$\mu_B = \mu_B^0 + RT \ln p_B$$

$$\mu_C = \mu_C^0 + RT \ln p_C$$

Procedendo de forma similar ao que fizemos para deduzir K_p chegamos a:

$$\Delta G_T = \Delta G_T^0 + RT \ln \frac{p_C^c}{p_B^b}$$

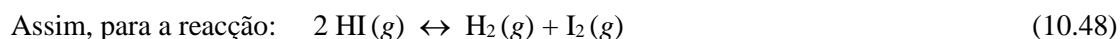
obtendo-se:

$$K = \frac{p_C^c}{p_B^b}$$

Em resumo, o quociente da reacção, Q , e a constante de equilíbrio, K , são independentes dos componentes sólidos ou líquidos da mistura reaccional.

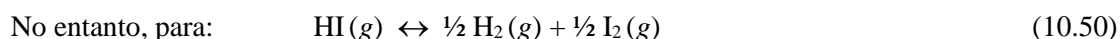
10.3.3. Constante de Equilíbrio e Equações Químicas

Em qualquer das Eqs. 10.39, 10.43 e 10.45, verificamos que no numerador aparecem pressões parciais, concentrações, ou fracções molares dos *produtos* da reacção, cada uma elevada ao respectivo coeficiente estequiométrico, enquanto no denominador se indicam as mesmas variáveis referentes aos *reagentes*, igualmente elevadas ao respectivo coeficiente estequiométrico (confrontar as equações de K_p , K_x e K_c com a reacção química 10.37). Isto implica que só podemos escrever a expressão ou dar o valor da constante de equilíbrio se escrevermos a equação da reacção química que traduz o equilíbrio. Só desta forma ficam definidos os reagentes, os produtos e os coeficientes estequiométricos.



deve escrever-se:

$$K_p = \frac{p_{\text{H}_2} \times p_{\text{I}_2}}{(p_{\text{HI}})^2} \quad (10.49)$$



a constante de equilíbrio é igual à raiz quadrada da constante de equilíbrio anterior:

$$K_p = \frac{\sqrt{p_{\text{H}_2} \times p_{\text{I}_2}}}{p_{\text{HI}}} \quad (10.51)$$

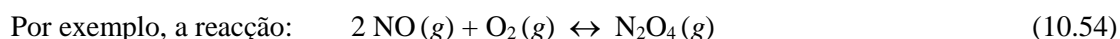
Para a reacção 10.48 no sentido inverso,



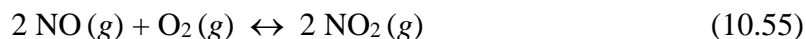
a constante de equilíbrio é o inverso da constante de equilíbrio 10.49:

$$K_p = \frac{(p_{\text{HI}})^2}{p_{\text{H}_2} \times p_{\text{I}_2}} \quad (10.53)$$

Por fim, observamos que a constante de equilíbrio referente a uma reacção cuja equação química resulta da soma de n equações correspondentes a outras tantas reacções é igual ao produto das constantes de equilíbrio de cada uma das reacções parcelares.



pode ser obtida pela soma das reacções 10.55 e 10.56:



É fácil verificar que K_p para a reacção 10.54 é dada pelo produto das constantes K_p' e K_p'' , correspondentes às reacções 10.55 e 10.56:

10.3.4. Constante de Equilíbrio e Evolução dos Sistemas Químicos

O sentido de evolução natural de um sistema químico é dado pelo sinal da variação da energia de Gibbs. No entanto, a partir do valor da constante de equilíbrio é igualmente possível fazer este tipo de previsão.

Ao misturar diversas substâncias podendo reagir entre si, é raro acontecer que o quociente reaccional Q_p seja igual à constante de equilíbrio, K_p .¹ Nessas condições, o sistema não está em equilíbrio. Se Q_p for superior a K_p , isso significa que a pressão parcial de um ou mais produtos é superior à de equilíbrio. O sistema evolui então no sentido produtos \rightarrow reagentes, até Q_p igualar K_p . Pelo contrário, se Q_p for inferior a K_p , a evolução é no sentido inverso.

O valor da constante de equilíbrio fornece informações quantitativas sobre a composição do sistema em equilíbrio. Assim, um valor muito elevado de K indica que, no equilíbrio, existe uma preponderância de produtos em relação a reagentes. Em alguns casos, podemos mesmo considerar que a reacção directa é praticamente completa. Um valor muito reduzido de K levaria evidentemente à conclusão contrária.

As constantes de equilíbrio permitem determinar a composição dos sistemas no equilíbrio. Para o efeito, procede-se em geral da seguinte maneira: Expressam-se as concentrações de cada constituinte no equilíbrio em função de uma incógnita, que pode ser, por exemplo, o número de moles de um reagente que terão de reagir para se atingir o equilíbrio; estas concentrações são depois introduzidas na expressão da constante de equilíbrio (K_c) conhecida.² Daí resulta uma equação a uma incógnita, que uma vez resolvida nos permite calcular as concentrações.

Para exemplificar o processo, consideremos a reacção:



¹ Este tipo de raciocínio aplica-se obviamente também às constantes K_c e K_x e aos respectivos quocientes reacionais Q_c e Q_x .

² Um processo análogo pode ser seguido com K_p e K_x , para obter as pressões parciais ou as fracções molares no equilíbrio.

cujas constantes de equilíbrio K_c é igual a 0,10 à temperatura de 2000 °C. Supondo que no estado inicial temos 1 mole de azoto e 1 mole de oxigénio num recipiente de 10 L, podemos calcular as concentrações no equilíbrio à temperatura indicada.

Como incógnita, vamos escolher o número de moles (x) que têm que reagir para se atingir o equilíbrio. Tendo em conta a estequiometria da reacção, podemos construir a tabela seguinte, correspondente ao balanço de massas do sistema entre o estado inicial e final (equilíbrio):

Gás	Número de moles		
	Estado inicial	Varição	Estado de equilíbrio
N_2	1	$-x$	$1-x$
O_2	1	$-x$	$1-x$
NO	0	$+2x$	$2x$

As concentrações no equilíbrio em função de x são portanto:

$$[N_2] = (1-x)/10 \text{ mol L}^{-1}$$

$$[O_2] = (1-x)/10 \text{ mol L}^{-1}$$

$$[NO] = 2x/10 \text{ mol L}^{-1}$$

Substituindo estes valores na expressão de K_c obtemos uma equação a uma incógnita:

$$K_c = \frac{[NO]^2}{[N_2] \times [O_2]} = \frac{\left(\frac{2x}{10}\right)^2}{\frac{1-x}{10} \times \frac{1-x}{10}} = 0.10$$

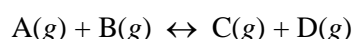
que, resolvida, dá $x = 0,1365$.

Portanto, $[NO] = 0,0273 \text{ mol L}^{-1}$ e $[N_2] = [O_2] = 0,0863 \text{ mol L}^{-1}$.

O valor da constante de equilíbrio permite assim obter a direcção em que um sistema se desloca para atingir o equilíbrio, e até onde se verifica esta evolução, isto é, quais os valores das concentrações, pressões parciais, ou fracções molares no equilíbrio.

A constante de equilíbrio pode ainda indicar o efeito da introdução de uma dada perturbação no sistema em equilíbrio. Um sistema químico manter-se-á em equilíbrio desde que não seja perturbado por qualquer acção exterior. Por exemplo, se houver uma variação da concentração (pressão parcial ou fracção molar) de um reagente ou produto, ou uma variação de temperatura, o sistema sai do equilíbrio, evoluindo para uma nova situação de equilíbrio.

Para exemplificar, consideremos a reacção:



Suponhamos que alterávamos o estado de equilíbrio pela adição de uma certa quantidade do reagente A, mantendo constante a temperatura. A perturbação introduzida no sistema teria como consequência um quociente reacacional Q (Q_c , Q_p ou Q_x) menor do que K . Para aumentar

Q (de modo a que este voltasse a igualar K), o sistema teria de evoluir no sentido reagentes \rightarrow produtos, diminuindo a concentração do reagente A (e, obviamente, a de B). Podemos, pois, afirmar que *o sistema reage de forma a reduzir a perturbação que sofreu* (neste caso, um aumento da concentração de um reagente). Isto corresponde ao enunciado do chamado **princípio de Le Chatelier**: *um sistema em equilíbrio sujeito a uma perturbação exterior reage a esta evoluindo de forma a contrariar o seu efeito*.

Vamos aplicar este princípio ao caso de a perturbação ser uma variação de temperatura.³ Suponhamos que, no sistema anterior, a reacção directa é exotérmica e a inversa obviamente endotérmica, e que aumentamos a temperatura do sistema em equilíbrio. A minimização da perturbação consiste numa evolução do sistema no sentido da reacção inversa (produtos \rightarrow reagentes), pois esta reacção, sendo endotérmica, leva a uma diminuição da temperatura. No exemplo citado, a constante de equilíbrio tende, pois, a diminuir com o aumento da temperatura. Esta conclusão pode, aliás, inferir-se de forma quantitativa a partir da *equação de van't Hoff* (Eq. 10.40) que relaciona a constante de equilíbrio com a temperatura.

10.3.5. Entalpias e Entropias de Reacção

Como referimos, a Eq. 10.40 pode ser utilizada na determinação dos parâmetros termodinâmicos das reacções a partir de valores experimentais da constante de equilíbrio em função da temperatura. De facto, aplicando logaritmos àquela equação obtém-se:

$$\ln K = \frac{-\Delta G^0}{RT} \quad (10.58)$$

Tendo em conta que: $\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$, vem:

$$\ln K = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{R} \times \frac{1}{T} \quad (10.59)$$

Quer K , quer ΔG^0 , variam significativamente com a temperatura, mas ΔH^0 e ΔS^0 variam muito pouco. Portanto, considerando uma gama de temperaturas não muito larga e em que não haja mudanças de estado, podemos admitir que ΔH^0 e ΔS^0 permanecem constantes.

A Eq. 10.59 mostra que o logaritmo da constante de equilíbrio varia linearmente com o inverso da temperatura absoluta, sendo o declive da recta $-\Delta H^0/R$ e a intersecção na origem $\Delta S^0/R$. Obtêm-se assim os valores de ΔH^0 e de ΔS^0 , que permitem calcular ΔG^0 a uma temperatura diferente. A Fig. 10.5 apresenta um exemplo deste procedimento.

³ Raciocínio análogo pode ser feito se, por exemplo, considerarmos como perturbação uma variação de volume ou de pressão, que são importantes em reacções em fase gasosa que ocorram com variação do número total de moles.

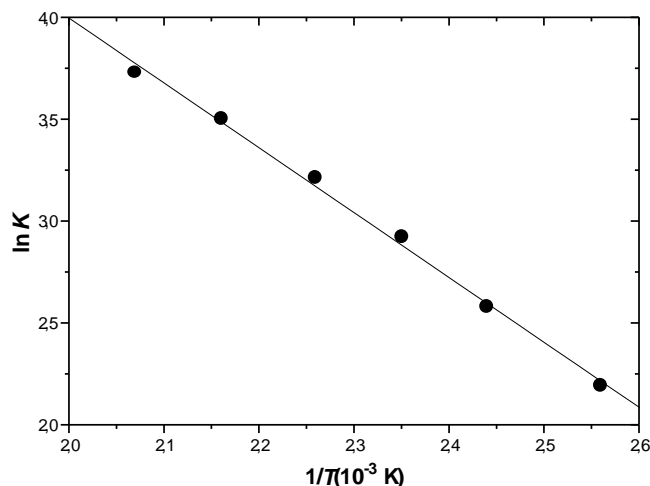


Fig. 10.5. Variação de $\ln K$ em função do inverso da temperatura (representação de van't Hoff) para a dissociação do dímero do ácido acético: $(\text{CH}_3\text{COOH})_2 \leftrightarrow 2 \text{CH}_3\text{COOH}$.

A determinação de ΔH^0 e de ΔS^0 pode ser efectuada com apenas dois valores da constante de equilíbrio a temperaturas diferentes. Se bem que tal prática não seja muito aconselhada devido ao erro associado a cada ponto experimental, dá-nos uma indicação aproximada daqueles parâmetros termodinâmicos. De facto, sejam K_1 e K_2 as constantes de equilíbrio da reacção em estudo às temperaturas T_1 e T_2 , respectivamente, e seja $T_2 > T_1$. Escrevendo a Eq. 10.59 para duas temperaturas diferentes T_1 e T_2 , obtém-se:

$$\Delta H^0 - T_1 \Delta S^0 = -RT_1 \ln K_1 \quad (10.60a)$$

$$\Delta H^0 - T_2 \Delta S^0 = -RT_2 \ln K_2 \quad (10.60b)$$

Da combinação destas duas equações obtém-se:

$$\ln(K_2/K_1) = (-\Delta H^0/R)(1/T_2 - 1/T_1) \quad (10.61)$$

Da Eq. 10.61 deduz-se a variação da constante de equilíbrio com a temperatura:

(1) numa reacção **endotérmica** ($\Delta H^0 > 0$), K aumenta com a temperatura; (2) numa reacção **exotérmica** ($\Delta H^0 < 0$), K diminui com a temperatura. Em conclusão, o aumento da temperatura favorece as reacções endotérmicas e desfavorece as reacções exotérmicas, tal como concluímos do raciocínio efectuada com base no princípio de Le Chatelier.

10.4. Reacções em Solução Aquosa e em Meios Heterogéneos

Estabelecidos os fundamentos cinéticos e termodinâmicos das transformações físicas ou químicas, iremos agora revisitar, à luz destes fundamentos, as transformações mais relevantes para a compreensão dos fenómenos de corrosão, nomeadamente: reacções ácido-base, complexação, precipitação-dissolução e oxidação-redução (redox), já conhecidas pela generalidade dos alunos.

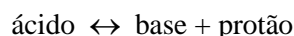
10.4.1. Reacções Ácido–Base

10.4.1.1. Definições de Ácido e de Base. Óxidos Ácidos e Básicos

Ácidos e Bases. As definições de ácido e de base foram sofrendo modificações ao longo do tempo, tornando-se cada vez mais gerais.

Para **Arrhenius**, um ácido é uma substância que se dissocia em solução aquosa fornecendo iões H^+ (protão ou, segundo as últimas recomendações da IUPAC, hidrão). Uma base é uma substância que, por dissociação, fornece iões OH^- (hidróxido).

Segundo **Brønsted**, um ácido é todo o doador de protões e uma base é todo o receptor ou aceitante de protões. Consequentemente, segundo esta definição, os ácidos e bases estão relacionados entre si pela equação:



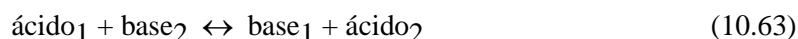
Neste equilíbrio, o ácido e a base formam um *par conjugado*.

Esta definição engloba a anterior e alarga o conceito de bases a substâncias não abrangidos pela definição de Arrhenius, como por exemplo as bases CN^- , NH_3 e outras aminas.

Substâncias que possam actuar tanto como doadoras como receptoras de protões designam-se *anfotéricas*. A água é um exemplo: na reacção de ionização 10.62, uma das duas moléculas de água cede um protão (ácido) e a outra recebe esse protão (base).



A definição de Brønsted pressupõe que o comportamento de uma substância como ácido ou como base só se manifesta quando ela entra em contacto com outras substâncias capazes de ceder ou aceitar protões (como a água, nas soluções aquosas da substância). As reacções ácido–base reduzem-se fundamentalmente a uma competição pelo protão e podem expressar-se na forma de equilíbrios do tipo:



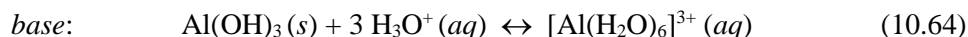
Na definição mais geral de **Lewis**, bases são doadores de pares de electrões e ácidos são receptores (aceitantes) de pares electrónicos. O carácter ácido ou básico está pois ligado à afinidade pelo par electrónico (electronegatividade).

Apesar das vantagens resultantes da maior generalidade da definição de Lewis, utilizaremos frequentemente neste capítulo a definição de Brønsted.

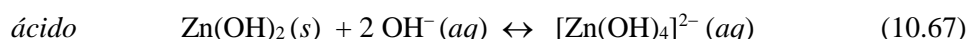
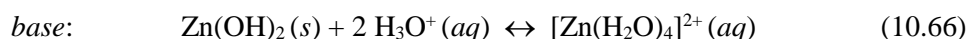
A definição de Lewis permite uma racionalização imediata do carácter ácido e básico dos elementos na Tabela Periódica, em particular dos metais. Como a electronegatividade aumenta do canto inferior esquerdo para o canto superior direito da Tabela, a atracção pelo par electrónico aumenta no mesmo sentido, o mesmo acontecendo ao carácter ácido.

Os elementos de electronegatividade intermédia deverão ter carácter *anfotérico*, tal como de facto se verifica com o zinco, o alumínio, o estanho, o chumbo, etc. São exemplos desta característica as reacções de complexação (ver secção 10.4.2) seguintes:

1) hidróxido de alumínio



2) hidróxido de zinco



A definição de ácido de Brønsted implica a existência de uma ligação $\text{X}^{\delta-}-\text{H}^{\delta+}$ ionizável. A maior atracção pelo par de electrões (implicada pela definição de Lewis) significa que X deve ser bastante mais electronegativo do que o hidrogénio. De facto, nestes ácidos X representa em geral um halogéneo ou um fragmento molecular contendo oxigénio, ao qual se liga o átomo de hidrogénio.

As Tabelas 10.3, 10.4 e 10.5 contêm alguns dos ácidos de Brønsted mais comuns, sendo apresentados os nomes tradicionais e, entre parêntesis, a designação IUPAC recomendada.

Tabela 10.3 – Ácidos de Brønsted Monopróticos

Ácidos Fortes		Ácidos Fracos	
<i>Fórmula</i>	<i>Nome</i>	<i>Fórmula</i>	<i>Nome</i>
HCl	Ácido clorídrico	HF	Ácido fluorídrico
HBr	Ácido bromídrico	HOCl	Ácido hipocloroso (monoxoclórico)
HI	Ácido iodídrico	HClO₂	Ácido cloroso (dioxo clórico)
HNO₃	Ácido nítrico (trioxonítrico)	HNO₂	Ácido nitroso (dioxonítrico)
HClO₃	Ácido clórico (trioxoclórico)	CH₃CO₂H	Ácido acético
HClO₄	Ácido perclórico (tetraoxoclórico)		

Tabela 10.4 – Ácidos de Brønsted Dipróticos

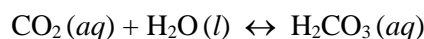
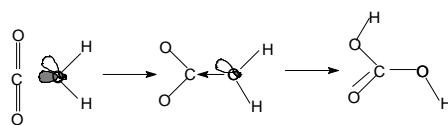
Ácidos Fortes		Ácidos Fracos	
<i>Fórmula</i>	<i>Nome</i>	<i>Fórmula</i>	<i>Nome</i>
H₂SO₄	Ácido sulfúrico (tetraoxosulfúrico)	H₂S	Ácido sulfídrico
		H₂SO₃	Ácido sulfuroso (trioxosulfúrico)
		H₂CO₃	Ácido carbónico (trioxocarbónico)
		H₂C₂O₄	Ácido oxálico
		H₃PO₃	Ácido fosforoso (trioxofosfórico)

Tabela 10.5 – Ácidos de Brønsted Tripróticos

Ácidos Fortes		Ácidos Fracos	
<i>Fórmula</i>	<i>Nome</i>	<i>Fórmula</i>	<i>Nome</i>
		H_3PO_4	Ácido fosfórico (tetraoxofosfórico)

Óxidos Ácidos e Básicos. Os *óxidos* em geral têm um papel importante nos processos ácido-base, comportando-se como ácidos ou bases de Lewis, ou ainda como substâncias anfotéricas (para este último caso, ver Eqs. 10.64 a 10.67) consoante a electronegatividade dos elementos ligados ao oxigénio.

Os *óxidos dos elementos mais electronegativos* (não metais) são substâncias moleculares, como o CO_2 , ou covalentes, como o SiO_2 . Nestas substâncias, a ligação X—O é fortemente polarizada devido à electronegatividade do oxigénio. O átomo X adquire assim uma carga parcial positiva, e, sendo também um elemento bastante electronegativo, funcionará como um aceitante de pares de electrões, ou seja, como ácido de Lewis. Por exemplo, o dióxido de carbono, em solução aquosa, aceita um dos pares electrónicos isolados do oxigénio da água, formando o ácido carbónico, H_2CO_3 :



Este ácido dissocia-se fornecendo prótons:



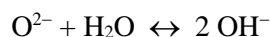
A Tabela 10.6 apresenta alguns *óxidos ácidos* comuns e as suas reacções com a água.

Tabela 10.6 – Óxidos Ácidos (Óxidos de Não Metais) mais importantes

<i>Óxido Ácido</i>	<i>Reacção com a Água</i>	<i>Nome do Ácido formado</i> ^(a)
CO_2	$\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}_2\text{CO}_3$	Ácido carbónico (trioxocarbónico)
SO_2	$\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}_2\text{SO}_3$	Ácido sulfuroso (trioxosulfúrico)
SO_3	$\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}_2\text{SO}_4$	Ácido sulfúrico (tetraoxosulfúrico)
N_2O_3	$\text{N}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 2\text{HNO}_2$	Ácido nitroso (trioxosulfúrico)
N_2O_5	$\text{N}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 2\text{HNO}_3$	Ácido nítrico (trioxonítrico)
P_4O_6	$\text{P}_4\text{O}_6 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 4\text{H}_3\text{PO}_3$	Ácido fosforoso (trioxofosfórico)
P_4O_{10}	$\text{P}_4\text{O}_{10} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 6\text{H}_3\text{PO}_4$	Ácido fosfórico (tetraoxofosfórico)

(a) São apresentados os nomes tradicionais e, entre parêntesis, a designação IUPAC recomendada.

Os *óxidos dos elementos menos electronegativos* (metais alcalinos e alcalino-terrosos) são, como sabemos, compostos iónicos, constituídos por uma rede de iões O^{2-} e iões M^+ ou M^{2+} . Uma vez dissociados em solução aquosa, o ião O^{2-} comporta-se como um aceitante de protões (base de Brønsted) competindo com a água para o protão:

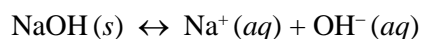


ou, de outro ponto de vista, comporta-se como doador de par electrónico (base de Lewis). Alguns *óxidos básicos* comuns são apresentados na Tabela 10.7.

Tabela 10.7 – Óxidos Básicos (óxidos de metais alcalinos e alcalino-terrosos) mais importantes

<i>Óxido Básico</i>	<i>Reacção com a Água</i>	<i>Produto da Reacção</i>
Na₂O	$Na_2O + H_2O \leftrightarrow 2 NaOH$	Hidróxido de sódio
K₂O	$K_2O + H_2O \leftrightarrow 2 KOH$	Hidróxido de potássio
CaO	$CaO + H_2O \leftrightarrow Ca(OH)_2$	Hidróxido de cálcio
SrO	$SrO + H_2O \leftrightarrow Sr(OH)_2$	Hidróxido de estrôncio
BaO	$BaO + H_2O \leftrightarrow Ba(OH)_2$	Hidróxido de bário

Os produtos da reacção destes óxidos com a água são *bases iónicas* que satisfazem a definição de Arrhenius (dissociam-se, fornecendo iões OH^-):



Um caso curioso é o do azoto. Apesar da electronegatividade relativamente elevada deste átomo, os compostos moleculares de azoto e hidrogénio, como as aminas, têm carácter básico, isto é, o azoto tem maior apetência para doar o seu par electrónico isolado (formando uma ligação dativa com o hidrogénio) do que para dissociar uma ligação N—H. Estes compostos são assim *bases moleculares* de Brønsted (Tabela 10.8).

Tabela 10.8 – Bases Moleculares de Azoto mais vulgares

<i>Base Molecular</i>	<i>Nome</i>	<i>Reacção com a Água</i>
NH₃	Amoníaco	$NH_3 + H_2O \leftrightarrow NH_4^+ + OH^-$
N₂H₄	Hidrazina	$N_2H_4 + H_2O \leftrightarrow N_2H_5^+ + OH^-$
NH₂OH	Hidroxilamónia	$NH_2OH + H_2O \leftrightarrow NH_3OH^+ + OH^-$

10.4.1.2. Força dos Ácidos e das Bases. Constante de Acidez

Consideremos a reacção de dissociação (ou ionização) do ácido AH em solução aquosa, esquematicamente representada pela reacção 10.68, na qual A^- é a base conjugada de AH.



A reacção 10.68 é, na realidade, uma reacção em que uma molécula de água reage com o ácido, abstraindo-lhe o protão:



Isto é, a água funciona como doador de um par de electrões (um dos pares não partilhados do oxigénio, que é utilizado na ligação dativa $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}^+$) e o ácido como aceitante (acomodando o par da ligação $\text{A}-\text{H}$). Do ponto de vista do tratamento matemático, a formulação abreviada 10.68 é equivalente a 10.69.

A constante de equilíbrio da reacção 10.68 é designada *constante de acidez*, *constante de ionização ácida*, ou ainda *constante de dissociação ácida*, K_a :

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{AH}]} \quad (10.70)$$

A constante de equilíbrio da reacção 10.71 (da base conjugada de AH, A^- , com a água) é designada *constante de basicidade*, *constante de ionização básica* ou *constante de dissociação básica*, K_b :



$$K_b = \frac{[\text{AH}][\text{OH}^-]}{[\text{A}^-]} \quad (10.72)$$

A “força” dos ácidos e das bases mede a sua tendência para a cedência ou aceitação de protões (Brønsted). Quantitativamente, a tendência para uma reacção se dar é medida pela constante de equilíbrio, relacionada com a variação de energia de Gibbs associada à reacção:

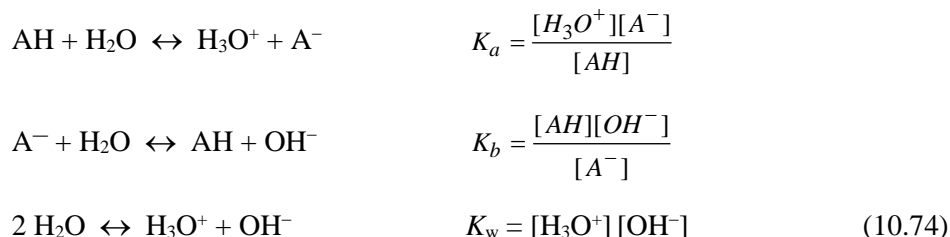
$$\Delta G^0 = -RT \ln K \quad (10.73)$$

Atendendo à sua força, os ácidos são classificados em fortes, moderadamente fortes, fracos e muito fracos, de acordo com os respectivos valores de K_a :

- **fortes:** $K_a > 1$
- **moderadamente fortes:** $1 > K_a > 10^{-2}$
- **fracos:** $10^{-2} > K_a > 10^{-7}$
- **muito fracos:** $K_a < 10^{-7}$

Esta escala refere-se a um determinado solvente (neste caso a água), uma vez que é o solvente que permite a manifestação das propriedades do par conjugado ácido–base em estudo.

A classificação das bases, quanto à sua força, pode ser obtida directamente da dos ácidos se atendermos à relação existente entre a constante de acidez e a constante de basicidade de um par conjugado ácido–base. Com efeito, se somarmos as reacções 10.69 e 10.71 tendo em conta as definições de K_a e de K_b (Eqs. 10.70 e 10.72), obtemos a Eq. 10.74:



A constante de equilíbrio K_w é designada **produto iónico da água**. Para um par ácido-base conjugados, é fácil verificar que $K_w = K_a \times K_b$. Como se sabe, o valor de K_w a 25 °C é de $1,00 \times 10^{-14}$. Assim, uma vez conhecida a constante de acidez de um ácido, facilmente se obtém a constante de basicidade da base conjugada e se classifica esta, tendo em atenção que quanto mais forte é o ácido mais fraca é a correspondente base conjugada.

As concentrações de iões H_3O^+ e OH^- em solução aquosa estão relacionadas entre si através da definição de produto iónico da água, $K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]$, podendo exprimir-se a concentração de ambos os iões referindo apenas uma delas; em geral, usa-se a do ião hidrónio, H_3O^+ . Dado que os valores são números muito pequenos, usa-se o logaritmo decimal do inverso da concentração, que se designa por pH.

$$\text{pH} = \log \left[\frac{1}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \right] = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] \tag{10.75}$$

Em geral, as concentrações de H^+ em solução aquosa estão compreendidas entre 10^{-15} M e 10 M, correspondendo a uma escala de pH de +15 a -1, o que é na verdade bastante prático.

Usando a simbologia: $\text{pX} = \log(1/[\text{X}]) = -\log([\text{X}])$

temos também: $[\text{H}_3\text{O}^+] \times [\text{OH}^-] = K_w$

$$\log[\text{H}_3\text{O}^+] + \log [\text{OH}^-] = \log K_w$$

e: $\text{pH} + \text{pOH} = \text{p}K_w$

A 25 °C: $\text{pH} + \text{pOH} = 14,00$ (10.76)

Na **água pura**, $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-]$, pelo que:

$$\text{pH} = \text{pOH} = 7,00 \tag{10.77}$$

A igualdade de concentrações de H_3O^+ e OH^- define a condição de **neutralidade ácido-base**, que, a 25 °C, equivale a $\text{pH} = 7$. Dado que K_w aumenta com a temperatura (a reacção de dissociação da água é endotérmica), uma solução com $\text{pH} = 7$ será alcalina para temperaturas superiores a 25 °C.

10.4.1.3. Reacções de Neutralização

Podemos alterar o pH de uma solução aquosa por adição de um ácido ou de uma base. Por exemplo, para elevar o pH de uma solução ácida adicionamos uma base, e para diminuir o pH de uma solução básica adicionamos um ácido: as reacções que se dão denominam-se *reacções ácido-base*. Se adicionarmos quantidades equivalentes de ácidos ou bases, denominam-se *reacções de neutralização*. Esta técnica (titulação) permite determinar a quantidade de ácido ou de base que existe numa determinada solução.

Porém, numa reacção de neutralização (titulação) o ponto de equivalência não corresponde necessariamente à neutralidade (pH = 7, a 25 °C). Isto só é assim no caso de reacções entre *ácidos e bases fortes*. Para *ácidos ou bases fracas* haverá reacções de hidrólise, ou seja, reacções do ácido ou da base conjugada com a água, deslocando o equilíbrio para a zona alcalina ou ácida. Por exemplo, se AH for um ácido fraco, A⁻ será uma base mais forte do que a água e terá maior tendência do que esta para captar o protão, $A^- + H_2O \leftrightarrow AH + OH^-$, ficando, portanto, a solução alcalina.

10.4.2. Reacções de Complexação

10.4.2.1. Definição de Composto de Coordenação ou Complexo

Os iões metálicos podem actuar como aceitantes de pares electrónicos (ácidos segundo Lewis) e reagir com entidades doadoras de pares de electrões (bases segundo Lewis) para formar aquilo a que se chama *complexos* ou *compostos de coordenação*.

Define-se *complexo* como a entidade que se forma quando um ião metálico se liga directamente a um grupo de moléculas neutras ou iões, sendo o número de ligações constituídas superior ao estado de oxidação formal do metal. Este estado de oxidação de um metal traduz-se por um número, chamado *número de oxidação*, que se define para cada elemento de tal maneira que o número de oxidação de um ião é igual à sua carga e o número de oxidação de um elemento neutro é zero (ver secção 10.4.4.1).

Num complexo, o ião metálico designa-se *elemento central* e as moléculas ou iões que a ele se ligam chamam-se *ligandos*, dizendo-se que os ligandos se encontram *coordenados* ao elemento central. Exemplos de complexos são:

$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$	ião tetra-aminocobre (II)
$[Al(OH)_4]^-$	ião tetra-hidroxoaluminato (III)
$[Zn(OH)_4]^{2-}$	ião tetra-hidroxozincato (II)

10.4.2.2. Nomenclatura dos Compostos de Coordenação

A designação de um complexo constrói-se da seguinte forma:

- 1) Um prefixo designando o número de ligandos: di, tri, tetra, penta, hexa, etc...
- 2) Nome do ligando (muitas vezes com a terminação “o”, em particular se for aniónico).
- 3) Nome do metal, com a terminação “ato” se o complexo tiver carga negativa, e sem terminação especial se for neutro ou com carga positiva.
- 4) Numeral romano entre parêntesis indicando o estado de oxidação do elemento central.

Entre os ligandos mais vulgares mencionam-se a água (H_2O , aquo) e o amoníaco (NH_3 , amino) como **ligandos neutros**; e os iões halogéneos (fluoro, cloro, bromo, iodo), o ião hidróxido (OH^- , hidroxio) e o ião cianeto (CN^- , ciano) como **ligandos aniónicos**.

Todos estes ligandos se coordenam ao ião metálico através de um só átomo e chamam-se por isso **monodentados**. Outros ligandos, chamados **polidentados** ou **quelantes**, coordenam-se ao elemento central por mais do que um átomo. Um exemplo típico é o ácido etilenodiaminotetraacético (EDTA), que se liga ao metal por seis átomos (ligando **hexadentado**), dois de azoto e quatro de oxigénio, formando aquilo a que se chama **anéis de quelação**. Nestes casos, os complexos tomam o nome de **quelatos**.

10.4.2.3. Estrutura e Ligação Química dos Compostos de Coordenação

O **número de coordenação** de um complexo é igual ao número de ligações que se formam entre o elemento central e o ligando ou ligandos. O arranjo espacial dos ligandos em torno do elemento central define a **estrutura** (ou **geometria**) do complexo.

Um dado elemento central pode formar complexos com números de coordenação e estruturas diferentes. Por exemplo, o Ni(II) , o Co(II) e o Zn(II) formam complexos octaédricos, tetraédricos e quadrangulares planos, com números de coordenação seis e quatro (Fig. 10.6.).

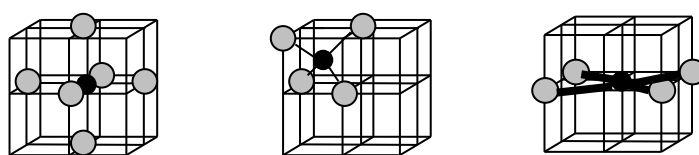


Fig. 10.6. Estruturas octaédrica, tetraédrica e quadrangular plana, os arranjos mais vulgares.

A natureza da ligação química nesta classe de substâncias pode, como em todos os outros casos anteriormente analisados, ser abordada pela Teoria do Enlace de Valência (TEV) ou pela Teoria das Orbitais Moleculares (TOM). Esta análise está fora do âmbito da disciplina, pelo que referimos abaixo, sumariamente, apenas um exemplo de aplicação da TEV, o qual é elucidativo da natureza da ligação química nos complexos.

Para aplicar a TEV ao caso dos compostos de coordenação, Pauling admitiu ser possível construir **ligações covalentes dativas** entre os ligandos e o elemento central, sendo o par electrónico partilhado cedido pelo ligando. Para isso, o elemento central deverá tornar

disponível um número de orbitais vazias para receber os pares electrónicos dos ligandos, em número igual ao número de coordenação do elemento central no complexo.

A orientação espacial destas orbitais deve minimizar a repulsão entre os pares electrónicos, ou, na linguagem da TEV, as orbitais atómicas do metal devem sofrer a hibridação adequada à geometria espacial do complexo. A Fig. 10.7 mostra as geometrias correspondentes aos diferentes números de coordenação e as respectivas hibridações das orbitais atómicas.

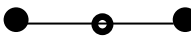
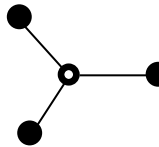
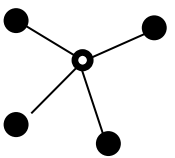
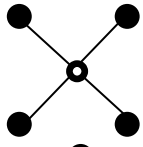
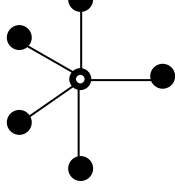
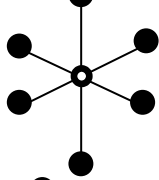
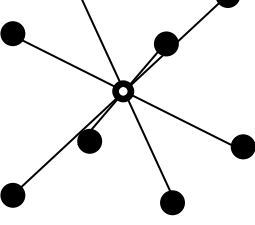
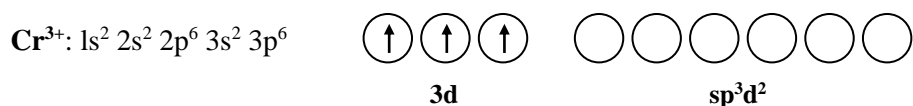
<i>Nº de Coordenação</i>	<i>Geometria</i>	<i>Hibridação</i>
2		sp, pd, sd
3		sp ² , p ² d
4		sp ³
4		p ² d ² , sp ² d
5		sp ³ d, spd ³
6		sp ³ d ²
8		sd ³

Fig. 10.7. Geometrias correspondentes aos números de coordenação 2, 3, 4, 5, 6 e 8; e hibridações das orbitais atómicas compatíveis.

Tomemos como exemplo o complexo hexaminocrómio (III), $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, cujo número de coordenação é 6. A geometria adequada à minimização das repulsões é a *octaédrica* e a hibridação adequada à disposição de 6 orbitais com esta orientação espacial é, como foi referido no Cap. 7, a hibridação sp^3d^2 (Fig. 10.7) envolvendo duas das cinco orbitais 3d, a orbital 4s e as três orbitais 4p do crómio. A distribuição dos 21 electrões do ião Cr^{3+} será, portanto, a seguinte:



As ligações metal–ligando resultam da coalescência das 6 orbitais híbridas sp^3d^2 (vazias) do elemento central com orbitais sp^3 do átomo de azoto dos 6 ligandos ocupadas por um par de electrões.

Em geral, os complexos resultam da formação de ligações covalentes dativas ligando→metal, sendo as orbitais envolvidas pares isolados do ligando e orbitais do metal com forte carácter d. Consequentemente, qualquer espécie química dispondo de pares de electrões isolados e capaz de funcionar como base de Lewis pode funcionar como ligando: é o caso da água e do ião hidróxido, espécies sempre presentes nos processos electroquímicos conducentes à corrosão dos metais. Ou seja, a generalidade dos iões metálicos existe em solução sob a forma de aquo-complexos ou hidroxocomplexos, dependendo do pH.

A relevância deste facto para os fenómenos de corrosão e para a escolha de métodos de protecção contra a corrosão será analisada no Cap. 11.

10.4.2.4. Constantes de Estabilidade dos Compostos de Coordenação

As reacções de formação dos complexos são reacções reversíveis, às quais estão associadas constantes de equilíbrio designadas *constantes de estabilidade*.

Suponhamos um complexo ML_m em que M representa o elemento central (ião metálico), L é o ligando e m é o número de coordenação. A constante de equilíbrio para a reacção de formação:



escreve-se:

$$\beta_m = \frac{[\text{ML}_m]}{[\text{M}][\text{L}]^m} \quad (10.79)$$

e chama-se *constante de estabilidade* do complexo ML_m .

As *reacções de formação* de complexos ocorrem normalmente por fases:





A K_1, K_2, \dots, K_m chamam-se *constantes de estabilidade parciais*. Verifica-se facilmente que:

$$\beta_m = K_1 \times K_2 \times \dots \times K_m \quad (10.80)$$

Os valores das constantes de estabilidade dão, naturalmente, indicações sobre a tendência para a formação de determinados complexos. A estabilidade dos compostos de coordenação é condicionada por vários factores, os quais dependem das características do elemento central (configuração electrónica, estado de oxidação, raio iónico, energia de ionização, electronegatividade) e das características dos ligandos (força básica, número e natureza dos átomos doadores, dimensões e geometria dos anéis de quelação e efeitos estereoquímicos).

10.4.3. Reacções de Dissolução–Precipitação

10.4.3.1. Solubilidade

O equilíbrio que vamos estudar agora é aquele que se estabelece entre uma solução de um sal dissolvido em água e o sal na fase sólida (precipitado). A concentração molar do sal na solução em equilíbrio com a fase sólida designa-se **solubilidade** do sal, S . Nessa situação, há equilíbrio entre a fase sólida e a solução (isto é, a velocidade de **dissolução** do sólido é igual à sua velocidade de formação a partir dos iões existentes em solução – **precipitação**) e a solução diz-se **saturada**.

Muitos sais dissolvem-se facilmente em água. A esta classe de sais pertencem:

- a) todos os nitratos, cloratos e acetatos
- b) os sais dos metais alcalinos ($\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+$) e de amónio (NH_4^+)
- c) quase todos os cloretos, brometos e iodetos (com excepção dos de $\text{Cu}^+, \text{Ag}^+, \text{Tl}^+, \text{Pb}^{2+}, \text{Hg}^{2+}$, e do HgI_2 e BiI_3)
- d) quase todos os sulfatos (com excepção dos de $\text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}, \text{Pb}^{2+}$).

Outros sais são bastante insolúveis em água. Nesta classe incluem-se:

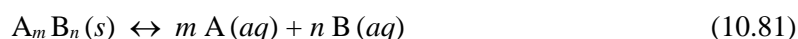
- a) quase todos os hidróxidos (excepto os dos metais alcalinos)
- b) os sulfuretos de metais de transição
- c) os carbonatos e os fosfatos (excepto os dos metais alcalinos).

Para efeitos práticos, é costume considerar um sal *insolúvel* quando a sua solubilidade é menor que 10^{-2} M, entendendo-se por solubilidade a quantidade máxima de sal que é possível dissolver em água por unidade de volume de solução. A **solubilidade** é, portanto, igual à **concentração molar da solução saturada do sal**.

10.4.3.2. Produto de Solubilidade

Para os sais insolúveis (no sentido prático) em água, é importante a consideração da constante de equilíbrio para o processo de dissolução do sal. (Já para sais bastante solúveis em água não se utiliza a constante de equilíbrio, porque as concentrações de iões nas soluções saturadas são tão elevadas que estamos muito longe da situação em que é válido usar concentrações em vez de actividades.)

Consideremos um precipitado de um sal pouco solúvel $A_m B_n$ em equilíbrio com a sua solução, isto é, em presença da sua solução saturada a uma determinada temperatura (T):



A constante de equilíbrio será:

$$K_S = [A]^m \times [B]^n \quad (10.82)$$

pois, como vimos, a actividade de um sólido puro é unitária. Esta constante K_S é designada **produto de solubilidade** do sal $A_m B_n$ à temperatura T .

10.4.3.3. Relação entre Solubilidade e Produto de Solubilidade

Se o produto iónico $[A]^m [B]^n$ relativo a uma dada solução exceder, em qualquer momento, o valor de K_S ocorre a precipitação do sal $A_m B_n$, único meio pelo qual o equilíbrio pode ser restabelecido.

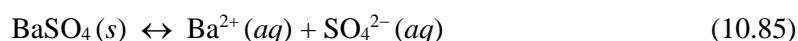
A relação entre solubilidade (S) e produto de solubilidade (K_S) obtém-se facilmente. Consideremos um caso simples em que exista apenas o electrólito $A_m B_n$ dissolvido em água, e seja S a sua solubilidade (número de moles de $A_m B_n$ por litro de solução). Admitindo que $A_m B_n$ dissolvido se dissocia totalmente nos seus iões (o que é válido para concentrações muito baixas), a solução saturada terá mS moles de A e nS moles de B por litro de solução. O produto de solubilidade K_S virá então:

$$K_S = [A]^m \times [B]^n = (mS)^m \times (nS)^n = m^m \times n^n \times S^{m+n} \quad (10.83)$$

pelo que a solubilidade de $A_m B_n$ será dada por:

$$S = \left(\frac{K_S}{m^m \times n^n} \right)^{\frac{1}{m+n}} \quad (10.84)$$

Tomando como exemplo a dissolução do sulfato de bário,



a relação entre o produto de solubilidade e a solubilidade será:

$$S = \sqrt{K_S}$$

dado que:

$$K_S = [Ba^{2+}] [SO_4^{2-}]$$

Note que a comparação directa dos produtos de solubilidade de dois sais com diferentes estequiometrias ($m:n$) não nos dá a relação de solubilidades entre estes.

10.4.3.4. Factores que afectam a Solubilidade dos Sais

Além de factores que, como a temperatura, afectam o equilíbrio de qualquer tipo de reacção, há factores específicos condicionantes do equilíbrio dissolução–precipitação, nomeadamente o efeito do ião comum, o pH do meio e a presença de agentes complexantes.

10.4.3.4.1. Efeito do Ião Comum

A presença em solução aquosa de um ião igual a um dos originados pela dissolução do electrólito A_mB_n reduz a solubilidade desse electrólito (*efeito do ião comum*). Por exemplo, a adição de sulfato de cobre à solução saturada de sulfato de bário anteriormente considerada provoca a precipitação de sulfato de bário.

Qualitativamente, este efeito compreende-se raciocinando, por exemplo, em termos do princípio de Le Chatelier: a adição do ião sulfato, aumentando a concentração deste ião, é contrariada através da precipitação do sal menos solúvel.

Para analisar este efeito de forma quantitativa, admitamos ser S' a solubilidade neste caso e c a concentração do ião comum (ião A, por hipótese) não devida a dissolução do electrólito A_mB_n . No equilíbrio (com o precipitado) as concentrações de A e de B serão:

$$[A] = mS' + c \quad (10.86a)$$

$$[B] = nS' \quad (10.86b)$$

sendo:
$$K_S = (mS' + c)^m \times (nS')^n \quad (10.87)$$

É fácil concluir que, se K_S se mantém constante, então a solubilidade S' tem de ser menor do que na ausência do ião comum ($S' < S$). Para calcular a solubilidade em presença de um ião comum há que resolver a Eq. 10.87 em ordem a S' , o que não é muito simples nos casos em que $m > 1$ e $n > 1$, a não ser que mS' seja desprezável em relação a c . Neste último caso virá:

$$K_S = c^m (nS')^n \quad (10.88)$$

e:

$$S' = \left(\frac{K_S}{c^m \times n^n} \right)^{1/n} \quad (10.89)$$

10.4.3.4.2. Efeito do pH

A solubilidade de sais derivados de ácidos fracos ou bases fracas depende do pH do meio. Considere-se, por exemplo, a dissolução do acetato de sódio, CH_3COONa :



Além deste equilíbrio, teremos também o equilíbrio ácido–base do ião acetato:



Um aumento da concentração de H^+ (adicionando, por exemplo, ácido clorídrico) deslocará o equilíbrio 10.91 para a esquerda, fazendo diminuir a concentração de ião acetato e formando ácido acético. Esta diminuição da concentração de acetato deslocará por sua vez o equilíbrio 10.90 para a direita, aumentando a solubilidade do sal.

Em síntese, a solubilidade de um sal derivado de um ácido fraco aumenta com o aumento da acidez do meio. Um raciocínio idêntico permitiria concluir que a solubilidade de um sal derivado de uma base fraca diminui com o aumento da acidez do meio.

A análise quantitativa deste efeito é habitualmente feita com a introdução do conceito de **produto de solubilidade condicional**, K_S' , definido por:

$$K_S' = [\text{A}]^m \times [\text{B}]^n \quad (10.92)$$

em que $[\text{A}]'$ é a concentração de A sob qualquer forma (excepto quando ligado a B).

$$[\text{A}]' = [\text{A}] + [\text{AH}] = [\text{A}] \times \left(1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_a} \right) = \alpha_A \times [\text{A}]$$

Neste caso, a substituição em 10.92, dá:

$$K_S' = [\text{A}]^m \times [\text{B}]^n \times \alpha_A^m = \alpha_A^m \times K_S \quad (10.93)$$

Sendo $\alpha > 1$, então $K_S' > K_S$, ou seja, a solubilidade aumenta neste caso. O produto de solubilidade condicional pode ser calculado para cada valor de pH e utilizado em vez do produto de solubilidade convencional, uma vez que já contém em si as correcções devidas à acidez do meio.

10.4.3.4.3. Efeito da presença de complexantes

O efeito da presença de espécies que complexem o ião metálico B em solução aquosa na solubilidade do sal A_mB_n pode analisar-se de modo análogo ao caso anterior. Qualitativamente, a diminuição da concentração de B livre (algum B passa a existir sob a forma de complexo) desloca o equilíbrio para a direita, ou seja, *a solubilidade aumenta na presença de iões complexantes*.

Quantitativamente, é introduzido um novo **produto de solubilidade condicional**, definido por:

$$K_S' = [\text{A}]^m [\text{B}]^n \quad (10.94)$$

em que $[\text{B}]'$ é a soma das concentrações no equilíbrio de todas as espécies contendo B (não ligado a A).

As concentrações das espécies contendo B relacionam-se com as constantes de estabilidade (Eq. 10.79 e seguintes), obtendo-se uma relação entre produto de solubilidade e produto de solubilidade condicional, dependente daquelas constantes de estabilidade.

Um dos efeitos complexantes mais importantes no fenómeno da corrosão é a **formação de complexos com o anião precipitante**, em particular com o ião hidróxido, OH^- . Sumariamente, em meio básico os hidróxidos de alguns iões metálicos reagem com o excesso de hidróxido, acabando por dissolver-se. Exemplos já apontados são os do alumínio, zinco, chumbo, etc...

10.4.4. Reacções de Oxidação–Redução

As reacções de **oxidação–redução** (ou **redox**) são reacções químicas em que se verifica *transferência de electrões* entre reagentes; elas envolvem variação do número de oxidação de elementos constituintes das espécies que reagem.

10.4.4.1. Número de Oxidação

Como se sabe, o **número de oxidação** de um átomo, isolado ou integrado numa espécie química, é o número de electrões, perdido ou recebido, real ou formalmente, por esse átomo em relação à neutralidade. O número de oxidação é, tal como o nome diz (oxidação), positivo quando os electrões são perdidos e negativo no caso oposto.

Para espécies monoatómicas, o número de oxidação é simplesmente igual à carga da espécie: $n = 1$ para o ião Na^+ , $n = -1$ para o ião Cl^- , ou $n = 2$ para o ião Ca^{2+} . Aqui a perda ou ganho de electrões é real, isto é, os átomos de sódio e de cloro, respectivamente, perderam e ganharam um electrão para formarem os respectivos iões.

A perda ou ganho de electrões pode também ser formal. Por exemplo, o número de oxidação do oxigénio na molécula de H_2O é igual a -2 . Isto não significa que o oxigénio tenha recebido realmente dois electrões, um de cada átomo de hidrogénio. Significa sim que as ligações O-H são fortemente polarizadas, estando os respectivos pares electrónicos preferencialmente sobre o átomo de oxigénio (mais electronegativo). O oxigénio recebe formalmente dois electrões, um de cada átomo de hidrogénio. Seguindo o mesmo raciocínio, conclui-se que o número de oxidação do oxigénio na água oxigenada (peróxido de hidrogénio, H_2O_2) ou noutros peróxidos, $\text{RO}_2\text{R}'$, é igual a -1 . De facto, neste composto, cada átomo de oxigénio forma uma ligação com um átomo de hidrogénio (menos electronegativo), recebendo formalmente um electrão, e outra com o outro átomo de oxigénio (com a mesma electronegatividade), na qual o par electrónico é igualmente partilhado, não decorrendo desta última ligação nenhum ganho ou perda de electrões.

Como exercício, preveja o número de oxidação do oxigénio na molécula F_2O .

Os raciocínios anteriores podem ser convertidos em determinadas **regras**, nomeadamente:

- a) O número de oxidação de qualquer elemento livre é zero.
- b) O número de oxidação de um ião é dado pela sua carga.
- c) O número de oxidação do oxigénio é geralmente -2 . Excepções são o oxigénio molecular (igual a 0) e os peróxidos (igual a -1).
- d) O número de oxidação do hidrogénio é geralmente $+1$ (nos hidretos metálicos é -1).
- e) A soma dos números de oxidação dos elementos constituintes de um ião é igual à carga do ião, e numa molécula é zero.

As regras **a)** a **c)** decorrem da discussão anterior. A regra **d)** resulta da electronegatividade intermédia do hidrogénio: menos electronegativo do que a generalidade dos não-metais e mais electronegativo do que os metais. Assim, sendo monovalente, o hidrogénio perde formalmente um electrão quando se liga a um não-metal ($n = 1$) ou ganha formalmente um electrão quando se liga a um metal para formar um hidreto metálico ($n = -1$).

A regra **e)** é óbvia, sendo apenas relevante ilustrar a sua aplicação. Imagine que se pretende determinar o número de oxidação do enxofre, n , no ião sulfato, SO_4^{2-} . A aplicação da regra conduz à seguinte relação:

$$n (\text{enxofre}) + 4 \times (-2) (\text{quatro oxigénios}) = -2 (\text{carga do ião})$$

ou seja: $n = 6$

Como exercício, calcule o número de oxidação do enxofre no ião sulfito, SO_3^{2-} .

A variação do número de oxidação pode assim entender-se como devida ao ganho ou perda de electrões por parte de uma dada espécie ou de um elemento nessa espécie.

Uma **oxidação** consiste numa perda de electrões por parte da espécie que a sofre, isto é, que é oxidada, havendo então um aumento do seu número de oxidação ou do número de oxidação de um elemento que ela contenha. Uma **redução** corresponde a um ganho de electrões, e na espécie que é reduzida haverá um elemento cujo número de oxidação diminui.

Numa reacção de **oxidação–redução** (redox) o número de electrões cedidos por uma dada espécie tem que ser igual ao número de electrões ganhos por uma outra.

As substâncias que possuem grande afinidade para os electrões causam a oxidação de outras ao retirarem-lhes electrões, reduzindo-se. Diz-se que actuam como **oxidantes**. As substâncias que têm tendência para fornecer electrões, oxidando-se, causam a redução de outras substâncias, sendo por isso designadas **redutoras**.

Veremos na secção 10.5 que numa reacção de oxidação–redução é possível separar a reacção global nas suas duas reacções parciais, de oxidação e redução. Indica-se assim claramente qual a espécie que ganha electrões e qual a espécie que os perde.

Como nota final, é da maior importância que o leitor se aperceba de que os processos de transferência de electrão ou de carga são muito mais gerais e importantes em química do que se poderia concluir de um estudo clássico de reacções redox (que não faremos). De facto, a aceitação ou a doação de pares electrónicos nos ácidos ou bases de Lewis são processos de transferência de carga, embora não provoquem variações do número de oxidação (não são processos redox). A formação de ligações ligando–metal em complexos também envolve transferência de carga do ligando para o metal, mais uma vez sem variação do número de oxidação. Pense nisto.

As reacções redox que nos interessam em especial são as electroquímicas, que passamos a analisar.

10.5. Electroquímica

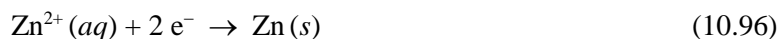
Suponhamos um metal, por exemplo zinco, mergulhado numa solução aquosa contendo iões Zn^{2+} , e imaginemos que observamos os átomos à superfície do metal. Estes átomos estão animados de vibrações, algumas das quais terão energia suficiente para quebrar a ligação à rede. Se um destes átomos puder ser de algum modo estabilizado, pode abandonar o metal, dissolvendo-se. Tal estabilização é possível *se o átomo se dissolver sob a forma de ião, deixando os seus electrões de valência no metal*, dado que, como já referimos, a água com o seu pequeno tamanho e elevado momento dipolar é muito eficaz na estabilização de iões, solvatando-os ou formando aquo-complexos.

Neste processo, ocorrem simultaneamente a **dissolução** do átomo de Zn e a sua **oxidação**, dado que o átomo perde os seus electrões de valência quando abandona a estrutura metálica.



Além disso, o metal (a estrutura metálica), perdendo cargas positivas (os iões Zn^{2+}), se era inicialmente neutro adquire **carga negativa** em consequência do mesmo processo.

Foquemos agora a nossa atenção nos iões Zn^{2+} em solução. Estes iões estão também animados de movimentos, agora translacionais, colidindo por vezes com a superfície do metal. Em algumas destas colisões, o ião encontrará eventualmente uma posição adequada da rede cristalina onde poderá ficar retido, depositando-se. Quando isto acontece, o ião passa a partilhar os electrões das bandas do metal (readquire os seus electrões de valência), reduzindo-se.



Neste outro processo ocorre a **deposição** em simultâneo com a **redução** do ião metálico, sendo a velocidade deste processo proporcional à concentração de Zn^{2+} . Obviamente, a estrutura metálica, recebendo cargas positivas (os iões Zn^{2+}), adquire carga **positiva**.

A partir do momento em que se mergulha o metal na solução começam a dar-se simultaneamente estes dois processos, o fornecimento de iões zinco à solução por parte do metal (dissolução do metal) e a deposição de zinco sobre o metal, até ser atingindo o estado de equilíbrio (quando as velocidades dos dois processos se igualam). A Eq. 10.97 designa-se **equação parcial de eléctrodo** e escreve-se convencionalmente (ver adiante) como uma equação de redução.



Nestas condições, a estrutura metálica adquire uma **carga eléctrica**, positiva ou negativa consoante a predominância de um dos dois processos, deposição ou dissolução, respectivamente. Este estado de equilíbrio dinâmico é caracterizado por um potencial, chamado **potencial de eléctrodo**. Como a reacção 10.97 foi escrita como uma redução, o potencial é de redução. Um potencial positivo significa que o processo dominante foi o de redução/deposição, enquanto um potencial negativo significa que foi a oxidação/dissolução o processo dominante. Este potencial não é medido em relação ao potencial zero (terra), mas sim em relação a um eléctrodo de referência que será adiante definido.

Suponhamos agora que mergulhamos cobre metálico numa solução aquosa de Cu^{2+} , obtida por dissolução de sulfato de cobre. Os processos descritos para o zinco ocorrem de forma idêntica, mas a carga adquirida pelo cobre (estrutura metálica) no equilíbrio só por enorme coincidência seria igual à carga do zinco no equilíbrio. O potencial de eléctrodo será, portanto, também diferente.

Como em qualquer situação de equilíbrio, a carga adquirida por um metal em equilíbrio com os seus iões (e consequentemente o seu potencial de eléctrodo) depende obviamente da energia Gibbs do conjunto dos processos redox e dissolução–precipitação e ainda das concentrações das espécies envolvidas. Esta relação (a estabelecer rigorosamente na secção 10.5.4) depende de vários factores; no entanto, é intuitivo que os metais mais electronegativos (em rigor, os metais com menor valor da energia de Fermi, E_F ; ver Cap.12) tenham maior tendência para conservar os seus electrões, sendo privilegiadas as reacções de redução/precipitação. Estas reacções conduzem à acumulação de cargas positivas no metal. Estes metais têm assim potenciais de eléctrodo mais elevados do que outros menos electronegativos, se outros factores não interferirem. Dos dois metais considerados, o cobre é o mais electronegativo, tendo de facto o maior potencial de eléctrodo.

Suponhamos agora que ligamos com um condutor eléctrico as placas de cobre e de zinco em equilíbrio com as soluções dos respectivos iões (Fig. 10.8). Sendo o potencial do cobre superior ao do zinco, os electrões fluirão do zinco para o cobre.

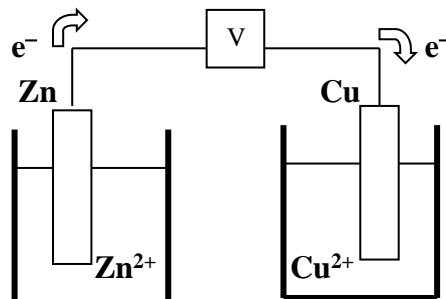
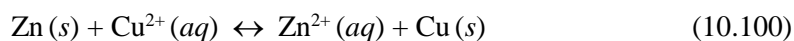


Fig. 10.8. Representação esquemática da ligação de um eléctrodo de cobre a um eléctrodo de zinco.

Como consequência desta transferência de electrões, os equilíbrios parciais de eléctrodo:



são perturbados e, de acordo com o Princípio de Le Chatelier, no recipiente da esquerda o zinco dissolver-se-á e no da direita os iões cobre depositar-se-ão, de acordo com a **reacção global da pilha**:



No recipiente da direita, de início electricamente neutro graças à existência em igual número de iões SO_4^{2-} e Cu^{2+} , passa a existir excesso de SO_4^{2-} , o que leva rapidamente à interrupção do fornecimento de novos electrões ao eléctrodo de cobre. Do mesmo modo, no recipiente da esquerda a oxidação do zinco leva à acumulação de iões Zn^{2+} na solução, não neutralizados por contra-íões SO_4^{2-} .

Para restabelecer a neutralidade eléctrica das soluções e permitir a continuação do fluxo de electrões é adicionada uma **ponte salina** fechando o circuito (Fig. 10.9).

A ponte salina é constituída por uma solução aquosa de iões (electrólito), inactivos para o processo de oxidação-redução, semi-imobilizada num gel (por exemplo, agar-agar). Após a sua inclusão no circuito, a ponte salina repõe a neutralidade eléctrica das soluções através das **trocas iónicas** adequadas em cada recipiente, permitindo a continuação das reacções de eléctrodo e a consequente passagem de corrente eléctrica.

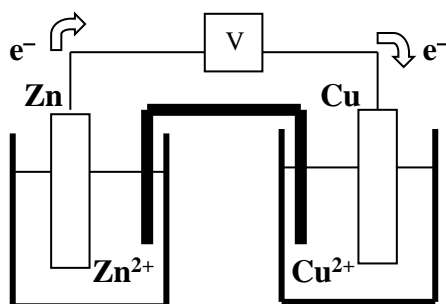


Fig. 10.9. Representação esquemática de dois eléctrodos de Cu e de Zn ligados por uma ponte salina (Pilha de Daniell).

As reacções electroquímicas não exigem a separação dos eléctrodos em recipientes diferentes. De facto, a mesma reacção ocorreria se se mergulhasse zinco metálico numa solução aquosa de sulfato de cobre. Neste caso, os iões Cu^{2+} migrariam até à superfície do zinco e aí iriam sofrer redução, depositando-se sobre o zinco. Isto é, as reacções de oxidação–redução resultam da transferência directa de electrões do doador para o aceitante. A reacção global (Eq. 10.100) e a posição do equilíbrio são as mesmas, independentemente da maneira como o processo ocorre.

10.5.1. Células Electroquímicas

O dispositivo representado na Fig. 10.9 é uma **célula electroquímica**, que consiste num par de eléctrodos ligados por um condutor metálico externo. **Eléctrodo** é um conjunto de duas ou mais fases, uma das quais é uma fase sólida condutora, onde têm lugar as reacções electroquímicas (reacções de transferência de carga).

Uma célula electroquímica pode ser de dois tipos: **célula galvânica** (**célula voltaica** ou **pilha**) se produz energia eléctrica; e **célula electrolítica** se requer uma fonte externa de energia eléctrica. A célula que vimos comporta-se como uma célula galvânica, pois quando se ligam os dois eléctrodos por um fio condutor produz-se energia eléctrica, originando-se espontaneamente uma corrente de electrões do eléctrodo de zinco para o de cobre. É possível ter a mesma célula a funcionar como uma célula electrolítica. Para isso, introduz-se uma bateria no circuito externo que força os electrões a deslocarem-se no sentido oposto através do fio condutor; nestas condições, o zinco deposita-se e o cobre dissolve-se. Estes processos consomem energia da bateria.

Frequentemente, como no caso apontado, a alteração do sentido da corrente causa simplesmente a inversão no sentido das reacções que ocorrem nos eléctrodos; quando assim acontece as células dizem-se **electroquimicamente reversíveis**. Quando a inversão da corrente resulta em reacções químicas totalmente diferentes, num ou em ambos os eléctrodos, as células chamam-se **electroquimicamente irreversíveis**.

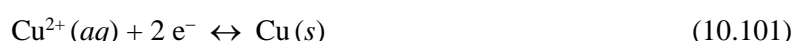
10.5.2. Processos de Eléctrodo

Uma célula electroquímica é constituída por um par de eléctrodos, em cada um dos quais ocorre um processo electródico. Em ambos os casos, célula galvânica ou electrolítica, o eléctrodo no qual se dá a *redução* chama-se **cátodo** e o eléctrodo no qual se dá a *oxidação* chama-se **ânodo**.

Vejamos algumas reacções catódicas e anódicas típicas.

Reacções catódicas:

- 1) Deposição de metais sobre uma superfície metálica. É possível remover iões metálicos de uma solução desta maneira.



- 2) Formação de hidrogénio gasoso. A libertação de hidrogénio observa-se muitas vezes em eléctrodos de células que não contém outras espécies mais facilmente redutíveis.



- 3) Variação do estado de oxidação de um ião em solução (diminuição do número de oxidação). Num eléctrodo de platina (a platina comporta-se como um metal inerte, não se oxidando nestas condições) pode ter-se a reacção:



Reacções anódicas:

- 1) Dissolução da fase sólida de um eléctrodo metálico. São deste tipo as reacções de corrosão dos metais.



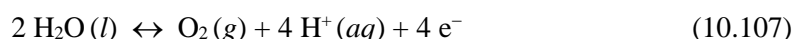
- 2) Oxidação de iões de halogéneos.



- 3) Variação do estado de oxidação de um ião em solução (aumento do número de oxidação).



- 4) Formação de oxigénio gasoso. Na ausência de espécies mais facilmente oxidáveis, a oxidação da água pode dar-se no ânodo originando como produto o oxigénio.

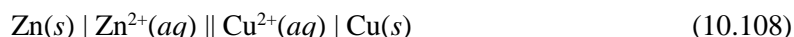


10.5.3. Convenções em Electroquímica. Representação da Pilha e Força Electromotriz

As convenções em electroquímica são importantes para evitar confusão no sinal da diferença de potencial entre os dois eléctrodos de uma célula galvânica e no sentido espontâneo das

reações de eléctrodo. Não há problema em determinar experimentalmente qual dos eléctrodos é positivo – um aparelho de medida dará essa indicação. Além disso, é fácil recordar que os electrões (cargas negativas) se deslocam no circuito externo para o eléctrodo positivo. No entanto, é necessária uma convenção para representar uma célula galvânica em notação abreviada e indicar através do sinal da diferença de potencial entre eléctrodos o sentido espontâneo do movimento dos electrões.

A célula que vimos representa-se abreviadamente:

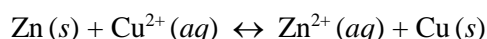


Os dois metais estão nas extremidades, esquerda e direita, separados das respectivas soluções por uma linha vertical (\mid), que indica a *separação das fases*. A linha dupla (\parallel) representa a *ponte salina*.

Por convenção, a diferença de potencial $\Delta\phi$ entre os dois eléctrodos é o potencial do cátodo (que deverá representar-se à direita) menos o potencial do ânodo (que deverá representar-se à esquerda).

$$\Delta\phi = \phi_{\text{cát.}} - \phi_{\text{ânodo}} \quad (10.109)$$

Desta maneira, a diferença de potencial será positiva ($\Delta\phi > 0$) e indica que os electrões se movem da esquerda (ânodo) para a direita (cátodo) através do circuito externo, e que, portanto, se dá oxidação à esquerda e redução à direita. Nestas circunstâncias, o equilíbrio:



evolui espontaneamente da esquerda para a direita, e a reacção continuará a dar-se neste sentido enquanto $\Delta\phi > 0$.

A diferença de potencial de uma célula galvânica depende também da intensidade da corrente que atravessa o circuito. O valor máximo de $\Delta\phi$ verifica-se quando o processo ocorre reversivelmente, ou seja, quando a intensidade da corrente, i , é desprezável. No limite, quando i tende para zero, $\Delta\phi$ chama-se *força electromotriz (f.e.m.)* da célula (diferença de potencial em circuito aberto).

10.5.4. Potencial de Eléctrodo. Equação de Nernst

Referimos anteriormente que o potencial de eléctrodo depende da variação da energia de Gibbs no conjunto dos processos redox/dissolução–precipitação e das concentrações das espécies envolvidas, como em qualquer outra situação de equilíbrio.



a variação da energia de Gibbs é dada por:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln Q \quad (10.111)$$

onde:

$$Q = \left[\frac{1}{M^{n+}} \right] \quad (10.112)$$

Em electroquímica são medidos potenciais, sendo assim conveniente relacionar a variação da energia de Gibbs com o potencial eléctrico medido experimentalmente. Num processo electroquímico surge um tipo de trabalho diferente do que é realizado pelas forças de pressão (pdV): o **trabalho eléctrico**, w_{el} , ou seja:

$$\Delta U = q + w + w_{el}$$

É possível demonstrar que ΔG é igual a esse trabalho eléctrico, num processo a temperatura e pressão constantes. A demonstração é apresentada a seguir a *título ilustrativo*.

Partindo das relações introduzidas no Cap. 9,

$$dG = dH - TdS - SdT$$

$$dH = dU + pdV + Vdp$$

$$dU = dq + dw + dw_{el}$$

$$dS = dq/T$$

$$\text{obtém-se: } dG = dw_{el} + Vdp - SdT$$

Se as reacções de eléctrodo se processarem a pressão e temperatura constantes ($dp = 0$ e $dT = 0$), virá:

$$dG = dw_{el}$$

ou, para uma variação finita:

$$\Delta G = w_{el} \quad (10.113)$$

Como sabemos, o trabalho realizado pelo sistema é máximo se o processo é reversível, pelo que, para um processo qualquer, ΔG representa o trabalho máximo que o sistema pode realizar num processo a pressão e temperatura constantes.

Numa célula galvânica, o trabalho w_{el} , sendo um trabalho de natureza eléctrica, é igual ao produto da diferença de potencial E pela carga transferida reversivelmente, nF Coulomb (sendo n o número de electrões permutados entre os reagentes e F a carga correspondente a 1 mole de electrões):⁴

$$\Delta G = -nFE \quad (10.114)$$

O sinal $-$ aparece porque, para um processo espontâneo, ΔG é negativo, nF é positivo e, segundo a convenção adoptada, E é positivo.

⁴ A carga de uma mole de electrões é igual ao produto da constante de Avogadro pela carga do electrão ($F = 6,022 \times 10^{23} \times 1,602 \times 10^{-19} = 96\,485 \text{ C mol}^{-1}$) e é designada **constante de Faraday**.

Substituindo o resultado 10.114 na Eq. 10.111 e dividindo ambos os membros da equação obtida por $-nF$, vem:

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln Q \quad (10.115)$$

A Eq. 10.115, designada *equação de Nernst*, relaciona o potencial de eléctrodo E com o potencial de eléctrodo em condições padrão E^0 e com as concentrações das espécies em solução (através do quociente reaccional Q).

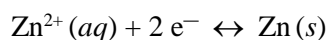
À temperatura de 25 °C ($T = 298$ K), substituindo os valores numéricos das constantes ($R = 8,314$ J K⁻¹ mol⁻¹; $F = 96500$ C mol⁻¹) e passando para logaritmos decimais ($\ln x = 2,303 \times \log x$) obtém-se uma forma de utilização mais prática da *equação de Nernst*:

$$E = E_0 - \frac{0,0591}{n} \log Q \quad (10.116)$$

10.5.5. Potenciais de Eléctrodo: Alguns Exemplos

Apliquemos a Eq. 10.116 a quatro casos representativos, à temperatura de 25 °C.

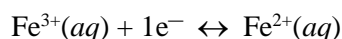
1) O caso mais simples é do tipo da reacção 10.110, por exemplo:



O quociente reaccional é dado por $Q = 1/[\text{Zn}^{2+}]$ e o número de electrões posto em jogo, por átomo, é $n = 2$. Substituindo em 10.116, obtém-se:

$$E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 - \frac{0,059}{2} \log \left[\frac{1}{[\text{Zn}^{2+}]} \right] \quad (10.117)$$

2) Um segundo caso é o da reacção 10.103, em que ambas as espécies redox são iões em solução:



Neste caso o quociente reaccional é dado por:

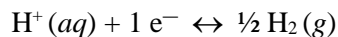
$$Q = \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]}$$

e o número de electrões permutados é $n = 1$. Substituindo em 10.116, vem:

$$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 - \frac{0,059}{1} \log \left[\frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]} \right] \quad (10.118)$$

Os terceiro e quarto casos dizem respeito a eléctrodos nos quais um ou mais componentes são espécies gasosas. São os casos dos eléctrodos de hidrogénio e de oxigénio. Nestes casos, o quociente reaccional é escrito em função das *concentrações das espécies em solução* e das *pressões parciais das espécies gasosas*.

3) Para o *eléctrodo de hidrogénio*:



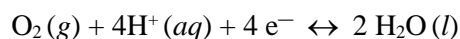
teremos:

$$Q = \frac{p_{\text{H}_2}^{1/2}}{[\text{H}^+]}$$

Tendo em conta que $n = 1$ e substituindo na Eq. 10.116, obtém-se:

$$E_{\text{H}^+/\text{H}_2} = E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0 - \frac{0,059}{1} \log \frac{p_{\text{H}_2}^{1/2}}{[\text{H}^+]} \quad (10.119)$$

4) Finalmente, para o *eléctrodo de oxigénio*:



O quociente reaccional será dado por:

$$Q = \frac{1}{p_{\text{O}_2} \times [\text{H}^+]^4}$$

O número de electrões permutados é $n = 4$. Substituindo na Eq. 10.116, obtém-se:

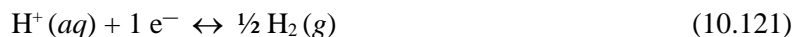
$$E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} = E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^0 - \frac{0,059}{4} \log \frac{1}{p_{\text{O}_2} \times [\text{H}^+]^4} \quad (10.120)$$

Note, desde já, que os potenciais dos eléctrodos de hidrogénio e de oxigénio dependem do logaritmo da concentração hidrogeniónica, ou seja, dependem do pH. As equações 10.119 e 10.120 são da maior importância no estudo da corrosão, como veremos no Cap.11.

10.5.6. Eléctrodo Padrão de Hidrogénio. Série Electroquímica dos Metais

Os potenciais de eléctrodo têm de ser medidos em relação a um *eléctrodo de referência*. Por convenção, o eléctrodo de referência é o *eléctrodo padrão de hidrogénio*, cujo potencial é definido como sendo 0 V a todas as temperaturas. O potencial de qualquer eléctrodo medido em relação ao eléctrodo padrão de hidrogénio, à mesma temperatura, pode tomar-se assim como o seu potencial absoluto.

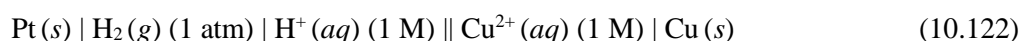
O eléctrodo padrão de hidrogénio baseia-se no processo redox:



no qual nenhum dos elementos do par é um metal. Eléctrodos deste tipo necessitam de um condutor eléctrico, cujas funções são receber ou ceder os electrões produzidos ou consumidos no processo redox e assegurar a ligação eléctrica ao outro eléctrodo. Obviamente, tal condutor não deve interferir no processo redox em jogo, devendo ser electroquimicamente *inerte*. Em electroquímica, são habitualmente utilizados eléctrodos de platina, Pt, ou de carbono, C (*grafite*), para este efeito.

O eléctrodo padrão de hidrogénio é constituído por platina metálica em contacto com hidrogénio gasoso, H_2 , à pressão padrão de 1 atm, e uma solução de H^+ com a concentração padrão de 1 mol L^{-1} (mais rigorosamente, com actividade unitária), sendo o eléctrodo construído de modo a garantir que a solução fique saturada em hidrogénio gasoso.

O potencial de redução padrão de qualquer eléctrodo é igual à força electromotriz da pilha constituída por esse eléctrodo em condições padrão e o eléctrodo padrão de hidrogénio (EPH), à mesma temperatura, quando o EPH é ânodo da pilha; e é o simétrico da força electromotriz da pilha quando o EPH é o cátodo da mesma. Por exemplo, para a determinação do potencial de redução padrão do cobre, $E_{Cu^{2+}/Cu}^0$, medir-se-ia a *f.e.m.* da pilha galvânica:



$$f.e.m. = E_{Cu^{2+}/Cu}^0 - E_{H^+/H_2}^0 = E_{Cu^{2+}/Cu}^0 \quad (10.123)$$

Neste caso, o cátodo é o eléctrodo de cobre ($E_{Cu^{2+}/Cu}^0 = 0,34 \text{ V}$, a $25 \text{ }^\circ\text{C}$) e, portanto, aceita electrões do de hidrogénio e os iões Cu^{2+} reduzem-se espontaneamente depositando-se sobre o cobre metálico (cátodo). ΔG^0 é assim negativo.

Os valores de E^0 são tabelados como potenciais *de redução*. A consideração dos seus valores é útil para decidir se uma dada reacção de oxidação–redução é, ou não, termodinamicamente favorável. Na *série electroquímica dos metais* (Tabela 10.9, pág. seguinte), os potenciais normais de eléctrodo são em geral apresentados por ordem crescente de valor.

Os primeiros lugares da Tabela (potenciais mais baixos) cabem aos redutores mais enérgicos (aparecem como produtos na reacção de redução) e os últimos aos oxidantes mais fortes (aparecem como reagentes na reacção de redução).

No topo da Tabela surgem os metais alcalinos e no fim os metais nobres. Note que só o ouro tem um potencial mais elevado do que o oxigénio em meio ácido ($E_{O_2, H^+/H_2O}^0 = 1,229 \text{ V}$).

Teoricamente, e do ponto de vista termodinâmico, todos os outros metais podem ser oxidados por este em condições padrão.

No entanto, uma reacção termodinamicamente espontânea não ocorre necessariamente com velocidade apreciável. Um exemplo é o de uma mistura de hidrogénio e oxigénio, a qual é termodinamicamente favorável no que diz respeito à formação de água,



mas que na realidade é infinitamente lenta à temperatura ambiente e na ausência de um catalisador ou faísca.

Tabela 10.9 – Série Electroquímica dos Pares Redox mais Comuns, a 25 °C

Reacção de Redução	E^0 (V)
$\text{Li}^+ + \text{e}^- \leftrightarrow \text{Li}$	- 3,045
$\text{Cs}^+ + \text{e}^- \leftrightarrow \text{Cs}$	- 2,923
$\text{Rb}^+ + \text{e}^- \leftrightarrow \text{Rb}$	- 2,925
$\text{K}^+ + \text{e}^- \leftrightarrow \text{K}$	- 2,925
$\text{Ca}^{2+} + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{Ca}$	- 2,87
$\text{Na}^+ + \text{e}^- \leftrightarrow \text{Na}$	- 2,714
$\text{Mg}^{2+} + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{Mg}$	- 2,37
$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{Zn}$	- 0,763
$\text{Cr}^{3+} + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{Cr}$	- 0,74
$\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{Fe}$	- 0,440
$\text{Cd}^{2+} + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{Cd}$	- 0,403
$\text{Tl}^+ + \text{e}^- \leftrightarrow \text{Tl}$	- 0,3363
$\text{Co}^{2+} + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{Co}$	- 0,277
$\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{Ni}$	- 0,250
$\text{Sn}^{2+} + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{Sn}$	- 0,163
$\text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{Pb}$	- 0,126
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{Cu}$	+ 0,337
$\text{O}_2 + 4\text{e}^- + 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 4\text{OH}^-$	+ 0,402
$\text{Cu}^+ + \text{e}^- \leftrightarrow \text{Cu}$	+ 0,521
$\text{I}_2 + 2\text{e}^- \leftrightarrow 2\text{I}^-$	+ 0,5352
$\text{Ag}^+ + \text{e}^- \leftrightarrow \text{Ag}$	+ 0,7996
$\text{Hg}_2^{2+} + 2\text{e}^- \leftrightarrow 2\text{Hg}$	+ 0,800
$\text{Hg}^{2+} + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{Hg}$	+ 0,861
$\text{Pd}^{2+} + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{Pd}$	+ 0,987
$\text{Br}_2 + 2\text{e}^- \leftrightarrow 2\text{Br}^-$	+ 1,056
$\text{Pt}^{2+} + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{Pt}$	+ 1,20
$\text{O}_2 + 4\text{e}^- + 4\text{H}^+ \leftrightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	+ 1,229
$\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- \leftrightarrow 2\text{Cl}^-$	+ 1,3587
$\text{Au}^{3+} + 3\text{e}^- \leftrightarrow \text{Au}$	+ 1,50
$\text{Au}^+ + \text{e}^- \leftrightarrow \text{Au}$	+ 1,68

Os potenciais de eléctrodo obtêm-se a partir dos potenciais padrão (para concentrações ou pressões unitárias das espécies) por aplicação da equação de Nernst respectiva.

Observe-se que a modificação para uma concentração (actividade) iónica não unitária pode alterar marcadamente a ordem dos potenciais de eléctrodo. Por exemplo, em solução aquosa neutra, em que $[H^+] = 10^{-7}$ M, o potencial do eléctrodo de hidrogénio a 25 °C e 1 atm tem o valor:

$$E_{H^+/H_2} = 0.05914 \log 10^{-7} = -0.414 \text{ V}$$

Portanto, em *soluções neutras* só os metais com potenciais padrão mais baixos do que -0.414 V se dissolvem espontaneamente para dar concentrações iónicas consideráveis, isto é, passam para a solução sob a forma de iões (deslocando os H^+ da solução) libertando hidrogénio.

Assim, para o cádmio, cujo potencial normal difere pouco de -0.414 V ($E^0 = -0.403$ V, ver Tabela 10.9), a dissolução só se verifica em soluções fracamente concentradas. De facto, $-0.414 = -0.403 + 0.0295 \times \log[Cd^{2+}]$, ou seja, $[Cd^{2+}] = 0.42$ M. Se a concentração de iões Cd^{2+} for maior que 0,42 M, o cádmio comporta-se como cátodo relativamente ao eléctrodo de hidrogénio em soluções aquosas neutras, enquanto que, se a concentração for inferior, o cádmio torna-se anódico. O facto de, na prática, o cádmio não se dissolver em solução com libertação do hidrogénio é devido a fenómenos de polarização, isto é, processos irreversíveis que não podem ser tratados pelos métodos termodinâmicos apresentados nesta secção.

10.5.7. Tipos de Células Galvânicas

As pilhas até agora consideradas designam-se ***pilhas de composição***, dado que a diferença de potencial entre os eléctrodos tem origem na diferente composição química dos mesmos. Por exemplo, um eléctrodo de cobre e outro de zinco têm diferentes potenciais padrão.

O potencial de eléctrodo depende de outros factores além do potencial padrão, tais como as concentrações, como vimos. Consequentemente, dois eléctrodos com a mesma composição química terão potenciais diferentes se as concentrações das espécies em solução forem diferentes. Neste caso, a diferença de potencial resulta de uma diferença de concentrações, sendo estas pilhas designadas ***pilhas de concentração***. A pilha representada a seguir é um exemplo deste tipo de pilhas.



A força electromotriz da pilha será:

$$\begin{aligned} f.e.m. &= E_{dir} - E_{esq} = \\ &= E_{Cu^{2+}/Cu}^0 - \frac{0.059}{2} \times \log \frac{1}{10^{-1}} - E_{Cu^{2+}/Cu}^0 + \frac{0.059}{2} \times \log \frac{1}{10^{-3}} = \\ &= \frac{0.059}{2} \times \log \frac{10^{-1}}{10^{-3}} = \frac{0.059}{2} \times 2 = 0.059 \text{ V} \end{aligned}$$

Um terceiro tipo de pilhas, relevantes em processos de corrosão, são as ***pilhas de deformação*** ou ***micropilhas***. Nestas pilhas, a diferença de potencial tem origem em heterogeneidades da estrutura metálica. Estas heterogeneidades são, além das devidas a impurezas (que dão origem a micropilhas de composição), defeitos estruturais, pontuais (lacunas atômicas), lineares (deslocamentos), superficiais (limites de grão) ou da superfície do metal. Nestes defeitos, os átomos estão instabilizados (com maior energia) em relação às zonas perfeitas do metal e, portanto, têm menor potencial. As heterogeneidades estruturais são, portanto, ânodos (microânodos) de pilhas em que os cátodos são as zonas estruturalmente perfeitas (ou mais perfeitas) do metal.

Os defeitos estruturais podem resultar não só de causas “naturais” do processamento do metal, como também de deformações introduzidas durante a sua posterior utilização. Exemplos são: a deformação a frio dos metais ou a sujeição dos mesmos a esforços de tensão.

Discutiremos no Cap. 11 as consequências da existência deste tipo de pilhas para as técnicas de protecção contra a corrosão.

10.6. Apêndice 10A – Actividade e Constante de Equilíbrio

Para sistemas não ideais, define-se uma função designada *fugacidade*, f , definida como:

$$d\mu_i = RT d \ln f_i \quad (10.6.1)$$

Esta equação, integrada entre um estado de referência e outro estado qualquer, conduz a:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln \frac{f_i}{f_i^0} \quad (10.6.2)$$

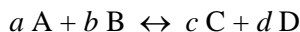
À razão entre a fugacidade f_i para um componente i e a fugacidade para o mesmo componente num estado de referência f_i^0 chama-se *actividade*, a :

$$a_i = \frac{f_i}{f_i^0} \quad (10.6.3)$$

Podemos então escrever: $\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i$ (10.6.4)

Note que, quando se fala em actividade, é necessário saber qual o *estado de referência* escolhido, o qual varia consoante os casos e as conveniências.

O tratamento matemático para sistemas não ideais é então o mesmo que vimos para os sistemas ideais (sistemas gasosos perfeitos) em que se admite não haver interacções entre as entidades que os formam. Chega-se também a uma grandeza característica do equilíbrio que, para uma reacção:



se escreve: $K_a = \frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b}$ (10.6.5)

Verifica-se igualmente a relação:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_a \quad (10.6.6)$$

A expressão da constante de equilíbrio em termos de actividades representa uma solução perfeitamente geral para o problema do equilíbrio químico em soluções (misturas) gasosas ou líquidas, ideais ou não ideais. Para a aplicar, é necessário definir o estado de referência dos componentes na solução.

Nas reacções químicas em *solução aquosa*, a maior parte dos componentes são iões, e é óbvio que devido à interacção electrostática entre os iões estamos longe de um sistema ideal. Para se obter informações sobre a composição da mistura reaccional no equilíbrio (cálculo de K ou de ΔG^0) é necessário relacionar as actividades com variáveis que traduzem a composição do sistema. A que utilizamos aqui é a *concentração molar* (número de moles de substância por litro de solução). A expressão que relaciona as actividades com as concentrações é:

$$a_i = \gamma_i [i] \quad (10.6.7)$$

em que γ_i é o *coeficiente de actividade* da espécie i .

A nossa solução seria ideal se não houvesse interacção entre os vários iões dos solutos, situação que praticamente só se verifica em soluções muito diluídas em que as distâncias médias entre os iões são grandes. Então, quando $[i] \approx 0$, vem $K_c = K_a$. O *estado de referência* que se considera é um estado hipotético, de um soluto com uma concentração de 1 mol L^{-1} , mas com uma vizinhança tal que se assemelhe à que se verifica numa *solução infinitamente diluída*.

Para o **solvente** e para **sólidos** em contacto com a solução, o *estado de referência* é o líquido puro ou o sólido puro à pressão de 1 atm e à temperatura considerada. Assim, no caso de soluções aquosas muito diluídas, pode-se tomar a actividade da água (e de sólidos em equilíbrio com a solução) como unitária; portanto, ela não precisa de ser explicitada nas expressões para as constantes de equilíbrio.

Vamos fazer uso nesta Disciplina de constantes de equilíbrio:

$$K_c = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \quad (10.6.8)$$

que se relacionam com as verdadeiras constantes de equilíbrio K_a através da expressão:

$$K_a = \frac{\gamma_C^c \gamma_D^d}{\gamma_A^a \gamma_B^b} K_c = K_\gamma K_c \quad (10.6.9)$$

onde K_γ não é uma constante de equilíbrio mas antes um quociente de produtos de coeficientes de actividade. Em geral, K_c também não será uma verdadeira constante de equilíbrio, uma vez que, a uma temperatura T e pressão p , não será constante à medida que se varia a composição da solução em equilíbrio. Em soluções diluídas, em que as interacções entre iões são mais fracas, pode-se admitir, com razoável aproximação, que todos os coeficientes de actividade são unitários. Nesse caso, $K_\gamma = 1$ e $K_a = K_c$. Assim, K_c passa a ser constante e pode ser usado como uma verdadeira constante de equilíbrio.

É esta situação (soluções diluídas) que vamos considerar nos cálculos que fizemos nesta Disciplina. Devemos, no entanto, ter em conta que isto é um tratamento aproximado, só válido no caso de soluções bastante diluídas.

CONSTANTES DE SOLUBILIDADE

SAL	EQUILÍBRIO DE DISSOLUÇÃO	K_S
Fluoretos		
MgF ₂	$\text{MgF}_2(s) \leftrightarrow \text{Mg}^{2+}(aq) + 2\text{F}^-(aq)$	$6,6 \times 10^{-9}$
CaF ₂	$\text{CaF}_2(s) \leftrightarrow \text{Ca}^{2+}(aq) + 2\text{F}^-(aq)$	$3,9 \times 10^{-11}$
SrF ₂	$\text{SrF}_2(s) \leftrightarrow \text{Sr}^{2+}(aq) + 2\text{F}^-(aq)$	$2,9 \times 10^{-9}$
BaF ₂	$\text{BaF}_2(s) \leftrightarrow \text{Ba}^{2+}(aq) + 2\text{F}^-(aq)$	$1,7 \times 10^{-6}$
LiF	$\text{LiF}(s) \leftrightarrow \text{Li}^+(aq) + \text{F}^-(aq)$	$1,7 \times 10^{-3}$
PbF ₂	$\text{PbF}_2(s) \leftrightarrow \text{Pb}^{2+}(aq) + 2\text{F}^-(aq)$	$3,6 \times 10^{-8}$
Cloretos		
CuCl	$\text{CuCl}(s) \leftrightarrow \text{Cu}^+(aq) + \text{Cl}^-(aq)$	$1,9 \times 10^{-7}$
AgCl	$\text{AgCl}(s) \leftrightarrow \text{Ag}^+(aq) + \text{Cl}^-(aq)$	$1,8 \times 10^{-10}$
Hg ₂ Cl ₂	$\text{Hg}_2\text{Cl}_2(s) \leftrightarrow \text{Hg}_2^{2+}(aq) + 2\text{Cl}^-(aq)$	$1,2 \times 10^{-18}$
TlCl	$\text{TlCl}(s) \leftrightarrow \text{Tl}^+(aq) + \text{Cl}^-(aq)$	$1,8 \times 10^{-4}$
PbCl ₂	$\text{PbCl}_2(s) \leftrightarrow \text{Pb}^{2+}(aq) + 2\text{Cl}^-(aq)$	$1,7 \times 10^{-5}$
AuCl ₃	$\text{AuCl}_3(s) \leftrightarrow \text{Au}^{3+}(aq) + 3\text{Cl}^-(aq)$	$3,2 \times 10^{-25}$
Brometos		
CuBr	$\text{CuBr}(s) \leftrightarrow \text{Cu}^+(aq) + \text{Br}^-(aq)$	5×10^{-9}
AgBr	$\text{AgBr}(s) \leftrightarrow \text{Ag}^+(aq) + \text{Br}^-(aq)$	$5,0 \times 10^{-11}$
Hg ₂ Br ₂	$\text{Hg}_2\text{Br}_2(s) \leftrightarrow \text{Hg}_2^{2+}(aq) + 2\text{Br}^-(aq)$	$5,6 \times 10^{-23}$
HgBr ₂	$\text{HgBr}_2(s) \leftrightarrow \text{Hg}^{2+}(aq) + 2\text{Br}^-(aq)$	$1,3 \times 10^{-19}$
PbBr ₂	$\text{PbBr}_2(s) \leftrightarrow \text{Pb}^{2+}(aq) + 2\text{Br}^-(aq)$	$2,1 \times 10^{-6}$
Iodetos		
CuI	$\text{CuI}(s) \leftrightarrow \text{Cu}^+(aq) + \text{I}^-(aq)$	1×10^{-12}
AgI	$\text{AgI}(s) \leftrightarrow \text{Ag}^+(aq) + \text{I}^-(aq)$	$8,3 \times 10^{-11}$
Hg ₂ I ₂	$\text{Hg}_2\text{I}_2(s) \leftrightarrow \text{Hg}_2^{2+}(aq) + 2\text{I}^-(aq)$	$4,7 \times 10^{-29}$
HgI ₂	$\text{HgI}_2(s) \leftrightarrow \text{Hg}^{2+}(aq) + 2\text{I}^-(aq)$	$1,1 \times 10^{-28}$
PbI ₂	$\text{PbI}_2(s) \leftrightarrow \text{Pb}^{2+}(aq) + 2\text{I}^-(aq)$	$7,9 \times 10^{-9}$
Hidróxidos		
Mg(OH) ₂	$\text{Mg(OH)}_2(s) \leftrightarrow \text{Mg}^{2+}(aq) + 2\text{OH}^-(aq)$	$7,1 \times 10^{-12}$
Ca(OH) ₂	$\text{Ca(OH)}_2(s) \leftrightarrow \text{Ca}^{2+}(aq) + 2\text{OH}^-(aq)$	$6,5 \times 10^{-6}$
Mn(OH) ₂	$\text{Mn(OH)}_2(s) \leftrightarrow \text{Mn}^{2+}(aq) + 2\text{OH}^-(aq)$	$1,6 \times 10^{-13}$
Fe(OH) ₂	$\text{Fe(OH)}_2(s) \leftrightarrow \text{Fe}^{2+}(aq) + 2\text{OH}^-(aq)$	$7,9 \times 10^{-6}$
Fe(OH) ₃	$\text{Fe(OH)}_3(s) \leftrightarrow \text{Fe}^{3+}(aq) + 3\text{OH}^-(aq)$	$1,6 \times 10^{-39}$
Co(OH) ₂	$\text{Co(OH)}_2(s) \leftrightarrow \text{Co}^{2+}(aq) + 2\text{OH}^-(aq)$	1×10^{-15}
Co(OH) ₃	$\text{Co(OH)}_3(s) \leftrightarrow \text{Co}^{3+}(aq) + 3\text{OH}^-(aq)$	3×10^{-45}
Ni(OH) ₂	$\text{Ni(OH)}_2(s) \leftrightarrow \text{Ni}^{2+}(aq) + 2\text{OH}^-(aq)$	6×10^{-16}
Cu(OH) ₂	$\text{Cu(OH)}_2(s) \leftrightarrow \text{Cu}^{2+}(aq) + 2\text{OH}^-(aq)$	$4,8 \times 10^{-20}$
V(OH) ₃	$\text{V(OH)}_3(s) \leftrightarrow \text{V}^{3+}(aq) + 3\text{OH}^-(aq)$	4×10^{-35}
Cr(OH) ₃	$\text{Cr(OH)}_3(s) \leftrightarrow \text{Cr}^{3+}(aq) + 3\text{OH}^-(aq)$	2×10^{-30}
Ag ₂ O	$\text{Ag}_2\text{O}(s) + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 2\text{Ag}^+(aq) + 2\text{OH}^-(aq)$	$1,9 \times 10^{-8}$
Zn(OH) ₂	$\text{Zn(OH)}_2(s) \leftrightarrow \text{Zn}^{2+}(aq) + 2\text{OH}^-(aq)$	$3,0 \times 10^{-16}$
Cd(OH) ₂	$\text{Cd(OH)}_2(s) \leftrightarrow \text{Cd}^{2+}(aq) + 2\text{OH}^-(aq)$	$5,0 \times 10^{-15}$
Al(OH) ₃ (alpha form)	$\text{Al(OH)}_3(s) \leftrightarrow \text{Al}^{3+}(aq) + 3\text{OH}^-(aq)$	3×10^{-34}
Cianetos		
AgCN	$\text{AgCN}(s) \leftrightarrow \text{Ag}^+(aq) + \text{CN}^-(aq)$	$2,2 \times 10^{-16}$
Zn(CN) ₂	$\text{Zn(CN)}_2(s) \leftrightarrow \text{Zn}^{2+}(aq) + 2\text{CN}^-(aq)$	3×10^{-16}
Sulfitos		
CaSO ₃	$\text{CaSO}_3(s) \leftrightarrow \text{Ca}^{2+}(aq) + \text{SO}_3^{2-}(aq)$	3×10^{-7}
Ag ₂ SO ₃	$\text{Ag}_2\text{SO}_3(s) \leftrightarrow 2\text{Ag}^+(aq) + \text{SO}_3^{2-}(aq)$	$1,5 \times 10^{-14}$
BaSO ₃	$\text{BaSO}_3(s) \leftrightarrow \text{Ba}^{2+}(aq) + \text{SO}_3^{2-}(aq)$	8×10^{-7}

SAL	EQUILÍBRIO DE DISSOLUÇÃO	K_S
Sulfatos		
CaSO ₄	$\text{CaSO}_4(s) \leftrightarrow \text{Ca}^{2+}(aq) + \text{SO}_4^{2-}(aq)$	$2,4 \times 10^{-5}$
SrSO ₄	$\text{SrSO}_4(s) \leftrightarrow \text{Sr}^{2+}(aq) + \text{SO}_4^{2-}(aq)$	$3,2 \times 10^{-7}$
BaSO ₄	$\text{BaSO}_4(s) \leftrightarrow \text{Ba}^{2+}(aq) + \text{SO}_4^{2-}(aq)$	$1,1 \times 10^{-10}$
RaSO ₄	$\text{RaSO}_4(s) \leftrightarrow \text{Ra}^{2+}(aq) + \text{SO}_4^{2-}(aq)$	$4,3 \times 10^{-11}$
Ag ₂ SO ₄	$\text{Ag}_2\text{SO}_4(s) \leftrightarrow 2\text{Ag}^+(aq) + \text{SO}_4^{2-}(aq)$	$1,5 \times 10^{-5}$
Hg ₂ SO ₄	$\text{Hg}_2\text{SO}_4(s) \leftrightarrow \text{Hg}_2^{2+}(aq) + \text{SO}_4^{2-}(aq)$	$7,4 \times 10^{-7}$
PbSO ₄	$\text{PbSO}_4(s) \leftrightarrow \text{Pb}^{2+}(aq) + \text{SO}_4^{2-}(aq)$	$6,3 \times 10^{-7}$
Cromatos		
BaCrO ₄	$\text{BaCrO}_4(s) \leftrightarrow \text{Ba}^{2+}(aq) + \text{CrO}_4^{2-}(aq)$	$2,1 \times 10^{-10}$
CuCrO ₄	$\text{CuCrO}_4(s) \leftrightarrow \text{Cu}^{2+}(aq) + \text{CrO}_4^{2-}(aq)$	$3,6 \times 10^{-6}$
Ag ₂ CrO ₄	$\text{Ag}_2\text{CrO}_4(s) \leftrightarrow 2\text{Ag}^+(aq) + \text{CrO}_4^{2-}(aq)$	$1,2 \times 10^{-12}$
Hg ₂ CrO ₄	$\text{Hg}_2\text{CrO}_4(s) \leftrightarrow \text{Hg}_2^{2+}(aq) + \text{CrO}_4^{2-}(aq)$	$2,0 \times 10^{-9}$
CaCrO ₄	$\text{CaCrO}_4(s) \leftrightarrow \text{Ca}^{2+}(aq) + \text{CrO}_4^{2-}(aq)$	$7,1 \times 10^{-4}$
PbCrO ₄	$\text{PbCrO}_4(s) \leftrightarrow \text{Pb}^{2+}(aq) + \text{CrO}_4^{2-}(aq)$	$1,8 \times 10^{-14}$
Carbonatos		
MgCO ₃	$\text{MgCO}_3(s) \leftrightarrow \text{Mg}^{2+}(aq) + \text{CO}_3^{2-}(aq)$	$3,5 \times 10^{-8}$
CaCO ₃	$\text{CaCO}_3(s) \leftrightarrow \text{Ca}^{2+}(aq) + \text{CO}_3^{2-}(aq)$	$4,5 \times 10^{-9}$
SrCO ₃	$\text{SrCO}_3(s) \leftrightarrow \text{Sr}^{2+}(aq) + \text{CO}_3^{2-}(aq)$	$9,3 \times 10^{-10}$
BaCO ₃	$\text{BaCO}_3(s) \leftrightarrow \text{Ba}^{2+}(aq) + \text{CO}_3^{2-}(aq)$	$5,0 \times 10^{-9}$
MnCO ₃	$\text{MnCO}_3(s) \leftrightarrow \text{Mn}^{2+}(aq) + \text{CO}_3^{2-}(aq)$	$5,0 \times 10^{-10}$
FeCO ₃	$\text{FeCO}_3(s) \leftrightarrow \text{Fe}^{2+}(aq) + \text{CO}_3^{2-}(aq)$	$2,1 \times 10^{-11}$
CoCO ₃	$\text{CoCO}_3(s) \leftrightarrow \text{Co}^{2+}(aq) + \text{CO}_3^{2-}(aq)$	$1,0 \times 10^{-10}$
NiCO ₃	$\text{NiCO}_3(s) \leftrightarrow \text{Ni}^{2+}(aq) + \text{CO}_3^{2-}(aq)$	$1,3 \times 10^{-7}$
CuCO ₃	$\text{CuCO}_3(s) \leftrightarrow \text{Cu}^{2+}(aq) + \text{CO}_3^{2-}(aq)$	$2,3 \times 10^{-10}$
Ag ₂ CO ₃	$\text{Ag}_2\text{CO}_3(s) \leftrightarrow 2\text{Ag}^+(aq) + \text{CO}_3^{2-}(aq)$	$8,1 \times 10^{-12}$
Hg ₂ CO ₃	$\text{Hg}_2\text{CO}_3(s) \leftrightarrow \text{Hg}_2^{2+}(aq) + \text{CO}_3^{2-}(aq)$	$8,9 \times 10^{-17}$
ZnCO ₃	$\text{ZnCO}_3(s) \leftrightarrow \text{Zn}^{2+}(aq) + \text{CO}_3^{2-}(aq)$	$1,0 \times 10^{-10}$
CdCO ₃	$\text{CdCO}_3(s) \leftrightarrow \text{Cd}^{2+}(aq) + \text{CO}_3^{2-}(aq)$	$1,8 \times 10^{-14}$
PbCO ₃	$\text{PbCO}_3(s) \leftrightarrow \text{Pb}^{2+}(aq) + \text{CO}_3^{2-}(aq)$	$7,4 \times 10^{-14}$
Fosfatos		
Mg ₃ (PO ₄) ₂	$\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2(s) \leftrightarrow 3\text{Mg}^{2+}(aq) + 2\text{PO}_4^{3-}(aq)$	$6,3 \times 10^{-26}$
SrHPO ₄	$\text{SrHPO}_4(s) \leftrightarrow \text{Sr}^{2+}(aq) + \text{HPO}_4^{2-}(aq)$	$1,2 \times 10^{-7}$
BaHPO ₄	$\text{BaHPO}_4(s) \leftrightarrow \text{Ba}^{2+}(aq) + \text{HPO}_4^{2-}(aq)$	$4,0 \times 10^{-8}$
LaPO ₄	$\text{LaPO}_4(s) \leftrightarrow \text{La}^{3+}(aq) + \text{PO}_4^{3-}(aq)$	$3,7 \times 10^{-23}$
Fe ₃ (PO ₄) ₂	$\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2(s) \leftrightarrow 3\text{Fe}^{2+}(aq) + 2\text{PO}_4^{3-}(aq)$	1×10^{-36}
Ag ₃ PO ₄	$\text{Ag}_3\text{PO}_4(s) \leftrightarrow 3\text{Ag}^+(aq) + \text{PO}_4^{3-}(aq)$	$2,8 \times 10^{-18}$
FePO ₄	$\text{FePO}_4(s) \leftrightarrow \text{Fe}^{3+}(aq) + \text{PO}_4^{3-}(aq)$	$4,0 \times 10^{-27}$
Zn ₃ (PO ₄) ₂	$\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2(s) \leftrightarrow 3\text{Zn}^{2+}(aq) + 2\text{PO}_4^{3-}(aq)$	5×10^{-36}
Pb ₃ (PO ₄) ₂	$\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2(s) \leftrightarrow 3\text{Pb}^{2+}(aq) + 2\text{PO}_4^{3-}(aq)$	$3,0 \times 10^{-44}$
Ba ₃ (PO ₄) ₂	$\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2(s) \leftrightarrow 3\text{Ba}^{2+}(aq) + 2\text{PO}_4^{3-}(aq)$	$5,8 \times 10^{-38}$
Ferrocianetos		
Zn ₂ [Fe(CN) ₆]	$\text{Zn}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6](s) \leftrightarrow 2\text{Zn}^{2+}(aq) + \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}(aq)$	$2,1 \times 10^{-16}$
Cd ₂ [Fe(CN) ₆]	$\text{Cd}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6](s) \leftrightarrow 2\text{Cd}^{2+}(aq) + \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}(aq)$	$4,2 \times 10^{-11}$
Pb ₂ [Fe(CN) ₆]	$\text{Pb}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6](s) \leftrightarrow 2\text{Pb}^{2+}(aq) + \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}(aq)$	$9,5 \times 10^{-19}$

CONSTANTES DE FORMAÇÃO DE COMPLEXOS (a 25 °C)

EQUILÍBRIO DE FORMAÇÃO DO COMPLEXO	K_f
Complexos Halogenados	
$\text{Al}^{3+} + 6\text{F}^- \leftrightarrow [\text{AlF}_6]^{3-}$	$2,5 \times 10^4$
$\text{Al}^{3+} + 4\text{F}^- \leftrightarrow [\text{AlF}_4]^-$	$2,0 \times 10^8$
$\text{Be}^{2+} + 4\text{F}^- \leftrightarrow [\text{BeF}_4]^{2-}$	$1,3 \times 10^{13}$
$\text{Sn}^{4+} + 6\text{F}^- \leftrightarrow [\text{SnF}_6]^{2-}$	1×10^{25}
$\text{Cu}^+ + 2\text{Cl}^- \leftrightarrow [\text{CuCl}_2]^-$	3×10^5
$\text{Ag}^+ + 2\text{Cl}^- \leftrightarrow [\text{AgCl}_2]^-$	$1,8 \times 10^5$
$\text{Pb}^{2+} + 4\text{Cl}^- \leftrightarrow [\text{PbCl}_4]^{2-}$	$2,5 \times 10^{15}$
$\text{Zn}^{2+} + 4\text{Cl}^- \leftrightarrow [\text{ZnCl}_4]^{2-}$	1,6
$\text{Hg}^{2+} + 4\text{Cl}^- \leftrightarrow [\text{HgCl}_4]^{2-}$	$5,0 \times 10^{15}$
$\text{Cu}^+ + 2\text{Br}^- \leftrightarrow [\text{CuBr}_2]^-$	8×10^5
$\text{Ag}^+ + 2\text{Br}^- \leftrightarrow [\text{AgBr}_2]^-$	$1,7 \times 10^7$
$\text{Hg}^{2+} + 4\text{Br}^- \leftrightarrow [\text{HgBr}_4]^{2-}$	1×10^{21}
$\text{Cu}^+ + 2\text{I}^- \leftrightarrow [\text{CuI}_2]^-$	8×10^8
$\text{Ag}^+ + 2\text{I}^- \leftrightarrow [\text{AgI}_2]^-$	1×10^{11}
$\text{Pb}^{2+} + 4\text{I}^- \leftrightarrow [\text{PbI}_4]^{2-}$	3×10^4
$\text{Hg}^{2+} + 4\text{I}^- \leftrightarrow [\text{HgI}_4]^{2-}$	$1,9 \times 10^{30}$
Complexos de Amônia	
$\text{Ag}^+ + 2\text{NH}_3 \leftrightarrow [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$	$1,6 \times 10^7$
$\text{Zn}^{2+} + 4\text{NH}_3 \leftrightarrow [\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$7,8 \times 10^8$
$\text{Cu}^{2+} + 4\text{NH}_3 \leftrightarrow [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$1,1 \times 10^{13}$
$\text{Hg}^{2+} + 4\text{NH}_3 \leftrightarrow [\text{Hg}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$1,8 \times 10^{19}$
$\text{Co}^{2+} + 6\text{NH}_3 \leftrightarrow [\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	$5,0 \times 10^4$
$\text{Co}^{3+} + 6\text{NH}_3 \leftrightarrow [\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	$4,6 \times 10^{33}$
$\text{Cd}^{2+} + 6\text{NH}_3 \leftrightarrow [\text{Cd}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	$2,6 \times 10^5$
$\text{Ni}^{2+} + 6\text{NH}_3 \leftrightarrow [\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	$2,0 \times 10^8$
Complexos de Cianeto	
$\text{Fe}^{2+} + 6\text{CN}^- \leftrightarrow [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	$1,0 \times 10^{24}$
$\text{Fe}^{3+} + 6\text{CN}^- \leftrightarrow [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	$1,0 \times 10^{31}$
$\text{Ag}^+ + 2\text{CN}^- \leftrightarrow [\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$	$5,3 \times 10^{18}$
$\text{Cu}^+ + 2\text{CN}^- \leftrightarrow [\text{Cu}(\text{CN})_2]^-$	$1,0 \times 10^{16}$
$\text{Cd}^{2+} + 4\text{CN}^- \leftrightarrow [\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$	$7,7 \times 10^{16}$
$\text{Au}^+ + 2\text{CN}^- \leftrightarrow [\text{Au}(\text{CN})_2]^-$	2×10^{38}
Complexos com outros ligandos monodentados	
$\text{Ag}^+ + 2\text{CH}_3\text{NH}_2(\text{metilamina}) \leftrightarrow [\text{Ag}(\text{CH}_3\text{NH}_2)_2]^+$	$7,8 \times 10^6$
$\text{Cd}^{2+} + 4\text{SCN}^- (\text{tiocianato}) \leftrightarrow [\text{Cd}(\text{SCN})_4]^{2-}$	1×10^3
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{SCN}^- \leftrightarrow [\text{Cu}(\text{SCN})_2]$	$5,6 \times 10^3$
$\text{Fe}^{3+} + 3\text{SCN}^- \leftrightarrow [\text{Fe}(\text{SCN})_3]$	2×10^6
$\text{Hg}^{2+} + 4\text{SCN}^- \leftrightarrow [\text{Hg}(\text{SCN})_4]^{2-}$	$5,0 \times 10^{21}$
$\text{Cu}^{2+} + 4\text{OH}^- \leftrightarrow [\text{Cu}(\text{OH})_4]^{2-}$	$1,3 \times 10^{16}$
$\text{Zn}^{2+} + 4\text{OH}^- \leftrightarrow [\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$	2×10^{20}

EQUILÍBRIO DE FORMAÇÃO DO COMPLEXO

 K_f

Complexos com ligandos bidentados

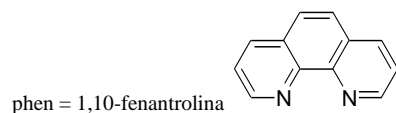
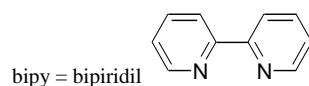
$\text{Mn}^{2+} + 3\text{en} \leftrightarrow [\text{Mn}(\text{en})_3]^{2+}$	$6,5 \times 10^5$
$\text{Fe}^{2+} + 3\text{en} \leftrightarrow [\text{Fe}(\text{en})_3]^{2+}$	$5,2 \times 10^9$
$\text{Co}^{2+} + 3\text{en} \leftrightarrow [\text{Co}(\text{en})_3]^{2+}$	$1,3 \times 10^{14}$
$\text{Co}^{3+} + 3\text{en} \leftrightarrow [\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$	$4,8 \times 10^{48}$
$\text{Ni}^{2+} + 3\text{en} \leftrightarrow [\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$	$4,1 \times 10^{17}$
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{en} \leftrightarrow [\text{Cu}(\text{en})_2]^{2+}$	$3,5 \times 10^{19}$
$\text{Mn}^{2+} + 3\text{bipy} \leftrightarrow [\text{Mn}(\text{bipy})_3]^{2+}$	1×10^6
$\text{Fe}^{2+} + 3\text{bipy} \leftrightarrow [\text{Fe}(\text{bipy})_3]^{2+}$	$1,6 \times 10^{17}$
$\text{Ni}^{2+} + 3\text{bipy} \leftrightarrow [\text{Ni}(\text{bipy})_3]^{2+}$	$3,0 \times 10^{20}$
$\text{Co}^{2+} + 3\text{bipy} \leftrightarrow [\text{Co}(\text{bipy})_3]^{2+}$	8×10^{15}
$\text{Mn}^{2+} + 3\text{phen} \leftrightarrow [\text{Mn}(\text{phen})_3]^{2+}$	2×10^{10}
$\text{Fe}^{2+} + 3\text{phen} \leftrightarrow [\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$	1×10^{21}
$\text{Co}^{2+} + 3\text{phen} \leftrightarrow [\text{Co}(\text{phen})_3]^{2+}$	6×10^{19}
$\text{Ni}^{2+} + 3\text{phen} \leftrightarrow [\text{Ni}(\text{phen})_3]^{2+}$	2×10^{24}
$\text{Co}^{2+} + 3\text{C}_2\text{O}_4^{2-} \leftrightarrow [\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{4-}$	$4,5 \times 10^6$
$\text{Fe}^{3+} + 3\text{C}_2\text{O}_4^{2-} \leftrightarrow [\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$	$3,3 \times 10^{20}$

Complexos com outros ligandos

$\text{Zn}^{2+} + \text{EDTA}^{4-} \leftrightarrow [\text{Zn}(\text{EDTA})]^{2-}$	$3,8 \times 10^{16}$
$\text{Mg}^{2+} + 2\text{NTA}^{3-} \leftrightarrow [\text{Mg}(\text{NTA})_2]^{4-}$	$1,6 \times 10^{10}$
$\text{Ca}^{2+} + 2\text{NTA}^{3-} \leftrightarrow [\text{Ca}(\text{NTA})_2]^{4-}$	$3,2 \times 10^{11}$

Estruturas de alguns ligandos

en = etilenodiamina $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$



EDTA^{4-} = íão etilenodiaminatetraacetato $[-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_2\text{COO})_2]_2^{4-}$

NTA^{3-} = íão nitrilotriacetato $\text{N}(\text{CH}_2\text{COO})_3^{3-}$

CONSTANTES DE IONIZAÇÃO DE ÁCIDOS E BASES FRACAS

ÁCIDOS MONOPRÓTICOS	NOME	K_a
$\text{Cl}_3\text{CCO}_2\text{H}$	Tricloroacético	$2,2 \times 10^{-1}$
HIO_3	Iódico	$1,69 \times 10^{-1}$
$\text{Cl}_2\text{CHCO}_2\text{H}$	Dicloroacético	$5,0 \times 10^{-2}$
$\text{ClH}_2\text{CCO}_2\text{H}$	Cloroacético	$1,36 \times 10^{-3}$
HNO_2	Nitroso	$7,1 \times 10^{-4}$
HF	Fluorídrico	$6,8 \times 10^{-4}$
HOCN	Ciânico	$3,5 \times 10^{-4}$
HCO_2H	Fórmico	$1,8 \times 10^{-4}$
$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CO}_2\text{H}$	Láctico	$1,38 \times 10^{-4}$
$\text{HC}_4\text{H}_3\text{N}_2\text{O}_3$	Barbitúrico	$9,8 \times 10^{-5}$
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}$	Benzóico	$6,28 \times 10^{-5}$
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$	Butanóico	$1,52 \times 10^{-5}$
HN_3	Hidrazóico	$1,8 \times 10^{-5}$
$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$	Acético	$1,8 \times 10^{-5}$
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$	Propanóico	$1,34 \times 10^{-5}$
HOCl	Hipocloroso	$3,0 \times 10^{-11}$
HOBr	Hipobromoso	$2,1 \times 10^{-9}$
HCN	Hidrocianico	$6,2 \times 10^{-10}$
$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	Fenol	$1,3 \times 10^{-10}$
HOI	Hipoiódoso	$2,3 \times 10^{-11}$
H_2O_2	Peróxido de Hidrogénio	$1,8 \times 10^{-12}$

ÁCIDOS MONOPRÓTICOS	NOME	K_{a1}	K_{a2}	K_{a3}
H_2SO_4	Sulfúrico	elevada	$1,0 \times 10^{-2}$	
H_2CrO_4	Crómico	5,0	$1,5 \times 10^{-6}$	
$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	Oxálico	$5,6 \times 10^{-2}$	$5,4 \times 10^{-5}$	
H_3PO_3	Fosforoso	3×10^{-2}	$1,6 \times 10^{-7}$	
H_2SO_3	Sulfuroso	$1,2 \times 10^{-2}$	$6,6 \times 10^{-8}$	
H_2SeO_3	Selenoso	$4,5 \times 10^{-3}$	$1,1 \times 10^{-8}$	
H_2TeO_3	Teluroso	$3,3 \times 10^{-3}$	$2,0 \times 10^{-8}$	
$\text{HO}_2\text{CCH}_2\text{CO}_2\text{H}$	Malónico	$1,4 \times 10^{-3}$	$2,0 \times 10^{-6}$	
$\text{H}_2\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4$	Ftálico	$1,1 \times 10^{-3}$	$3,9 \times 10^{-6}$	
$\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$	Tartárico	$9,2 \times 10^{-4}$	$4,3 \times 10^{-5}$	
$\text{H}_2\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6$	Ascórbico	$7,9 \times 10^{-5}$	$1,6 \times 10^{-12}$	
H_2CO_3	Carbónico	$4,5 \times 10^{-7}$	$4,7 \times 10^{-11}$	
H_3PO_4	Fosfórico	$7,1 \times 10^{-3}$	$6,3 \times 10^{-8}$	$4,5 \times 10^{-13}$
H_3AsO_4	Arsénico	$5,6 \times 10^{-3}$	$1,7 \times 10^{-7}$	$4,0 \times 10^{-12}$
$\text{H}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$	Cítrico	$7,1 \times 10^{-4}$	$1,7 \times 10^{-5}$	$6,3 \times 10^{-6}$

BASES	NOME	K_b
$(\text{CH}_3)_2\text{NH}$	Dimetilamina	$9,6 \times 10^{-4}$
CH_3NH_2	Metilamina	$4,4 \times 10^{-4}$
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$	Etilamina	$4,3 \times 10^{-4}$
$(\text{CH}_3)_3\text{N}$	Trimetilamina	$7,4 \times 10^{-5}$
NH_4^+	Amônia	$1,8 \times 10^{-5}$
N_2H_4	Hidrazina	$9,6 \times 10^{-7}$
NH_2OH	Hydroxilamina	$6,6 \times 10^{-9}$
$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	Piridina	$1,5 \times 10^{-9}$
$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$	Anilina	$4,1 \times 10^{-10}$