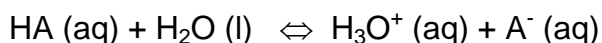


TRABALHO 3 - Ficha de estudo dirigido

Parte A-Tema: Cálculo termodinâmico de constantes de acidez. Força de ácidos e o papel do solvente

1. Introdução

Neste trabalho pretende-se estudar e racionalizar a força de um ácido através do cálculo da variação de energia de Gibbs do sistema, $\Delta_r G^\circ$, para a reacção de dissociação que ocorre:



A constante de equilíbrio para a dissociação de um ácido é designada por constante de acidez, K_a , e é dada por:

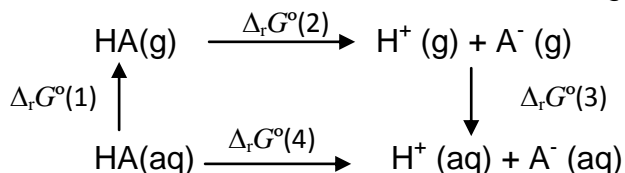
$$K_a = [\text{H}_3\text{O}^+] [\text{A}^-] / [\text{HA}]$$

O valor de K_a pode ser relacionado com $\Delta_r G^\circ$, e este calculado com base em $\Delta_r H^\circ$ e $\Delta_r S^\circ$:

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K_a$$

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ$$

Podemos analisar a força de um ácido em solução aquosa analisando o processo de dissociação, seguindo as variações de energia de Gibbs que ocorrem num ciclo aplicando a lei de Hess como se descreve na figura seguinte:



O processo de dissociação do ácido envolve vários passos sucessivos: (1) no primeiro passo o ácido passa para a fase gasosa; (2) num segundo passo dissocia-se nos seus iões na fase gasosa e (3) finalmente os iões resultantes são hidratados. A soma de todas as variações de energia de Gibbs associadas aos processos (1) a (3) é igual à variação de energia de Gibbs da reacção de dissociação do ácido HA em meio aquoso (4).

As ferramentas principais de estudo são a bibliografia recomendada no programa de trabalhos bem como bibliografia anexa.

2. Objectivos

1. Calcular as variações de entalpia associadas aos processos (1) a (3).
2. Calcular as variações de entropia associadas aos processos (1) a (3).

Introdução à Química-Física

3. Consultar tabelas para conseguir obter dados de entalpias e entropias padrão necessários aos cálculos entálpicos e entrópicos referidos nos pontos anteriores.
4. Sensibilizar-se com as ordens de grandeza das variações entálpicas e entrópicos dos vários passos, racionalizando esses valores com as forças intermoleculares postas em jogo e os efeitos de ordem e desordem no sistema.
5. Explicar a diferença da força dos ácidos HCl e HF .

3. Plano de trabalho

1. Aplicando a lei de Hess, construa os ciclos que descrevam a dissociação do HCl e do HF.
2. Escreva a expressão matemática para os cálculos de $\Delta_r H^\circ$ e $\Delta_r S^\circ$, em termos das variações de entalpias e entropias envolvidas nos vários passos.
3. Utilize o algoritmo que desenvolveu nas alíneas anteriores para determinar as variações entalpia e de entropia, $\Delta_r H^\circ$ e $\Delta_r S^\circ$, para as dissociações do ácido clorídrico (HCl) e fluorídrico (HF).

Dados: $\Delta_{\text{solv}} H^\circ (\text{HCl(g)}) = -17 \text{ kJ/mol}$; $\Delta_{\text{solv}} H^\circ (\text{H}^+(\text{g}) + \text{Cl}^-(\text{g})) = -1459 \text{ kJ/mol}$; $\Delta_{\text{dissoc}} H^\circ (\text{HCl(g)}) = 1384 \text{ kJ/mol}$; $\Delta_{\text{solv}} H^\circ (\text{HF(g)}) = -50 \text{ kJ/mol}$; $\Delta_{\text{solv}} H^\circ (\text{H}^+(\text{g}) + \text{F}^-(\text{g})) = -1593 \text{ kJ/mol}$; $\Delta_{\text{dissoc}} H^\circ (\text{HF(g)}) = 1534 \text{ kJ/mol}$; $\Delta_{\text{solv}} S^\circ (\text{HCl(g)}) = -75 \text{ J/Kmol}$; $\Delta_{\text{solv}} S^\circ (\text{H}^+(\text{g}) + \text{Cl}^-(\text{g})) = -226 \text{ J/Kmol}$; $\Delta_{\text{dissoc}} S^\circ (\text{HCl(g)}) = 96 \text{ J/Kmol}$; $\Delta_{\text{solv}} S^\circ (\text{HF(g)}) = -96 \text{ J/Kmol}$; $\Delta_{\text{solv}} S^\circ (\text{H}^+(\text{g}) + \text{F}^-(\text{g})) = -263 \text{ J/Kmol}$; $\Delta_{\text{dissoc}} S^\circ (\text{HF(g)}) = 96 \text{ J/Kmol}$.

4. Calcule as variações de energia de Gibbs de dissociação, $\Delta_r G^\circ$, do HCl e do HF.
5. Calcule as constantes de acidez, K_a , do HCl e do HF.
6. Discuta a força relativa dos ácidos HCl e HF.

Referências

“Why chemical reactions happen” James Keeler, Peter Wothers, Oxford University Press, New York, 2003

Parte B -Tema: Preparação das aulas práticas 4 e 5