

A reação entre ouro e água régia: uma abordagem termodinâmica.

Klester de Santos Souza (IC)^{1*}, Arnaldo R. Carvalho¹ (PQ), Mônica L.C.A. Afonso² (PQ), Sílvia M.L. Agostinho² (PQ) smlagost@iq.usp.br.

¹Departamento de Química, Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Universidade Federal de Pernambuco.

²Departamento de Química Fundamental, Instituto de Química, Universidade de São Paulo.

Palavras Chave: Ouro, Água Régia, Potencial de redução, Espontaneidade.

Introdução

Um trabalho anterior¹ mostrou que muitas reações espontâneas de oxido-redução não podem ser previstas pelas tabelas de potencial padrão (E^0) presentes em livros didáticos. Serviu de exemplo a reação entre os íons Cu(II) e iodeto: se forem levados em conta os valores de E^0 tabelados se tem $\Delta E^0 < 0$; a formação de CuI , sal pouco solúvel, corresponde à semiequação $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})} + \text{I}^{-}_{(\text{aq})} + 1\text{e}^{-} \rightarrow \text{CuI}_{(\text{aq})}$. A diferença entre o E^0 desta semireação e o E^0 do processo $\text{I}_{2(\text{s})} + 2\text{e}^{-} \rightarrow 2\text{I}^{-}_{(\text{aq})}$ acarreta $\Delta E^0 > 0$, o que é constatado experimentalmente: na condição padrão ocorre a formação de iodo e a precipitação do iodeto de cobre (I). Dando continuidade às propostas de desafio no ensino da eletroquímica, tem-se como objetivos: estudar a reação entre o ouro e a água régia; mostrar que ela se torna espontânea em virtude da formação do complexo AuCl_4^{-} ; realizar cálculos termodinâmicos de ΔE^0 e ΔE para a reação global, onde o íon NO_3^{-} , oxidante, é reduzido a NO_2 ; realizar experimentos que confirmem as previsões teóricas da termodinâmica.

Resultados e Discussão

De acordo com valores tabelados de E^0 , o ouro, é conhecido como metal nobre e não reage nem com ácido clorídrico, nem com ácido nítrico², o que é confirmado experimentalmente.

O desafio é: por que a mistura de $\text{HCl} + \text{HNO}_3$, conhecida como água régia, ataca o ouro?

A reação de oxidação do ouro na presença de íons cloreto pode ser representada pela semiequação:

$\text{Au}_{(\text{s})} + 4\text{Cl}^{-}_{(\text{aq})} \rightarrow \text{AuCl}_4^{-}_{(\text{aq})} + 3\text{e}^{-}$. A formação do complexo AuCl_4^{-} favorece termodinamicamente a oxidação do ouro. De maneira análoga à descrita em¹ os valores de G^0 das equações:

$\text{Au}^{3+}_{(\text{aq})} + 3\text{e}^{-} \rightarrow \text{Au}_{(\text{s})}$ onde $E^0 = 1,40 \text{ V}$ e $G^0 = -3FE^0$

$\text{Au}^{3+}_{(\text{aq})} + 4\text{Cl}^{-}_{(\text{aq})} \rightarrow \text{AuCl}_4^{-}_{(\text{aq})}$ onde $G^0 = -RT\ln K$, sendo K a constante de complexação, pode levar ao E^0 da semireação descrita por: $\text{AuCl}_4^{-}_{(\text{aq})} + 3\text{e}^{-} \rightarrow \text{Au}_{(\text{s})} + 4\text{Cl}^{-}_{(\text{aq})}$ (1) igual a 10 V. Admitindo que o nitrato atue como oxidante de acordo com a equação $\text{NO}_3^{-}_{(\text{aq})} + 2\text{H}^{+}_{(\text{aq})} + 1\text{e}^{-} \rightarrow \text{NO}_{2(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$ (2) com $E^0 = 0,80 \text{ V}$ se obtém $\Delta E = -0,20 \text{ V}$. Como se vê, o exemplo do ouro é um pouco mais complicado: a

complexação torna o ΔE^0 menos negativo, mas o processo continua não espontâneo na condição padrão.

Aplicando-se a equação de Nernst, para atividades superiores a 1 mol L^{-1} dos íons em solução é possível mostrar a tendência de ΔE para valores positivos. Um cálculo foi feito para a reação:

$\text{Au}_{(\text{s})} + 3\text{NO}_3^{-}_{(\text{aq})} + 4\text{Cl}^{-}_{(\text{aq})} + 6\text{H}^{+}_{(\text{aq})} \rightarrow \text{AuCl}_4^{-}_{(\text{aq})} + 3\text{NO}_{2(\text{g})} + 3\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$. Admitindo $[\text{HCl}] = 3,88 \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{HNO}_3] = 2,17 \text{ mol L}^{-1}$, $P_{\text{NO}_2} = 1 \text{ Bar}$, $a_{\text{AuCl}_4^{-}} = 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ e empregando coeficientes de atividade médios dos ácidos e atividade da água tabelados, obteve-se $\Delta E = -0,060 \text{ V}$. Verificou-se a evolução de ΔE para valores menos negativos. A condição para $\Delta E > 0$ é que: $(0,0592/3)\log((a^3_{\text{NO}_3} \cdot a^4_{\text{Cl}^{-}} \cdot a^6_{\text{H}^{+}})/a^3_{\text{H}_2\text{O}}) > 0,80$ a 25°C .

Experimentos de 20 minutos de perda de massa realizados com amostras de Au comercial apresentaram os seguintes resultados: a perda de massa foi igual a zero para a mistura $\text{HCl } 1 \text{ mol L}^{-1} + \text{HNO}_3 1 \text{ mol L}^{-1}$ e foi igual a 0,0130g para a mistura $\text{HCl } 5,2 \text{ mol L}^{-1} + \text{HNO}_3 8,3 \text{ mol L}^{-1}$, confirmando as previsões termodinâmicas.

Conclusões

A reação entre Au e água régia serve de exemplo de processo de oxido-redução em que a presença de um complexante pode tornar a reação espontânea. A reação entre Au e água régia não é espontânea sob condição padrão, mas a altos valores de força iônica (I), $\Delta E > 0$.

Para $I > 1$ é importante utilizar valores de atividade da água diferentes de 1, tabelados.

Os resultados podem ser úteis na apresentação em aula de exercícios, se não for possível realizar os experimentos.

Agradecimentos

A Onilde Martins por fornecer a amostra de ouro comercial.

SPACOV, S. F. ANGNES, L. e AGOSTINHO S.M.L., Cuidados a serem tomados na previsão da espontaneidade de processos redox a partir de tabelas de potenciais de redução padrão, Anais do 47º Congresso Brasileiro de Química. ABQ Natal – RN, 2007.

Sociedade Brasileira de Química (SBQ)

²ATKINS, P.W. JONES L. Princípios de Química, 3 ed, apêndice 2B, Porto Alegre, **2006**.