

QF531 - Físico-Química II

Leandro Martínez

leandro@iqm.unicamp.br

Lista de Exercícios

Última atualização: 20 de novembro de 2019

Conceitos de mecânica estatística

Seja um conjunto de três moléculas, que podem ser encontradas em 3 estados de energia distintos, de energias 1 kcal mol^{-1} , 2 kcal mol^{-1} e 3 kcal mol^{-1} .

1. Escreva uma lista com todas as combinações possíveis de moléculas e estados de energia (são 27 possibilidades).
2. A lista do exercício anterior corresponde a todos os resultados possíveis de um sorteio aleatório das moléculas nos estados. Faça um histograma contendo o número de vezes que cada estado apareceu. Os estados são igualmente prováveis?
3. Agora, imagine que as três moléculas estão em um recipiente isolado do ambiente (não há troca de energia). A energia total do sistema, ou seja, a soma das energias das moléculas, é 5 kcal mol^{-1} . Nestas condições, quais dos resultados da lista anterior são possíveis?
4. Faça um histograma, entre os resultados possíveis do exercício anterior, do número de vezes que aparece cada estado. Agora os estados são igualmente prováveis? O que aconteceu?
5. Você deve ter concluído, do exercício anterior, que os estados de menor energia ficaram mais prováveis que os estados de maior energia quando foi colocada uma restrição sobre a energia total. Este é um resultado muito importante. Sua generalização, quando há muitas moléculas e muitos estados, é que a probabilidade de cada estado, i , é proporcional à inversa da exponencial de sua energia,

$$P_i \propto e^{-E_i/kT}$$

onde k é a constante de Boltzmann (k e a constante dos gases R , são essencialmente a mesma coisa, sendo que $R = N_A k$, com $N_A = 6,02 \times 10^{23}$, a constante de Avogadro. Ou seja, R é k "por mol").

- (a) Desenhe, de forma qualitativa, a dependência da probabilidade dos estados com a energia.
 - (b) Desenhe, no mesmo gráfico do item anterior, como varia a curva quando a temperatura aumenta.
6. Se a probabilidade de cada estado é proporcional a P_i , a probabilidade deve ter a forma

$$P_i = \frac{e^{-E_i/kT}}{\sum_{i=1}^N e^{-E_i/kT}}.$$

O denominador desta equação é a normalização da distribuição de probabilidade, e se chama "função de partição". A letra Q é geralmente usada para representar a função de partição. Assim, a probabilidade de cada estado é $P_i = e^{-E_i/kT}/Q$.

- (a) Calcule a função de partição do exercício 3, de acordo com a equação de Boltzmann.
- (b) Calcule a probabilidade de cada estado de acordo com a equação de Boltzmann, para o exercício 3.

(c) A equação de Boltzmann vale para um sistema com muitas moléculas. Como diferem as probabilidades calculadas agora com as obtidas no exercício 4?

7. Em lugar de escrever a probabilidade de cada estado, podemos escrever a probabilidade de cada energia. As duas coisas diferem porque pode haver mais de um estado com a mesma energia. Em função da probabilidade dos estados, a função de partição tem a forma

$$Q = \sum_{i=1}^N e^{-E_i/kT}.$$

Reescreva esta equação colocando Q como uma somatória de termos associados às energias possíveis em vez dos estados possíveis.

Calculando médias com probabilidades

8. Mostre (e entenda) que a média das notas, $\langle N \rangle$ dos alunos de uma classe pode ser calculada por

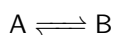
$$\langle N \rangle = \sum_{i=1}^M f(N)N$$

onde $f(N)$ é a fração das notas que tiveram valor N , e M é número total de valores possíveis das notas. É muito importante que você se familiarize com esta metodologia de calcular médias.

9. Se 90% das moléculas de um gás estão no estado vibracional fundamental, com energia E_0 , e 8% no primeiro estado excitado, com energia E_1 , e 2% no segundo estado vibracional excitado, com energia E_2 , qual a energia vibracional média do gás?

Olhar estatísticos dos estados de um sistema

Seja a reação unimolecular



O estado "A" corresponde à molécula do reagente, em todas as conformações possíveis em que ela pode se apresentar. Também corresponde à mesma molécula em todos os modos possíveis de translação e vibração de seus átomos. O mesmo vale para a molécula no estado B. Portanto, há muitas configurações diferentes nas quais a molécula pode ser encontrada e ser caracterizada como estando na forma A, ou na forma B. Cada configuração tem possivelmente uma energia diferente e, portanto, uma probabilidade diferente dada pela equação de Boltzmann.

10. Escreva a equação que dá a probabilidade do estado A da reação em função das probabilidades de todas as suas configurações.
11. Faça a conversão da equação do item anterior de forma a representar a probabilidade do estado A em função das energias de suas configurações. Lembre-se que várias configurações podem ter a mesma energia.
12. Multiplique e divida o resultado do exercício anterior pelo número total de configurações que caracterizam o estado A, para mostrar que a probabilidade do estado A pode ser escrita como

$$P_A = \frac{1}{Q} N_A \left\langle e^{-E/kT} \right\rangle_A$$

onde N_A é o número total de configurações do estado A e $\langle \rangle_A$ representa a média sobre todas as energias das configurações de A.

13. Repita o exercício anterior para a molécula no estado B.

14. Calcule a probabilidade relativa dos estados A e B da reação, e mostre que

$$-RT \ln \frac{P_B}{P_A} = -RT \ln \frac{N_B}{N_A} - RT \ln \frac{\langle e^{-E/RT} \rangle_B}{\langle e^{-E/RT} \rangle_A}$$

15. A relação de probabilidades corresponde à relação de concentrações entre as espécies (certo?). Portanto, o primeiro termo da equação do item anterior é equivalente a $-RT \ln([B]/[A])$. O que é $[B]/[A]$?

16. Associe cada termo da equação do exercício 14 com os termos da equação da energia livre de Helmholtz $\Delta A = \Delta U - T\Delta S$.

Até aqui temos que usar aqui a energia livre de Helmholtz, e não de Gibbs, porque a equação de Boltzmann foi colocada para a situação em que a energia do sistema é constante (portanto, não há variação de volume, isto é, realização de trabalho). Para obter uma relação similar, mas para a energia livre de Gibbs, devemos permitir realização de trabalho com pressão constante. Assim, em vez de colocar uma restrição sobre a energia (interna) do sistema, o que deve ser constante é a soma da energia do sistema com o trabalho realizado. A equação de Boltzmann correspondente, em lugar de ter no expoente apenas a energia, terá a soma da energia mais o trabalho, isto é, $E + p\Delta V$, onde ΔV é a variação de volume em relação a um estado de referência qualquer. Como podemos usar $V_{ref} = 0$, a probabilidade de cada configuração fica proporcional a simplesmente $e^{-(E+pV)/kT}$.

17. A probabilidade de A, usando a equação que permite realização de trabalho, passa a ser,

$$P_A = \frac{1}{Q} \sum_{i=1}^{N_A} e^{-(E+pV)/kT}$$

onde N_A é o número de configurações de A. Mostre que se todas as configurações de A tem o mesmo volume,

$$P_A = \frac{1}{Q} e^{-pV/kT} N_A \langle e^{-E/kT} \rangle_A$$

18. Repita o exercício 14, usando essa nova definição da probabilidade dos estados.

19. Considerando a associação feita no exercício 16, e a relação entre entalpia e energia interna para transformações em pressão constante ($\Delta H = \Delta U + p\Delta V$), mostre que agora

$$-RT \ln \frac{[B]}{[A]} = \Delta H - T\Delta S$$

e, portanto, que a nova equação corresponde à energia livre de Gibbs.

20. Pense nos sistemas químicos que você conhece melhor do ponto de vista das energias e possíveis configurações que as moléculas podem ter em cada estado do sistema. Procure adquirir uma visão microscópica de como estas energias e variedade de configurações se combinam para aumentar ou diminuir as probabilidades de cada estado do sistema. Reveja os exercícios anteriores pensando neste tipo de associação. Sugestões:

- (a) A expansão de um gás ideal no vácuo.
- (b) A dissociação do ácido acético.
- (c) A ebulição da água.
- (d) O enovelamento de uma proteína.

Teoria cinética dos gases

Faremos um estudo da distribuição de velocidades de um gás ideal usando os resultados da seção anterior. A equação mais fundamental para os próximos exercícios é a relação entre probabilidade, número de configurações, e energia dada no exercício 12. O que faremos é descobrir qual a probabilidade de observação de cada velocidade de um gás ideal dando um significado quantitativo ao número de configurações N_A e energias E_i daquela equação, para este caso específico.

21. Desenhe, qualitativamente, a forma esperada da distribuição de velocidades das moléculas de um gás, considerando que: 1) poucas moléculas devem ter velocidades muito baixas; 2) poucas moléculas devem ter velocidades muito altas. Desenhe, no mesmo gráfico, qual deve ser o efeito do aumento ou redução da temperatura sobre a distribuição.
22. A energia das moléculas de um gás ideal monatômico é puramente cinética, já que, por definição, as moléculas de um gás ideal não interagem entre si. As interações dariam origem a uma energia potencial, dependente das posições das partículas, mas neste caso ela é nula. Escreva a equação correspondente àquela do exercício 12, agora levando em consideração a forma específica da energia.

Como a energia é puramente cinética, a probabilidade de encontrar uma molécula com uma determinada energia é equivalente à probabilidade de encontrar uma molécula com uma determinada velocidade quadrática (v^2). Portanto, o número de configurações associado a cada velocidade quadrática é a degenerescência de cada energia. Vamos estudar as energias e suas degenerescências considerando que o gás ideal pode ser representado pelo modelo da partícula na caixa, já que como não há interações entre as moléculas, cada molécula é simplesmente uma partícula confinada em um volume fixo.

Relembrando a solução da equação de Schroedinger para a partícula na caixa¹

A equação de Schroedinger independente do tempo, em uma dimensão, é

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \psi(x) + V(x)\psi(x) = E\psi(x)$$

23. Imagine uma partícula confinada em um poço de potencial. O potencial é nulo no intervalo $0 \leq x \leq a$ e muito alto (infinitamente alto) em $x < 0$ e em $x > a$. A partícula, portanto, não pode ser encontrada fora do intervalo. Uma solução da equação de Schroedinger acima, nestas condições, é

$$\psi(x) = C \operatorname{sen} \left(\frac{\pi x}{a} \right), 0 \leq x \leq a$$

$$\psi(x) = 0, x < 0, x > a$$

onde C é uma constante qualquer. Mostre que no interior do poço, a função satisfaz a equação, e determine o valor de energia correspondente. (Fora do poço a equação é trivialmente satisfeita por $\psi(x) = 0$ para todo x .)

24. Como o potencial é nulo dentro da caixa, a equação de Schroedinger correspondente se resume a

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \psi(x) = E\psi(x)$$

sujeita a $\psi(x) = 0$ para $x = 0$ e $\psi(x) = 0$ para $x = a$. Resolva, agora efetivamente, esta equação diferencial. Note que isto consiste em simplesmente encontrar uma função cuja derivada segunda é igual a ela mesma, com as constantes corretas que satisfaçam as condições colocadas. Obtenha todas as soluções possíveis, e suas energias.

¹Onde estudar: D. McQuarrie, Physical Chemistry, Cap. 3, páginas 80-85.

25. Desenhe as funções $\psi(x)$ no intervalo $0 < x < a$ para as oito soluções de menor energia.
26. Desenhe a função $\psi(x)$ no intervalo $0 < x < a$ para a solução que tem a centésima energia, contando da menor para a maior.
27. Desenhe a função $\psi(x)$ no intervalo $0 < x < a$ para a solução que tem a milésima energia, contando da menor para a maior.
28. Desenhe um diagrama de níveis de energia indique a energia relativa das soluções de menor energia que você obteve. Discuta como varia a energia das transições entre níveis de energia consecutivos de acordo com estes níveis de energia.

O que nos interessa, para a descrição de um gás ideal, é a descrição da partícula na caixa em três dimensões. A resolução da equação de Schroedinger neste caso é similar ao que você fez acima, porque o movimento nas três dimensões é independente. A energia da partícula é, assim, apenas a soma das energias associadas aos movimentos em cada direção no espaço.

29. Mostre que, se a dimensão da caixa é a mesma nas três dimensões, a energia de uma partícula confinada numa caixa tridimensional é

$$E = \frac{h^2}{8ma^2}(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)$$

onde a é a dimensão da caixa e n_x^2 , n_y^2 e n_z^2 são os números quânticos associados às energias nas três dimensões do espaço.

30. Qual a degenerescência do estado fundamental da partícula na caixa tridimensional? Isto é, quantos estados distintos têm a mesma energia?
31. Qual a degenerescência da partícula do primeiro estado excitado da partícula na caixa tridimensional?
32. Qual a degenerescência da partícula do segundo estado excitado da partícula na caixa tridimensional?
33. A energia da partícula na caixa tridimensional é determinada pela soma dos quadrados dos três números inteiros n_x^2 , n_y^2 e n_z^2 . Por exemplo, se $n_x = 100$, $n_y = 1$, $n_z = 1$, a energia é proporcional a 10.002. Faça uma tabela de valores de $(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)$ na qual $n_x = 100$, mas n_y e n_z variam (inteiros positivos), e coloque todas as possibilidades para as quais a soma dos quadrados difere em menos de 1% de 10.002. Por exemplo:

n_x	n_y	n_z	$n_x^2 + n_y^2 + n_z^2$	Variação (%)
100	1	1	10.002	0
100	1	2	10.005	0,03
100	1	3	10.010	0,08
...				

O resultado do exercício anterior mostra que, se considerarmos um pequeno intervalo ao redor de cada energia, o número de estados que possuem energia nesse intervalo é muito grande para os estados de maior energia. Este número é o que está associado à degenerescência das energias da partícula na caixa em três dimensões. Vamos estimar como esta degenerescência aumenta com o aumento da energia.

Degenerescência da energia cinética

A energia da partícula na caixa em três dimensões depende dos números quânticos n_x , n_y e n_z segundo

$$E = \frac{h^2}{8ma^2}(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)$$

Para n_x , n_y ou n_z grandes, o número de estados com aproximadamente a mesma energia é grande, ou seja, a degenerescência é grande, e vimos que há muitos estados com energia muito parecidas, de forma que é razoável fazer a aproximação de que há um espectro contínuo de energias.

34. Desenhe um eixo coordenado tridimensional no qual as abscissas têm os valores de n_x e n_y , a ordenada tem os valores de n_z , apenas para valores positivos das variáveis. Desenhe a *superfície* que corresponde a $n_x^2 + n_y^2 + n_z^2 \approx 1000$ (levando em consideração a análise do exercício 33). Esta superfície deve ser *um oitavo* da superfície de uma esfera. Qual a área dessa superfície?
35. Como depende a área da superfície, A , em função de n_x , n_y e n_z ?
36. O número de combinações de n_x , n_y e n_z que resultam em aproximadamente a mesma energia é proporcional ao elemento de volume dV associado à área A e ao raio, $dV = A dr$. Mostre que $dV = (CE)dr$, onde $C = 4ma^2\pi/h^2$.
37. A equação

$$\left(\frac{8ma^2}{h^2}\right)E = n_x^2 + n_y^2 + n_z^2$$

define uma esfera no espaço. Seja $C = 8ma^2/h^2$, para simplificar a notação. O raio da esfera definida é $r = (CE)^{1/2}$. O volume da esfera é $V(r) = (4/3)\pi r^3$, que varia com o raio segundo

$$\frac{dV}{dr} = 4\pi r^2$$

ou $dV = 4\pi r^2 dr$. Pela relação entre r e E , temos que

$$dr = \frac{dr}{dE} dE = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{C}{E}} dE.$$

Mostre que $dV = 2\pi C^{3/2} E^{1/2} dE$

38. Usando o resultado do exercício anterior e o fato de que $E = mv^2/2$, mostre que

$$dV = \sqrt{2}\pi(Cm)^{3/2} v^2 dv$$

No exercício 37 você mostrou que o elemento de volume (o volume da casca esférica) é proporcional a $E^{1/2}$ quando o diferencial é a energia (dE). No exercício 38 você mostrou que é proporcional a v^2 quando o diferencial é a velocidade (dv). O argumento que usamos é que este elemento de volume é proporcional à degenerescência da energia, $g(E)$, já que é o volume da casca esférica que engloba todas as combinações dos números quânticos para os quais a soma de seus quadrados é similar.

([Clique aqui](#) para uma discussão mais detalhada sobre diferença entre integrar em E , v ou v^2 .)

Distribuição de velocidades

Na seção anterior você deve ter entendido que a degenerescência das energias de uma partícula na caixa tridimensional é proporcional à raiz quadrada da sua energia, isto é, $g(E) \propto E^{1/2}$. Portanto, a probabilidade de observar uma partícula com uma energia em torno de E é

$$P(E)dE \propto g(E)e^{-E/kT} dE \propto E^{1/2} e^{-E/kT} dE$$

Ou, alternativamente, podemos escrever a mesma relação usando a velocidade como variável, e neste caso $g(v) \propto v^2$. Como a energia é apenas cinética, $E = mv^2/2$, portanto,

$$P(v)dv \propto v^2 e^{-mv^2/2kT} dv$$

Agora vamos obter a distribuição de velocidades quantitativamente a partir deste resultado.

39. Faça um gráfico qualitativo de $P(v)dv$ em função de v . Mostre no gráfico onde o crescimento quadrático é dominante e onde o decaimento exponencial é dominante. Qual a origem do crescimento quadrático? Qual a origem do decaimento exponencial?
40. Faça um gráfico similar ao do exercício anterior, mostrando qual o efeito da temperatura sobre a distribuição de velocidades. Qual o efeito da temperatura sobre o crescimento quadrático? E sobre o decaimento exponencial? A variação de temperatura afeta a distribuição de velocidades aumentando a degenerescência ou populando estados de maior energia? Explique com base na equação de $P(v)dv$.

Para que $P(E)$ seja uma probabilidade, a soma de todos os resultados possíveis deve ser igual a 1. Portanto,

$$\sum_{i=1}^{N_E} P(E) = 1$$

Vamos trabalhar no limite em que as energias são contínuas. Neste caso, só faz sentido falar na probabilidade de encontrar uma energia em um pequeno intervalo ao redor de cada E , portanto, a probabilidade será $P(E)dE$, onde $P(E)$ é a *densidade de probabilidade* da energia E , $P(E) = g(E)e^{-E/kT}$. A soma sobre todas as energias possíveis que corresponde à normalização da probabilidade é, então

$$\int_0^{\infty} P(E)dE = 1$$

sendo a integral apenas para valores positivos da energia, porque trataremos apenas de energia cinética neste caso.

41. Escreva explicitamente a equação da integral de normalização da distribuição de probabilidades das velocidades,

$$Q(v) = \int_0^{\infty} P(v)dv$$

Resolva esta integral, e mostre que $Q(v) = \sqrt{\pi/2}(m/kT)^{-3/2}$. (Resolver isto significa escrever a integral corretamente e verificar o resultado da integração em uma tabela de integrais, ou no Wolfram).

42. A velocidade quadrática média pode ser calculada a partir da distribuição de probabilidades usando

$$\langle v^2 \rangle = \int_0^{\infty} v^2 P(v)dv$$

Mostre que $\langle v^2 \rangle = 3kT/m$.

43. A velocidade média (em módulo) pode ser calculada a partir da distribuição de probabilidades usando

$$\langle v \rangle = \int_0^{\infty} v P(v)dv$$

Mostre que $\langle v \rangle = (8kT/m\pi)^{1/2}$.

Colisões

44. Mostre que se ρ é a densidade de um gás, σ a seção de choque, e $\langle v \rangle$ a média do módulo da velocidade das partículas do gás, a frequência de colisões entre as partículas é

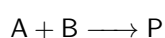
$$z = \sqrt{2}\rho\sigma \left(\frac{8RT}{m\pi} \right)^{1/2}$$

onde m é massa da partícula.

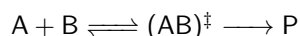
45. Calcule a frequência de colisões em um gás ideal à temperatura e pressões ambientes (298.15K, 1ATM).
46. Calcule a frequência de colisões de um gás ideal à temperatura ambiente, mas sujeito a uma pressão de 10ATM.
47. Calcule a frequência de colisões de um gás ideal à pressão de 1ATM, mas à temperatura de 100°C.
48. Se uma reação química ocorre em uma mistura de gases, A e B, e depende unicamente da colisão de uma molécula de um gás com a do outro, como varia a velocidade da reação em função da temperatura e da pressão parcial de um dos gases? Faça gráficos correspondentes.

Teoria do estado de transição

Nesta seção vamos obter a relação entre a taxa de uma reação química e as propriedades do estado de transição. Vamos imaginar uma reação qualquer,



e imaginar que ela acontece segundo um mecanismo que envolve a formação de um estado de transição, $(AB)^\ddagger$,



O estado de transição se converte irreversivelmente em produto, mas está em equilíbrio com os reagentes.

49. Escreva a equação da constante de equilíbrio associada a formação do estado de transição a partir dos reagentes.
50. Na teoria do estado de transição, fazemos a suposição de que o produto se forma a partir do estado de transição. Escreva a equação que dá a velocidade da formação do produto, $d[P]/dt$ em função da concentração do estado de transição e da frequência de conversão, ν_c .
51. A velocidade da reação também pode ser escrita do ponto de vista de sua dependência com a concentração dos reagentes, $v = k[A][B]$. Mostre como esta relação e os resultados do exercício anterior levam a uma relação entre a constante de velocidade da reação, k , e as propriedades do estado de transição (sua constante de equilíbrio de formação e sua frequência de conversão em produto).

Você deve ter chegado até aqui à relação $k = \nu_c K^\ddagger$, que associa a constante de velocidade da reação às propriedades do estado de transição. Agora, vamos encontrar uma relação física para a frequência de conversão de $(AB)^\ddagger$ em produto. Para isto, imaginamos que há uma ligação química que é crítica, isto é, que sua ruptura implica irreversivelmente na formação dos produtos. A frequência que esta ligação se rompe está associada à sua frequência de vibração, já que a cada período de oscilação ela atinge uma distensão máxima além da qual se rompe. Assim, vamos associar a frequência de vibração da ligação química crítica com a frequência de conversão do estado de transição em produtos. Em seguida, vamos converter a frequência de oscilação em energia, e encontrar qual é a energia média associada a cada temperatura, para obter a dependência com a temperatura da velocidade da reação. Este último resultado é fundamental, por poder ser verificado experimentalmente.

Uma ligação química pode ser representada por um potencial harmônico. Para entendermos a relação entre frequência e energia de uma ligação química, vamos calcular algumas propriedades de um oscilador harmônico em um sistema termodinâmico, usando a mecânica estatística.

52. A energia de um oscilador harmônico é dada por $\frac{1}{2}(mv^2 + mx^2)$. Calcule a normalização da função que dá a probabilidade de encontrar o oscilador com cada energia.

53. Usando o fato que $\langle E \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} E(x, v) \rho(x, v) dx dv$, calcule a energia média do oscilador harmônico em um sistema termodinâmico com temperatura T . $\rho(x, v)$ é a densidade de probabilidade de encontrar o oscilador com distensão x e velocidade v .
54. Usando a relação de Planck entre energia e frequência, mostre qual a frequência média de oscilação do oscilador harmônico no sistema termodinâmico.
55. Use o resultado do exercício anterior para escrever a taxa da reação química como função da temperatura e da constante de equilíbrio de formação do estado de transição.

No exercício anterior você deve ter encontrado a relação $k = (RT/h)K^\ddagger$. É importante entender a origem e o significado deste resultado antes de prosseguir. Agora, faremos a conexão deste resultado com a termodinâmica do estado de transição.

56. A energia livre de formação do estado de transição está associada à constante de equilíbrio pela relação usual

$$\Delta G^\ddagger = -RT \ln K^\ddagger$$

Obtenha a constante de velocidade da reação em função de ΔG^\ddagger .

57. Decomponha a energia livre em suas componentes entrópica e entálpica, e obtenha a equação da constante de velocidade em função da entropia e entalpia de formação do estado de transição.
58. Qual a relação entre a entropia do estado de transição e a velocidade da reação?
59. Qual a relação entre a entalpia do estado de transição e a velocidade da reação?
60. Como a velocidade da reação depende da temperatura? Há duas dependências, qual deve ser a mais importante?

Pela observação experimental, Arrhenius mostrou que a constante de velocidade depende da temperatura segundo

$$k = Ae^{-E_a/RT}$$

sendo A uma constante, e E_a o que ele chamou de “energia de ativação” da reação. Se calcularmos o logaritmo desta equação, temos

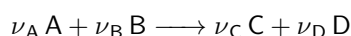
$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

61. Mostre como depende o logaritmo da constante de velocidade ($\ln k$) da temperatura, de acordo com a equação acima.
62. Calcule a dependência da constante de velocidade com a temperatura de acordo com a equação de Arrhenius e com a equação resultante do exercício 57. Para isso derive as duas equações em relação a $1/T$.
63. Relacione as equações duas equações obtidas no exercício anterior indique a interpretação termodinâmica que se obtém para a energia de ativação.
64. As energias de ativação típicas são da ordem de 10 a 30 kcal mol⁻¹. Quanto se diferencia a energia de ativação da entalpia de ativação de acordo com o modelo acima?

Cinética Química

Conceitos gerais

Seja a reação genérica



onde A e B são os reagentes, C e D os produtos, e $\nu_A \dots \nu_D$ são os respectivos coeficientes estequiométricos. Definamos ξ (letra grega “ksi”) como o grau de avanço da reação, de tal forma que a variação no número de moles de cada espécie no tempo possa ser escrita em função de ξ ,

$$n_A(t) = n_A(t=0) - \nu_A \xi$$

...

$$n_D(t) = n_D(t=0) + \nu_D \xi$$

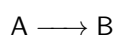
65. Mostre que para os reagentes é possível escrever variação do avanço da reação no tempo por uma equação da forma

$$\frac{d\xi}{dt} = -\frac{1}{\nu_X} \frac{dn_X(t)}{dt}$$

66. Mostre que para os produtos é possível escrever variação do avanço da reação no tempo por uma equação da forma

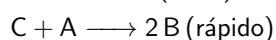
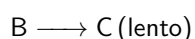
$$\frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{\nu_X} \frac{dn_X(t)}{dt}$$

67. A velocidade da reação é definida pelo taxa de variação do avanço da reação no tempo ($v(t) = d\xi/dt$). Como deve ser, portanto, definida a velocidade em função da variação do número de moles de cada espécie, reagentes ou produtos?
68. Na forma acima, qual a unidade do avanço da reação ξ ? Divida todas equações do exercício anterior pelo volume e obtenha as equações de velocidade em função das concentrações.
69. Seja a reação simples

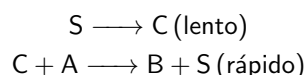


Escreva como deve depender a velocidade da reação $-d[A]/dt$ das concentrações de A e B, se o mecanismo da reação for:

- (a) O reagente A se decompõe sozinho, formando B.
- (b) O acontecimento da reação depende do choque de uma molécula de A com uma molécula de B ($A + B \longrightarrow 2B$).
- (c) A reação depende do choque de duas moléculas de A.
- (d) A reação depende de que B se transforme em um intermediário C (fase lenta) e que este intermediário se encontre com A, formando duas moléculas de B:



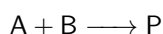
- (e) A reação depende de que uma molécula do solvente sofra uma transformação (fase lenta), e em seguida reaja com A, restituindo o solvente ao seu estado original:



70. Discuta, em função do exercício anterior, a relação da velocidade da reação com a) sua estequiometria; b) seu mecanismo.

Métodos experimentais para a determinação da cinética reacional

71. Seja a reação



No método do isolamento, todas as espécies envolvidas, menos uma, são colocadas em excesso, e a concentração da espécie limitante é monitorada em função do tempo. Escolha uma das espécies para ser a espécie limitante, e desenhe qualitativamente um gráfico da dependência das concentrações em função do tempo, para todas as espécies.

72. Usando concentrações iniciais $[B]_0=1,00 \text{ mol L}^{-1}$, $[P]_0=1,00 \text{ mol L}^{-1}$, e $[A]_0=10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, foi observada experimentalmente a seguinte dependência da concentração de A com o tempo:

tempo / s	[A]/ mol L ⁻¹
0	$1,00 \times 10^{-4}$
10	$5,00 \times 10^{-5}$
20	$2,50 \times 10^{-5}$
30	$1,25 \times 10^{-5}$

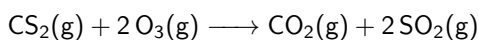
- (a) Faça um gráfico de [A] em função do tempo.
 (b) Faça um gráfico de $\ln [A]$ em função do tempo.
73. Determine, em função dos resultados do exercício anterior, a função $[A](t)$.
74. Considerando que no final da reação acima (em tempo $\rightarrow \infty$) todo o reagente A tenha sido consumido.
- (a) Qual a concentração final de B?
 (b) Se a velocidade da reação dependesse da concentração de B segundo

$$v = k[A][B]$$

qual teria sido a variação na velocidade observada no final do experimento em relação ao início do experimento?

- (c) A variação da concentração de B ao longo do experimento influenciou nas velocidades observadas, dentro da precisão das medidas experimentais?
 (d) O excesso de B utilizado justifica a aproximação de que a velocidade não depende de sua concentração nas condições experimentais?
75. Considerando a lei de velocidade do exercício anterior, o que aconteceria com os tempos de reação se a concentração de B usada fosse $2,00 \text{ mol L}^{-1}$? Seria possível, com este experimento adicional, detectar a dependência da reação com a concentração de B?

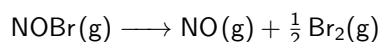
76. A reação entre dissulfeto de carbono e ozônio



que é irreversível, foi estudada com grande excesso de CS_2 . A pressão do ozônio obtida em função do tempo foi:²

tempo / s	Pressão O_3 / torr
0	1.76
30	1.04
60	0.79
120	0.52
180	0.37
240	0.29

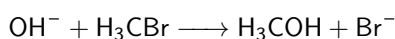
- (a) Faça um gráfico de P em função do tempo.
 (b) Faça um gráfico de $1/P$ em função do tempo.
 (c) A partir dos gráficos acima, determine a forma provável de $[\text{O}_3]$ em função do tempo.
77. Explique a lógica do método das velocidades iniciais, explicitando:
- (a) No que consistem exatamente os experimentos que devem ser feitos.
 (b) Qual é o primeiro ajuste que deve ser feito aos dados, e qual a informação que é extraída desse ajuste.
 (c) Qual é o segundo gráfico que deve ser construído.
 (d) Qual é o segundo ajuste que deve ser feito, e sua implicação sobre a lei de velocidade da reação.
78. A reação de decomposição do brometo de nitrosila (NOBr),



obedece a seguinte lei de velocidade:

$$v = k[\text{NOBr}]^2$$

- (a) Desenhe, qualitativamente, um gráfico da velocidade da reação em função da concentração de NOBr .
 (b) Integre a lei de velocidades para obter a dependência da concentração de NOBr com o tempo.
 (c) A constante de velocidade da reação é $k = 2,01 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$.³ Faça um gráfico (pode ser em um programa) que represente a variação da concentração de NOBr no tempo usando as concentrações iniciais $1,00 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, $2,50 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ e $5,00 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$.
 (d) Explique como usar o gráfico acima para obter a lei de velocidade.
79. A reação de hidróxido com brometo de metila,



é uma conhecida reação do tipo $\text{S}_{\text{N}}2$. Recebe este nome porque sua lei de velocidade é globalmente de segunda ordem, ou seja depende do produto da concentração de duas espécies (daí o "2"):

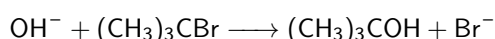
$$v = k[\text{OH}^-][\text{H}_3\text{CBr}]$$

²Fonte: McQuarrie e Simon, Physical Chemistry, Cap. 28.

³Fonte: D. McQuarrie, Physical Chemistry, Cap. 28

- (a) Explique como obter esta lei de velocidade usando o método do isolamento.
- (b) Explique como obter esta lei de velocidade usando o método das velocidades iniciais.
- (c) O que acontece, no caso do método do isolamento, se a concentração da espécie em excesso é dobrada? Mostre graficamente.

80. Suponha, na reação do exercício anterior, que um dos experimentos foi feito usando como espécie em excesso a base, OH^- . Você deve ter entendido o que acontece quando varia-se a concentração desta espécie na reação acima. A reação da base com o brometo de tert-butila,



tem, por sua vez, uma lei de velocidade da forma

$$v = k[(\text{CH}_3)_3\text{CBr}],$$

ou seja, é uma reação globalmente de primeira ordem. Se esta reação for estudada usando o método do isolamento, e a concentração de base for dobrada, o que acontece com a dependência da concentração de brometo de tert-butila com o tempo? Desenhe graficamente. Mostre claramente a diferença deste resultado com o resultado desse experimento na reação do exercício anterior.

81. Seja a lei de velocidade

$$-\frac{d[\text{A}]}{dt} = k[\text{A}]$$

Resolva esta equação diferencial, e determine a forma integral da cinética reacional. Defina a constante indeterminada apropriadamente.

82. Para a cinética do exercício anterior, represente graficamente a velocidade em função da concentração da espécie A (forma diferencial) e da concentração da espécie A em função do tempo (forma integral).

83. Desenhe graficamente a dependência de $\ln([\text{A}]/[\text{A}_0])$ em função do tempo (sendo $[\text{A}]_0$ a concentração inicial de A. Mostre que este gráfico permite a determinação da constante de velocidade por uma regressão linear.

84. Seja a lei de velocidade

$$-\frac{d[\text{A}]}{dt} = k[\text{A}]^2$$

Resolva esta equação diferencial, e determine a forma integral da cinética reacional. Defina a constante indeterminada apropriadamente. Verifique, por diferenciação, se a solução que você encontrou é efetivamente uma solução da equação diferencial original.

85. Desenhe graficamente a dependência da concentração de A em função do tempo, de acordo com a forma integral da equação que você determinou acima.

86. Desenhe graficamente a dependência de $1/[\text{A}]$ com o tempo de acordo com a forma integral do exercício 84. Mostre como determinar a constante de velocidade.

87. Suponha que a constante de velocidade da reação acima é $k = 1,00 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, e que a concentração inicial de A é $2,00 \text{ mol L}^{-1}$. Faça gráficos quantitativos (fazendo os cálculos adequadamente, possivelmente em um software), da dependência da concentração de A com o tempo, usando:

- (a) A equação exponencial que resulta da cinética de primeira ordem.

(b) A equação logística que resulta da cinética de segunda ordem.

Discuta as semelhanças e diferenças entre as duas curvas, e verifique como elas variam se pequenas variações de concentração acontecerem.

88. Uma cinética reacional bimolecular irreversível, de mecanismo $A + B \rightarrow P$, dependente de duas concentrações segundo

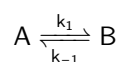
$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A][B].$$

A equação integral da cinética pode ser escrita como

$$kt = \frac{1}{[B]_0 - [A]_0} \ln \frac{[B][A]_0}{[A][B]_0}$$

Isole $[A]$ na equação acima e mostre, por diferenciação, que esta é uma solução da equação diferencial colocada. Lembre-se que $[B]$ também é uma função do tempo, e use o fato de que as duas espécies são consumidas igualmente pela reação.

89. Mostre, na cinética do exercício anterior, que se $[B] \gg [A]$, a cinética se torna de primeira ordem em $[A]$, com expoente $[A]_0 - [B]_0$.
90. Faça um gráfico de $\ln[A]$ em função do tempo que corresponda ao resultado da sua equação acima, e mostre como este gráfico depende da concentração de B. Indique como determinar a constante de velocidade da reação.
91. Uma reação reversível, do tipo



teve sua lei de velocidade determinada segundo

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_1[A] - k_{-1}[B]$$

- (a) Usando o balanço de massas $[A]_0 + [B]_0 = [A] + [B]$, escreva a lei de velocidades de forma independentemente de $[B]$.
- (b) Mostre que, no caso em que $[B]_0 = 0$, a equação

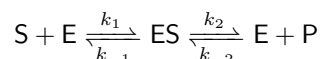
$$[A] = ([A]_0 - [A]_{eq})e^{-(k_1+k_{-1})t} + [A]_{eq}$$

é solução da equação diferencial, sendo $[A]_{eq} = \lim_{t \rightarrow \infty} [A]$.

- (c) Represente graficamente a variação da concentração de A no tempo.
- (d) Represente, no mesmo gráfico, a variação da concentração de B no tempo.
92. Para a equação do exercício anterior, represente graficamente $\ln([A] - [A]_{eq})$ em função do tempo, e mostre como obter uma relação entre as constantes de velocidade a partir deste gráfico.
93. Usando o resultado do exercício anterior e a definição da constante de equilíbrio da reação, mostre como obter as duas constantes de velocidade da reação independentemente.

Mecanismo de Michaelis-Menten

94. O modelo mais simples de mecanismo de catálise enzimática é o de Michaelis-Menten,



em que S é o substrato, E é a enzima e P é o produto. ES é um complexo enzima-substrato.

95. Escreva as equações diferenciais que descrevem a variação da concentração do substrato, do complexo e do produto em função das espécies envolvidas na reação.
96. Escreva as equações de balanço de massa para a enzima e para o substrato.
97. Deduza a equação de Michaelis-Menten usando a aproximação do estado estacionário, isto é, $d[ES]/dt = 0$, e usando $[P]_0 = 0$.
98. Mostre que a velocidade máxima em um mecanismo do tipo Michaelis-Menten é $V_{max} = k_2[E]_0$.
99. Mostre que a constante de Michaelis-Menten, K_m , pode ser obtida a partir de um gráfico de velocidade em função da concentração de substrato quando $v = V_{max}/2$. Ilustre graficamente esta condição.
100. Faça um gráfico de $1/v$ em função de $1/[S]$. Mostre que este gráfico deve ser uma reta com coeficiente angular K_m/V_{max} , coeficiente linear $1/V_{max}$, e que a interseção na abscissa ocorre para $1/[S] = -1/K_m$.
101. Mostre que quando a concentração de substrato é pequena, a velocidade de uma reação do tipo Michaelis-Menten assume um comportamento que se assemelha à velocidade de uma reação bimolecular de uma única etapa.
102. Algumas enzimas são muito eficientes, a ponto da velocidade da reação que catalisam ser dependente da difusão do substrato até a enzima. Procure na literatura um exemplo de reação enzimática controlada por difusão, e compare a velocidade da reação com a de outras enzimas, menos eficientes, para adquirir uma intuição sobre a velocidade de reações e a eficiência enzimática em geral.
103. Um estudo cinético da reação inversa de uma catálise do tipo Michaelis-Menten permite a obtenção da constante de equilíbrio da reação global ($S \rightleftharpoons P$), segundo

$$K_{eq} = \frac{V_{max,S}/K_m}{V_{max,P}/K_P}$$

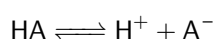
- (a) Mostre que a constante de equilíbrio da reação global pode ser escrita em função das constantes de velocidade definidas no mecanismo.⁴
- (b) Escreva, a partir de argumentos sobre a simetria da reação global em relação a substrato e produto, as constantes K_P e $V_{max,P}$ em função das constantes de velocidade definidas no mecanismo.
- (c) Mostre, usando as definições de $V_{max,S}$, K_m , $V_{max,P}$ e K_P que a relação proposta no exercício de fato corresponde à constante de equilíbrio da reação global.

⁴Note que isto deve sempre poder ser feito: se você conhece o mecanismo e todas as constantes de velocidade de todas as etapas, deve sempre ser possível deduzir qual é a constante de equilíbrio da reação.

Condutividade de soluções eletrolíticas

Recomenda-se a leitura do material de apoio: ([Clique aqui](#)).

104. Quais as reações que geralmente ocorrem nos eletrodos de uma célula eletrolítica formada por sais dissolvidos em água?
105. Justifique sua resposta do item anterior com base nos potenciais padrão de redução de diferentes íons metálicos e ânions dos sais correspondentes. Mostre pelo menos um contraexemplo, em que a reação esperada não é aquela descrita no item anterior.
106. Escreva (e entenda) a definição de condutividade de uma solução iônica, em função da resistência que a solução oferece à passagem de corrente e das características geométricas da cela eletrolítica.
107. Faça um gráfico qualitativo, em função de argumentos intuitivos físico-químicos, da condutividade de uma solução em função da concentração. A condutividade aumenta com a concentração? Até quando?
108. No gráfico anterior, você deve ter mostrado que a condutividade não aumenta linearmente com a concentração, mas deve se aproximar de alguma condutividade máxima em concentrações altas. O que faz com que a condutividade não aumente com a mesma taxa do aumento de concentração?
109. Se a condutividade não aumenta na mesma taxa que a concentração, isto quer dizer que a condutividade por unidade de concentração diminui com o aumento da concentração. Desenhe qualitativamente este comportamento. Lembre-se que usamos a notação Λ_m para a condutividade molar.
110. A limite da condutividade quando a concentração da solução tende a zero é a *condutividade molar em diluição infinita*. Indique no seu gráfico do item anterior seu valor. O fato da diluição ser infinita tem que efeito sobre a interação entre os íons? O que isto implica para a capacidade de transporte de carga dos íons na solução?
111. A condutividade molar em diluição infinita, Λ_m° , pode ser decomposta na contribuição da condutividade de cada íon. Para isso, define-se a condutividade iônica limite, λ , de cada íon. E cada tipo íon contribuirá para a condutividade molar do eletrólito de acordo com a sua estequiometria, ν , segundo $\Lambda_m^\circ = \lambda^+ \nu^+ + \lambda^- \nu^-$. Procure, na literatura, os valores das condutividade iônicas limite dos íons correspondentes, e calcule a partir delas a condutividade molar em diluição infinita dos eletrólitos: NaCl, MgCl₂, Na₂SO₄, NaBr, KCl, H₂SO₄.
112. Usando os mesmos dados do exercício anterior, calcule as velocidades relativas dos íons em solução. Explique as diferenças de velocidades usando argumentos estruturais associados às possíveis interações e mecanismos de transporte dos íons em solução. Responda, neste processo, as seguintes perguntas: Por que íons de mesma carga, mas menores, conduzem menos efetivamente? Por que o próton tem condutividade tão alta?
113. Para eletrólitos fracos, a dissociação joga um papel importante na condutividade de uma solução. Seja um equilíbrio de dissociação de um ácido fraco monoprotóico, como



para o qual o grau de dissociação é definido por $\alpha = [\text{A}^-]/C_{\text{HA}}$, onde C_{HA} é a concentração analítica do ácido. Mostre que a constante de equilíbrio pode ser escrita como

$$K = \frac{\alpha^2 C_{\text{HA}}}{1 - \alpha}$$

114. Represente graficamente como você espera que seja a condutividade molar de um eletrólito fraco em função de sua concentração. Reveja como varia a condutividade molar para eletrólitos fortes, e lembre-se que agora a dissociação do ácido também afeta o resultado final. A condutividade molar de um ácido fraco deve ser maior, menor, ou igual à de um eletrólito forte, na mesma concentração?
115. Deduza (ou entenda a dedução), da “Lei de Diluição de Ostwald”
116. Represente graficamente o que a Lei de Diluição de Ostwald prevê que seja o comportamento do inverso da condutividade molar em função do produto da condutividade molar pela concentração. Mostre como calcular a condutividade molar em diluição infinita e a constante de dissociação do ácido usando esta representação.
117. A constante de dissociação determinada pela medida de condutividade, acima, depende das concentrações dos íons em solução. Ela é efetivamente independente das concentrações? Como a concentração do ácido pode afetar a constante de dissociação do ácido?

Energia livre padrão

Revisaremos o conceito de energia livre padrão, e sua relação com a definição das atividades como propriedade substitutiva das concentrações nas equações termodinâmicas. Ver texto de apoio: [\[Clique aqui\]](#).

O objetivo desta seção é fazer uma discussão mais aprofundada dos diferentes significados da energia livre, das relações entre as expressões acima, e da origem prática dos termos usados na primeira equação, em particular.

118. A estabilidade relativa de duas espécies (usaremos a palavra “espécies” daqui em diante, para fazer referência direta às reações químicas, mas tudo o que será discutido é, na verdade mais geral, e a palavra “estados” poderia ser usada) é, como intuitivamente se espera, a relação entre suas populações em um sistema de equilíbrio. Isto é, se quando o sistema está em equilíbrio uma espécie está presente em maior quantidade no sistema, dizemos que ela é mais estável que a outra. Esta relação está associada à diferença de energia livre entre as duas espécies, no equilíbrio. Isto é, chamando as duas espécies de A e B, temos, por exemplo,

$$\Delta G^{\text{eq}} = G_B^{\text{eq}} - G_A^{\text{eq}} = -RT \ln \frac{N_B^{\text{eq}}}{N_A^{\text{eq}}}$$

onde o sobrescrito “eq” indica que as energias livres e o número de partículas referem-se a uma condição de equilíbrio. Assim, o que chamamos de ΔG° (energia livre padrão) tem a forma de uma diferença de estabilidade no equilíbrio, sua definição precisa é $\Delta^\circ = -RT \ln K$. K é a constante de equilíbrio, que sabemos ser bem aproximada pela quociente reacional em termos de concentrações somente quando a solução é ideal. Em outras palavras, o ΔG° é um caso particular do ΔG^{eq} . Explique, com suas palavras, o que é a energia livre padrão, em função da discussão acima. Explique em que situações a energia livre padrão reflete a estabilidade relativa das espécies.

119. A energia livre Gibbs pode ser interpretada de diferentes maneiras: como uma medida associada da direção de uma transformação espontânea, como uma medida da estabilidade relativa de estados, ou como uma medida de trabalho. Cada uma destas associações está mais diretamente associada a uma equação diferente da termodinâmica. Associe cada uma destas interpretações com as equações a seguir:

(a) $\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q$

(b) $\Delta G \leq 0$

(c) $\Delta G^\circ = -RT \ln K$

120. A energia livre, em qualquer uma de suas definições, deve significar o trabalho máximo de não expansão associado a alguma transformação. Explique qual é a transformação associada ao cálculo de energia na forma

$$\Delta G = \Delta G^{\text{eq}} + RT \ln Q.$$

Entenda Q como um quociente de concentrações, e ΔG^{eq} como definido no exercício 118.

121. Se o sistema (a solução, o gás, etc.) se comporta de maneira não-ideal, a relação das concentrações no equilíbrio são dependentes das próprias concentrações. Isto é, $Q^{\text{eq}} = f(C)$. Assim, a energia livre associada à diferença de estabilidade das espécies no equilíbrio é dependente também das concentrações, ou $\Delta G^{\text{eq}} = -RT \ln f(C)$. O uso de ΔG^{eq} como estado de referência para o estudo de transformações termodinâmicas torna-se, assim inconveniente. Definimos, então, um estado padrão invariante, $\Delta G^\circ = -RT \ln K$, onde K é a relação de concentrações de um sistema *ideal* em equilíbrio.

(a) Escreva explicitamente a fórmula da diferença entre ΔG° e ΔG^{eq} , para uma reação simples da forma $A \rightleftharpoons B$. Reordene a equação em função da dependência das duas espécies, e discuta o significado do $\Delta\Delta G$ calculado.

(b) Quando ΔG° e ΔG^{eq} tornam-se parecidos?

Eletrólítica de equilíbrio e Teoria de Debye-Huckel

Para responder as perguntas que seguem, estude o material de apoio disponível [[neste link](#)]. Os exercícios serão inicialmente de natureza aplicada, para que os conceitos desenvolvidos no material de apoio sejam assimilados do ponto de vista prático.

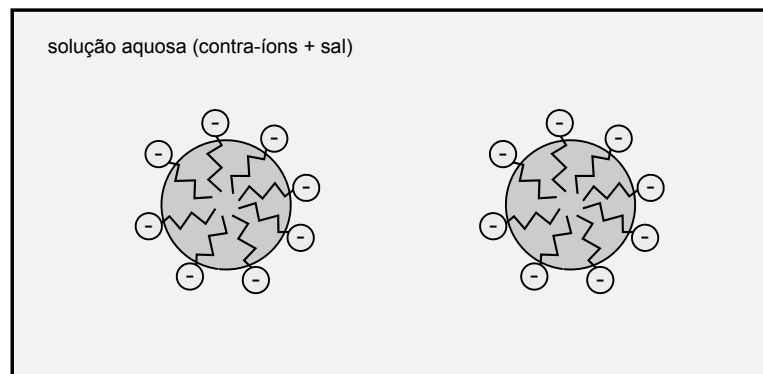
122. Mostre como obter a equação de Nernst a partir da energia livre de uma reação de óxido-redução.
123. No modelo de Debye-Huckel usa-se o conceito de que a presença dos íons da solução atenua as interações eletrostáticas presentes, ao mesmo tempo que esta atenuação é dependente das próprias interações. Debye e Huckel sugerem que o potencial eletrostático percebido em um ponto qualquer da solução, em função da distância de um centro de carga, é da forma $(1/r)e^{-r/r_D}$. Com base em argumentos qualitativos, explique como deve variar a constante r_D em função da temperatura, da concentração, e da cargas dos íons na solução.
124. A constante r_D do potencial de Debye-Huckel é, de acordo com a teoria,

$$r_D = \left[\frac{\varepsilon RT}{2dF^2 I} \right]^{\frac{1}{2}}$$

Discuta se este resultado é consistente com a descrição qualitativa do exercício anterior.

125. Desenhe, em um mesmo gráfico, a curva do potencial eletrostático clássico e a curva do potencial eletrostático blindado pela atmosfera iônica. Ainda, no mesmo gráfico, mostre como varia a curva do potencial blindado quando ocorre um aumento de temperatura.
126. Desenhe, em um mesmo gráfico, a curva do potencial eletrostático clássico e a curva do potencial eletrostático blindado pela atmosfera iônica. Ainda, no mesmo gráfico, mostre como varia a curva do potencial blindado quando ocorre um aumento da força iônica do meio.
127. A teoria de Debye-Huckel se aplica a muitos sistemas além das células eletrolíticas e reações de óxido-redução. Em particular, ela é muito usada no entendimento da estabilidade de sistemas coloidais. Um

colóide pode ser formado pela ação de um surfactante em uma mistura de um óleo e água. O surfactante pode ser um sabão, ou seja, uma molécula com uma extremidade iônica (um grupo acetato) e uma cadeia apolar. O sabão forma micelas com o óleo, como representado na figura abaixo.



O sistema coloidal é estável porque as cargas das superfícies das micelas se repelem, impedindo a coalescência das partículas de óleo. Como a estabilidade é dependente da repulsão eletrostática entre as partículas, depende a força iônica da solução circundante. A teoria de Debye-Huckel, que descreve como o potencial varia em função da distância entre cargas em uma solução salina, descreve este efeito. Com base na teoria de Debye-Huckel, então, explique:

- (a) Como a temperatura afeta a estabilidade do colóide?
- (b) Como a força iônica afeta a estabilidade do colóide?
- (c) A adição de um sal a um sistema coloidal, como a maionese, favorece ou desfavorece a separação das fases?
- (d) Se o surfactante for um sal de ácido carboxílico ele tem que estar acompanhado de um íon de carga positiva. É melhor, para a estabilidade do colóide, que o contra-íon seja monovalente ou divalente (por exemplo, Na^+ ou Mg^{2+})?

128. A Lei Limite de Debye-Huckel diz que o logaritmo do coeficiente de atividade médio de uma solução eletrolítica varia com as propriedades da solução segundo $\log \gamma_{\pm} = -|z_+ z_-| A I^{\frac{1}{2}}$, onde z_+ e z_- são as cargas formais dos íons em solução, I é a força iônica, e A é uma constante, que para uma solução aquosa 298.15K vale $A = 0.509$. Mostre a fórmula qual é o coeficiente de atividade médio em função dos coeficientes de atividade dos íons dos seguintes sais: NaCl , Na_2SO_4 , MgCl_2 , KNO_3 e Na_3PO_4 .

129. Calcule o coeficiente de atividade médio das seguintes soluções, aquosas a 298.15K, usando a Lei Limite de Debye-Huckel:

- (a) KCl , $5,0 \times 10^{-1} \text{ mol kg}^{-1}$
- (b) KCl , $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol kg}^{-1}$
- (c) KCl , $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol kg}^{-1}$
- (d) KCl , $5,0 \times 10^{-7} \text{ mol kg}^{-1}$

Discuta os valores obtidos em função do que eles representam do ponto de vista da idealidade da solução.

130. Calcule o coeficiente de atividade médio das seguintes soluções, aquosas a 298.15K, usando a lei limite de Debye-Huckel:

- (a) NaCl , $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol kg}^{-1}$
- (b) MgCl_2 , $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol kg}^{-1}$
- (c) FeCl_3 , $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol kg}^{-1}$

Discuta os valores obtidos em função do que eles representam do ponto de vista da idealidade da solução.

131. Uma pilha foi construída tendo de um lado uma solução de Cloreto de Zinco $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol kg}^{-1}$, e do outro uma solução de Cloreto de Cobre, $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol kg}^{-1}$.

- (a) Calcule a força iônica das soluções de cada uma das celas eletrolíticas.
- (b) Escreva a equação de Nernst para este sistema, explicitando a componente associada aos desvios da idealidade.
- (c) Calcule o coeficiente de atividade médio de cada solução, e mostre que, neste caso, a não idealidade não joga um papel relevante na definição do potencial da pilha. Por quê?
- (d) Calcule o potencial da pilha, a partir das concentrações das espécies e do potencial padrão de redução do Cobre e do Zinco, obtidos da literatura.

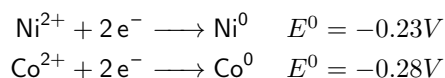
132. Uma pilha foi construída tendo de um lado uma solução de Cloreto de Zinco $2,0 \times 10^{-3} \text{ mol kg}^{-1}$, e do outro uma solução de Cloreto de Cobre, $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol kg}^{-1}$.

- (a) Calcule a força iônica das soluções de cada uma das celas eletrolíticas.
- (b) Escreva a equação de Nernst para este sistema, explicitando a componente associada aos desvios da idealidade.
- (c) Calcule o coeficiente de atividade médio de cada solução. A não-idealidade agora afeta o potencial da pilha?
- (d) Calcule o potencial da pilha, a partir das concentrações das espécies e do potencial padrão de redução do Cobre e do Zinco, obtidos da literatura. Note que, agora, a concentração do contra-íon interfere no resultado.

133. Uma pilha foi construída tendo de um lado uma solução de Sulfato de Zinco $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol kg}^{-1}$, e do outro uma solução de Cloreto de Cobre, $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol kg}^{-1}$.

- (a) Calcule a força iônica das soluções de cada uma das celas eletrolíticas.
- (b) Escreva a equação de Nernst para este sistema, explicitando a componente associada aos desvios da idealidade.
- (c) Calcule o coeficiente de atividade médio de cada solução. A não-idealidade agora afeta o potencial da pilha?
- (d) Calcule o potencial da pilha, a partir das concentrações das espécies e do potencial padrão de redução do Cobre e do Zinco, obtidos da literatura. Note que, agora, a concentração do contra-íon interfere no resultado.

134. A partir dos potenciais padrão de redução do Cobalto e do Níquel,



- (a) Calcule o potencial padrão da pilha.

- (b) Calcule a constante de equilíbrio da reação $\text{Ni}^{2+} + \text{Co}^0 \rightleftharpoons \text{Ni}^0 + \text{Co}^{2+}$. Escreva a equação da constante de equilíbrio.
- (c) Imagine que as soluções se comportam de maneira ideal, e que a pilha está em equilíbrio com uma concentração 0.05 mol kg^{-1} de NiCl_2 . Qual a concentração de CoCl_2 ?
- (d) Para as mesmas concentrações do item anterior, calcule as forças iônicas das duas soluções.
- (e) Calcule os coeficiente médios de atividade das soluções.
- (f) Calcule, assim, o potencial da pilha, sem assumir a idealidade, usando a Lei Limite de Debye-Huckel.

135. Repita os itens (c) a (f) da questão anterior, mas usando uma concentração de $1,0 \times 10^{-7} \text{ mol kg}^{-1}$ de NiCl_2 . Como ficam os desvios da idealidade, neste caso?

136. Uma pilha pode ser construída apenas com um tipo de reação de oxido-redução, contanto que a concentração das espécies seja diferente em cada lado da pilha. Imagine uma pilha contendo, em ambas as celas eletrolíticas, cloreto de cobre em contato com cobre metálico. De um lado, a concentração de cloreto de cobre é $1,0 \text{ mol kg}^{-1}$, do outro, $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol kg}^{-1}$. Qual o potencial da pilha, nas seguintes condições:

- (a) Admitindo que as soluções têm comportamento ideal.
- (b) Usando a Lei Limite de Debye-Huckel para descrever a não-idealidade. O potencial da pilha aumenta ou diminui? Por quê?
- (c) Se uma solução de NaCl $1,0 \text{ mol kg}^{-1}$ for adicionada à solução mais diluída de cloreto de cobre, o que ocorre com o potencial da pilha? Explique qualitativamente e, em seguida, usando o potencial calculado usando a equação de Nernst e a Lei Limite de Debye-Huckel.

137. A solubilidade do cloreto de prata é de $1,39 \times 10^{-5} \text{ mol kg}^{-1}$ nas condições padrão. Seu produto de solubilidade, $a_{\text{Ag}^+} a_{\text{Cl}^-}$, é $1,80 \times 10^{-10}$. A partir destes dados, e do fato de que, no equilíbrio,

$$RT \ln K_{ps} = RT \ln m_{\text{Ag}^+}^{eq} m_{\text{Cl}^-}^{eq} + RT \ln \gamma_{\pm}^2$$

é possível calcular o coeficiente de atividade médio (m_i são as concentrações em mol kg^{-1}). Este também pode ser calculado usando a teoria de Debye-Huckel, com os mesmos dados.

- (a) Calcule as concentrações, em mol kg^{-1} , de cloreto de prata na solução saturada, a partir da solubilidade.
- (b) Calcule o quociente reacional $Q = m_{\text{Ag}^+}^{eq} m_{\text{Cl}^-}^{eq}$ a partir das concentrações. Compare o quociente racional com o produto de solubilidade.
- (c) Se a solução fosse ideal, o produto das concentrações deveria coincidir com o produto de solubilidade. Neste caso, quais seriam as concentrações? Isto é, quais concentrações seriam consistentes com $Q = K_{ps}$?
- (d) As concentrações efetivas são maiores ou menores que as consistentes com as de uma solução ideal?
- (e) Explique o resultado do exercício anterior usando argumentos qualitativos associados à interação dos íons.
- (f) Calcule o coeficiente de atividade médio a partir das concentrações e do produto de solubilidade.

- (g) Calcule o coeficiente de atividade médio previsto pela Lei Limite de Debye-Huckel. Compare com o item anterior.
- (h) De acordo com os coeficientes de atividade obtidos, os desvios da idealidade são grandes ou pequenos?
138. A solubilidade do cloreto de cobre (I) é de $4,75 \times 10^{-4} \text{ mol kg}^{-1}$ nas condições padrão. Seu produto de solubilidade, $a_{\text{Cu}^+} a_{\text{Cl}^-}$, é $1,72 \times 10^{-7}$. Repita todos os itens do exercício anterior, para este caso.
139. A solubilidade do fluoreto de lítio é de $5,17 \times 10^{-2} \text{ mol kg}^{-1}$ nas condições padrão. Seu produto de solubilidade, $a_{\text{Li}^+} a_{\text{F}^-}$, é $1,84 \times 10^{-3}$. Repita todos os itens do exercício anterior, para este caso.
140. A solubilidade do oxalato de magnésio (MgC_2O_4 , que se dissocia nos íons Mg^{2+} e $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$) é $9,26 \times 10^{-3} \text{ mol kg}^{-1}$. Seu produto de solubilidade é $8,5 \times 10^{-5}$. Note que o produto de solubilidade é 15% menor que do cloreto de cobre (I), discutido no exercício 138. Isto significa que, em condições ideais, os dois sais possuem características de equilíbrio similares. A solubilidade do MgC_2O_4 , no entanto, é quase cem vezes maior que a do CuCl .
- (a) Usando os conceitos da Teoria de Debye-Huckel, como você explica a maior solubilidade do oxalato de magnésio em relação à do cloreto de cobre (I)?
- (b) Calcule a força iônica das soluções saturadas, em ambos os casos. Qual tem maior força iônica?
- (c) Calcule o coeficiente de atividade médio do oxalato de magnésio, e compare com do cloreto de cobre (I) calculado anteriormente.
- (d) Qual das soluções é menos ideal? Isto é consistente com as diferentes solubilidades observadas?