



GOVERNO DO
ESTADO DO CEARÁ
Secretaria da Educação

ESCOLA ESTADUAL DE
EDUCAÇÃO PROFISSIONAL - EEEP
ENSINO MÉDIO INTEGRADO À EDUCAÇÃO PROFISSIONAL

CURSO TÉCNICO EM QUÍMICA

FÍSICO - QUÍMICA



**GOVERNO DO
ESTADO DO CEARÁ**
Secretaria da Educação

Governador

Cid Ferreira Gomes

Vice Governador

Domingos Gomes de Aguiar Filho

Secretária da Educação

Maria Izolda Cella de Arruda Coelho

Secretário Adjunto

Maurício Holanda Maia

Secretário Executivo

Antônio Idilvan de Lima Alencar

Assessora Institucional do Gabinete da Seduc

Cristiane Carvalho Holanda

Coordenadora da Educação Profissional – SEDUC

Andréa Araújo Rocha

Escola Estadual de Educação Profissional - EEEP

Ensino Médio Integrado à Educação Profissional
Curso Técnico em Química

FÍSICO-QUÍMICA

TEXTOS DE APOIO

Sumário

Capítulo 1 – Solubilidade	4
Capítulo 2 – Concentração de soluções	16
Capítulo 3 - Diluição de soluções	44
Capítulo 4 - Titulação	47
Exercícios	56
Capítulo 5 – Termoquímica	71
Capítulo 6 – Cinética Química	92
Exercícios	123
Equilíbrio Químico	126
Capítulo 7 – Eletroquímica	153
Exercícios	164
Referências Bibliográficas	167

Quanto tempo dura um CD?

A seguinte mensagem foi observada na internet:

“Gente:

(...) Ontem, conversando com uns amigos, me falaram que a vida útil de um CD é de, no máximo, 30 anos. Tem algum engenheiro de material ou coisa assim, que entenda de resistência de materiais, durabilidade, etc que possa tranquilizar meu coração aflito? Será que isso é verdade? Pretendia ficar bem velhinha, de cabeça branquinha e bengala, sentada na cadeira de balanço (até lá não vou poder sentar mais na rede!), escutando os CDs do meu amado, idolatrado, salve, salve... Será que devo mudar meus planos? Respondam para esta alma aflita”.

A aflição da autora dessa mensagem em relação à durabilidade de um CD é uma preocupação dos dias atuais. Preocupações relacionadas com a durabilidade dos materiais sempre estiveram presentes no cotidiano das pessoas. Em tempos passados, devem ter existido outras aflições. Imagine como seria possível garantir a durabilidade dos alimentos sem a existência de uma geladeira, por exemplo.

Nosso organismo não fica fora disso. Ele passa por inúmeras transformações no decorrer de uma vida até chegar à velhice. Talvez, essa seja a maior das aflições que todos, cedo ou tarde, sentiremos: o que fazer para não envelhecer? Nesses exemplos, é evidente a necessidade de tornar as transformações mais lentas. Entretanto, em outras situações buscamos justamente o contrário, como, por exemplo, ao envolvermos uma fruta não madura em papel ou plástico, para acelerar o seu amadurecimento. Mas, voltando à aflição do início, vejam como foi a resposta à mensagem:

“Ouvi falar que um CD dura com certeza 100 anos. Mais do que isso, eles não garantem. Mas, a vantagem do CD é que vc pode regrava-lo, ou seja, vc pode fazer uma cópia exata pruma outra mídia, sem perda de qualidade. Ai vc ganha mais 100 anos. Acredito que com a invenção da música digital (CD, MP3, etc), qualquer composição está definitivamente imortalizada”.

Ao que parece, desde que as devidas precauções sejam tomadas, um CD pode durar muito tempo. Mesmo assim, talvez não seja suficiente. Os CDs, cuja camada refletora contém alumínio em sua composição, podem ser danificados em tempo bem inferior a 100 anos. O problema é que o alumínio pode sofrer uma lenta transformação química com o tempo. Esta transformação também é conhecida por corrosão

" sem o concurso da Química, não apenas a vida moderna seria impossível como a própria sobrevivência da espécie humana estaria em jogo ".

Capítulo 1

SOLUBILIDADE

Quando fazemos uma mistura de duas espécies químicas diferentes, pode ocorrer a disseminação, sob forma de pequenas partículas, de uma espécie na outra. Havendo disseminação, obteremos um sistema que recebe o nome de *dispersão*.

Na dispersão, a espécie química disseminada na forma de pequenas partículas é chamada de *disperso*, enquanto a outra espécie é chamada de *dispersante ou dispersgente*.

De acordo com o diâmetro médio das partículas do disperso, a dispersão se classifica em:

- 1) *Solução*: dispersão em que as partículas do disperso apresentam um diâmetro médio de até 10 Å (angstrom). Nas soluções, o disperso recebe o nome de *soluto* e o dispersante, *solvente*. Exemplo: mistura de açúcar e água.
- 2) *Dispersão coloidal* : dispersão em que o diâmetro médio das partículas do disperso fica compreendido entre 10 Å e 1000 Å. Exemplo: fumaça, neblina e geléia.
- 3) *Suspensão*: dispersão em que o diâmetro médio das partículas do disperso é superior a 1000 Å. Na suspensão, o disperso é sólido e o dispersante, líquido. Exemplo: leite de magnésia.
- 4) *Emulsão*: dispersão em que o diâmetro médio das partículas do disperso é superior a 1000 Å. Na emulsão, tanto o disperso quanto o dispersante são líquidos. Exemplo: leite e maionese.

Nesse capítulo, vamos fixar o nosso estudo nas soluções.

Nas soluções, o processo de dissolução ocorre porque as moléculas do solvente bombardeiam as partículas periféricas do sólido, arrancando-as e mantendo-as dispersas, devido principalmente ao fenômeno da solvatação, ou seja, a partícula arrancada fica rodeada por moléculas do solvente.

O processo de dissolução depende dos seguintes fatores: ***concentração, estado de subdivisão do sólido e temperatura.***

COEFICIENTE DE SOLUBILIDADE

Entende-se por coeficiente de solubilidade (CS), a quantidade geralmente em gramas, necessária do soluto para formar, com uma quantidade-padrão (geralmente em litros) do solvente, uma solução saturada, em determinadas condições de temperatura e pressão.

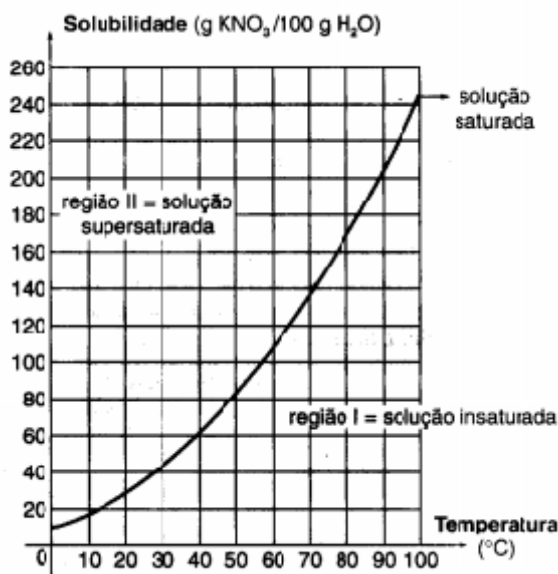
Em outras palavras, o CS é a quantidade máxima de soluto que se pode dissolver em uma

quantidade padrão de solvente.

A variação do coeficiente de solubilidade da substância em função da temperatura pode ser avaliada graficamente, através das **curvas de solubilidade**.

As curvas de solubilidade são gráficos que indicam o coeficiente de solubilidade de uma substância em função da temperatura.

Veja abaixo a curva de solubilidade do nitrato de potássio (KNO_3):



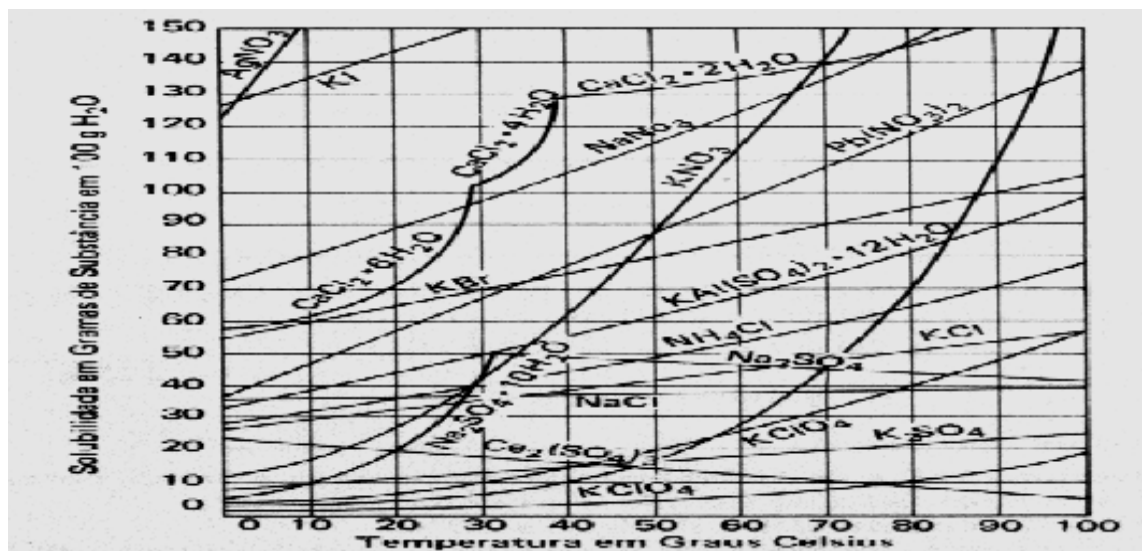
Analisando o gráfico, podemos dizer:

A região I corresponde às **soluções insaturadas**, ou seja, qualquer ponto dessa região indica que a massa de KNO_3 dissolvido é menor que o coeficiente de solubilidade. Trata-se de soluções *diluídas e concentradas*.

A região II corresponde às **soluções supersaturadas**, ou seja, qualquer ponto dessa região indica que a massa de KNO_3 dissolvido é maior que o coeficiente de solubilidade. Trata-se de soluções *instáveis*.

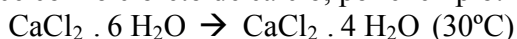
A curva de solubilidade é a fronteira entre as regiões I e II e qualquer ponto dessa curva indica que a massa de KNO_3 dissolvido é igual ao coeficiente de solubilidade. Trata-se das **soluções saturadas**.

Observe o gráfico abaixo:



Podemos perceber que, geralmente, a solubilidade aumenta com a temperatura. Há substâncias em que esse aumento é bastante acentuado, como o KNO_3 , em outras é quase imperceptível, como o NaCl . No entanto, existem substâncias em que a solubilidade diminui com o aumento da temperatura.

Podemos perceber que também existem casos em que a curva apresenta mudança brusca de direção. Isso acontece na temperatura correspondente à dissociação dos sais hidratados. É o que acontece com o cloreto de cálcio, por exemplo:



Para entendermos esses conceitos, primeiramente precisamos saber o que é Coeficiente Solubilidade. Ele é definido como a máxima quantidade de soluto que é possível dissolver de uma quantidade fixa de solvente, a uma determinada temperatura.

A saturação é uma propriedade das soluções que indica a capacidade das mesmas em suportar quantidades crescentes de solutos, mantendo-se homogêneas. Uma solução é dita insaturada se ainda tem capacidade de diluir soluto, sem precipitar excessos. A solução saturada é aquela em que o soluto chegou à quantidade máxima: qualquer adição de soluto vai ser precipitada, não-dissolvida.

Porém, em alguns casos especiais é possível manter uma solução com quantidade de soluto acima daquela que pode ser dissolvida em condições normais. Nesse caso fala-se em solução supersaturada, que é instável: com alterações físicas mínimas a quantidade extra de soluto pode ser precipitada.

Solução Insaturada (ou não saturada) - É quando a quantidade de soluto usado não atinge o limite de solubilidade, ou seja, a quantidade adicionada é inferior ao coeficiente de solubilidade.

Solução Saturada - É quando o solvente (ou dispersante) já dissolveu toda a quantidade possível de soluto (ou disperso), e toda a quantidade agora adicionada não será dissolvida e ficará no fundo do recipiente.

Solução Supersaturada - Isto só acontece quando o solvente e soluto estão em uma temperatura em que seu coeficiente de solubilidade (solvente) é maior, e depois a solução é resfriada ou aquecida, de modo a reduzir o coeficiente de solubilidade. Quando isso é feito de modo cuidadoso, o soluto permanece dissolvido, mas a solução se torna extremamente instável.

Qualquer vibração faz precipitar a quantidade de soluto em excesso dissolvida.

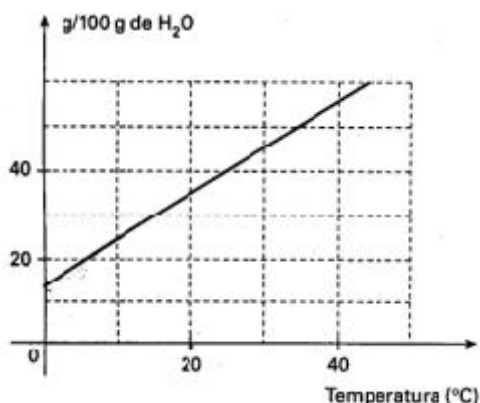
Observação: Denomina-se dissolução endotérmica aquela em que quanto maior a temperatura, maior o coeficiente de solubilidade do solvente (temperatura e solubilidade são diretamente proporcionais). Também há a dissolução exotérmica, que é o inverso da endotérmica, quanto menor a temperatura, maior o coeficiente de solubilidade do solvente (temperatura e solubilidade são inversamente proporcionais).

Questões

- 1) É possível uma solução conter mais soluto do que a solução saturada, nas mesmas condições? Qual é o nome e as características dessa solução? Justifique.
- 2) O que são curvas de solubilidade?
- 3) O que o aparecimento de um ponto de inflexão na curva de solubilidade indica?
- 4) Cite três exemplos de soluções em seu cotidiano.
- 5) O que é solução? Quais são os nomes dados aos seus componentes?
- 6) Qual é o papel da polaridade das partículas no fenômeno de dissolução de uma substância em outra?
- 7) O que é solvatação?
- 8) O que é solução saturada?
- 9) O que é coeficiente ou grau de solubilidade?
- 10) O que é solução supersaturada?
- 11) O que diferencia uma solução diluída de uma concentrada?
- 12) Qual é o critério utilizado para classificar as dispersões?
- 13) A um suco de preparo com polpa concentrada foram adicionados água e açúcar. Depois de algum tempo, observou-se um depósito de sólido no fundo do recipiente. Com relação a esse preparado como podemos classificar?

Exercícios

1) A curva de solubilidade do KNO_3 em função da temperatura é dada a seguir.



Se, a 20°C, misturarmos 40g de KNO_3 com 100g de água, quando for atingido o equilíbrio, o que ocorrerá com a solução?

2) Quatro tubos contêm 20 mL de água cada um. Coloca-se nesses tubos dicromato de potássio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) nas seguintes quantidades:

Massa de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	Tubo A	Tubo B	Tubo C	Tubo D
	1,0	3,0	5,0	7,0

A solubilidade do sal, a 20°C, é igual a 12,5 g por 100 mL de água. após agitação, em quais dos tubos coexistem, nessa temperatura, solução saturada e fase sólida?

3) Evapora-se completamente a água de 40 g de solução de nitrato de prata, saturada, sem corpo de fundo, e obtém-se 15 g de resíduo. Qual o coeficiente de solubilidade do nitrato de prata para 100 g de água na temperatura da solução inicial?

4) Misturam-se, a 25°C, 0,50 g de uma substância A e 100 mL de água. sabendo-se que a solubilidade de A em água, a 20°C, é igual a 3,0 g de A por 1 litro de água, pergunta-se: a mistura obtida será homogênea ou heterogênea? Quantas gramas de resíduo?

5) A 80°C , 70 g de um sal são dissolvidos em 150 g de água. abaixando-se a temperatura dessa solução até 10°C , qual será a massa de sal que precipita?

Dado: coeficiente de solubilidade do sal, a $10^{\circ}\text{C} = 30 \text{ g}/100 \text{ g de H}_2\text{O}$.

6) Em 100 g de água a 20°C , adicionaram-se 40 g de KCl. Forma que tipo de solução?

T (o.C)	Solubilidade do KCl (g/100g H ₂ O)
0	27,6
20	34,0
40	40,0
60	45,5

7) a solubilidade de um sal é 7,90 g/100 g de água a 25°C . em um recipiente, são colocados 29 g do sal e 220 g de água. o líquido fica em contato com o sólido até atingir o equilíbrio. Qual a massa de sal sólido que resta quando se retira o líquido?

8) Para o $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, o coeficiente de solubilidade varia com a temperatura, segundo a tabela:

solubilidade $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ g / 100 g de água	60	70	80
temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	30	40	50

a) Determine a massa do sal necessária para preparar 400 g de uma solução aquosa saturada a 40°C .

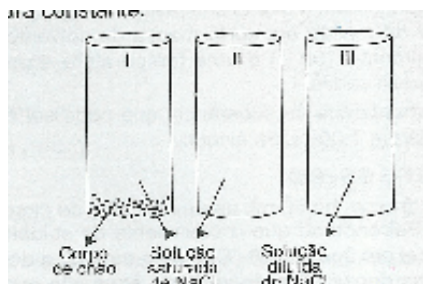
b) Na temperatura de 30°C . Qual a massa de água necessária para dissolver 240 g do sal nesta temperatura?

9) A solubilidade do clorato de potássio (KClO_3) em água a diferentes temperaturas é indicada na tabela abaixo:

Temperatura em $^{\circ}\text{C}$	Solubilidade em g/ 100 g de água
20	5
40	12
60	22

Determine a massa do sal necessária para preparar 300 g de solução aquosa saturada a 40°C .

10) Os sistemas a seguir contêm soluções aquosas de NaCl em três diferentes situações, mantidas à temperatura constante.



- Indique qual (is) sistema(s) está(ão) em equilíbrio. Justifique sua resposta.
- O que ocorrerá, em cada sistema, se for adicionada uma quantidade muito pequena de NaCl sólido?

11) A questão está relacionada com a crença de que o açúcar (sacarose) adicionado ao tanque de um automóvel pode danificar o seu motor. Tal crença pressupõe que o açúcar seja dissolvido na gasolina e que a mistura resultante seja conduzida até o motor.

Dados:

Massa molar da sacarose = 342 g/mol

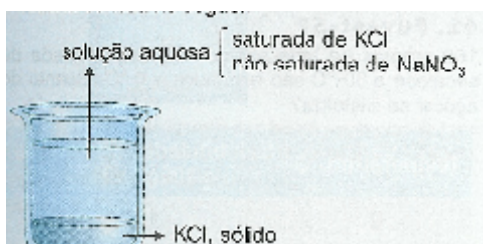
Densidade da sacarose = 1,59 g/mL

Densidade da gasolina < 0,7 g/mL

Solubilidade da sacarose = $2,1 \cdot 10^{-4}$ g/100 g de gasolina

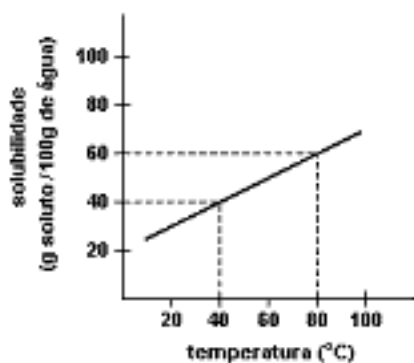
O que ocorrerá?

12) Empregando os processos usuais da purificação de substâncias (filtração, decantação, destilação, cristalização fracionada, etc.) descreva sucintamente como separar nos componentes puro (água, KCl e NaNO_3) a mistura contida no béquer.

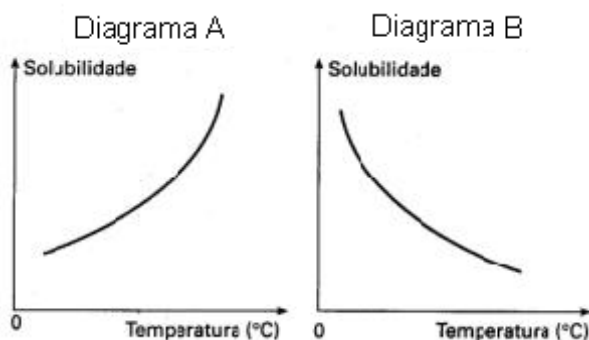


A 20°C , as solubilidades, em água, do KCl e do NaNO_3 são respectivamente, 35 g e 88 g por 100 g de água.

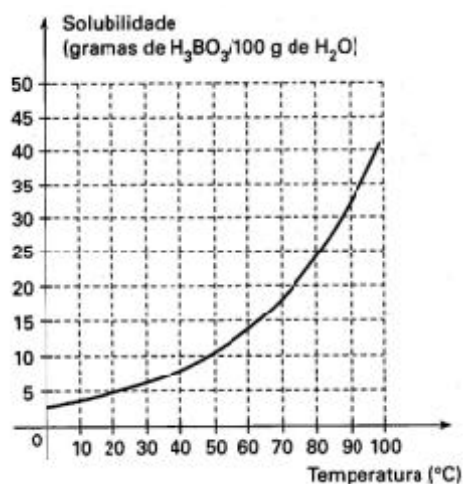
10) Determine a massa de sal em 350 g de água neste processo. A solubilidade do NH_4CO_3 varia com a temperatura, conforme mostrado no gráfico abaixo.



6) Considere que a dissolução de um sal X seja exotérmica. Qual dos diagramas a seguir seria o mais apropriado para representar o fenômeno? Justifique sua escolha.



7) Considere o gráfico, representativo da curva de solubilidade do ácido bórico em água.

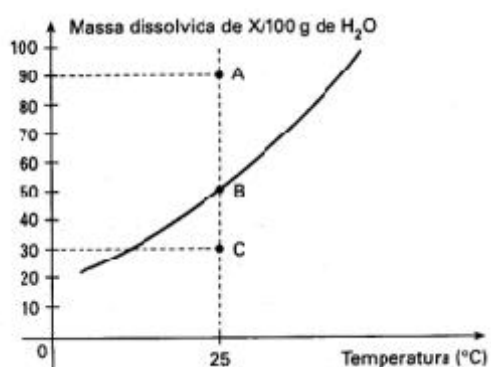


Adicionando-se 200g de H_3BO_3 a 1Kg de água, a $20^\circ C$, quantos gramas de ácido restam na fase sólida?

8) Evapora-se completamente a água de 60 g de solução de nitrato de prata, saturada, sem corpo de fundo, e obtém-se 25 g de resíduo sólido. Determine o coeficiente de solubilidade do nitrato de prata.

9) Sabendo que a solubilidade do brometo de potássio, $CaBr_2$, a $60^\circ C$ é 95,5 g/100 g de H_2O , calcule a massa de água necessária para dissolver 780 g de $CaBr_2$ $60^\circ C$.

10) O diagrama abaixo mostra três soluções (A, B, C) de um mesmo sal, X. Nessas condições, complete o quadro.



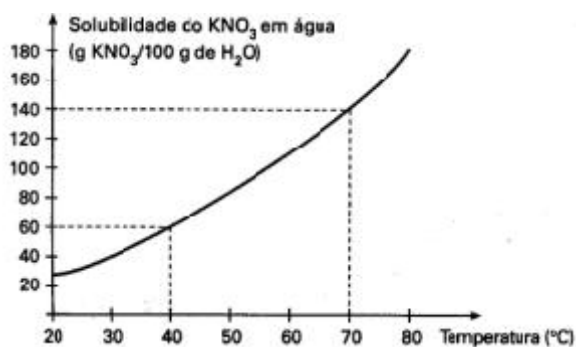
Solução (25°C)	Massa de Água	Massa dissolvida	Classificação: Saturada, insaturada ou supersaturada
A	50g		
B	50g		
C	50g		

11) Uma solução saturada de nitrato de potássio (KNO_3) constituída, além do sal, por 100g de água, está à temperatura de 70°C . Essa solução é resfriada a 40°C , ocorrendo precipitação de parte do sal dissolvido.

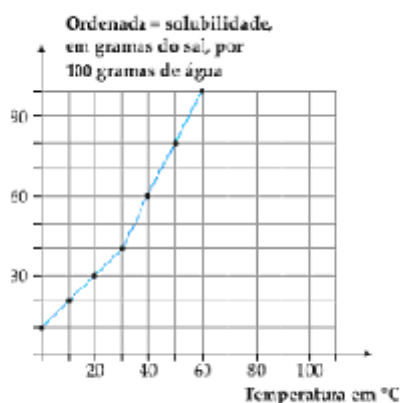
Calcule:

- massa do sal que precipitou;
- massa do sal que permaneceu na solução.

A seguir, o gráfico da solubilidade do nitrato de potássio em função da temperatura.



12) A curva de solubilidade de um sal genérico é:



Determine a massa de água de 200 g de sal hipotético a 60°C .

13) A curva de solubilidade de um sal hipotético é:



Qual quantidade de água necessária para dissolver 30 gramas de sal, a 35°C?

14) Foram agitados 39 g de nitrato de cálcio com 25 g de água a 18°C. O sistema resultou heterogêneo e por filtração foram obtidos 57,5 g de solução saturada. Calcule o CS do sal a 18°C.

15) A determinada temperatura, o CS do NaI é de 180 g/100 g de água. Calcule a massa de água necessária para preparar uma solução que contenha 12,6 g desse sal na temperatura considerada.

16) Foram misturados e agitados 200 g de sulfato de amônio com 250 g de água, resultando num sistema heterogêneo que, por filtração, forneceu 5 g de resíduo. Calcule o CS do sal na temperatura em que a experiência foi realizada.

17) Misturam-se, a 20°C, 0,50 g de uma substância A em 100 mL de água. Sabendo-se que a solubilidade de A em água, a 20°C, é igual a 3,0 g de A por litro de água, pergunta-se: A mistura obtida será homogênea? Por quê?

18) Evapora-se completamente a água de 40 g de solução de sulfato de prata, saturada, sem corpo de fundo, e obtém-se 15 g de resíduo sólido. Determine o coeficiente de solubilidade do sulfato de prata.

19) 160 g de uma solução aquosa saturada de sacarose a 30°C são resfriados a 0°C. Quando o açúcar cristaliza? Dados: CS a 0°C = 180 g/100 g de água. CS a 30°C = 220 g/100 g de água.

20) A medicina popular usa algumas plantas, geralmente na forma de infusão (chás), para a cura de diversas doenças. O boldo é preparado deixando-se suas folhas em água fria (20°C). No caso da camomila, adiciona-se água fervente (100°C) sobre suas flores. Com relação às substâncias

terapêuticas do boldo e da camomila e supondo que ambas as dissoluções sejam endotérmicas, qual a explicação de solubilidade a 20°C das plantas citadas?

Capítulo 2

CONCENTRAÇÃO DE SOLUÇÕES

Soluções são misturadas homogêneas de dois ou mais componentes e podem ser sólidas, líquidas ou gasosas.

Estado físico	Material	Principais componentes
Sólido	Aço	Ferro e carbono
	Bronze	Cobre e estanho
	Prata de lei	Cobre e prata
	Latão	Cobre e zinco
	Solda	Estanho e chumbo
Líquido	Vinagre	Água e ácido acético
	Álcool combustível	Água e álcool
	Soro fisiológico	Água e sais minerais
	Gasolina brasileira	Gasolina e álcool
Gasoso	Ar atmosférico	Oxigênio e nitrogênio

A substância em maior quantidade na solução recebe o nome de **solvente** e aqueles em menor quantidades são chamados **soluto**. Essa classificação depende apenas da quantidade da substância na solução. Assim, no caso do aço, solução constituída por substâncias sólidas, o solvente é o ferro e o principal soluto é o carbono (entre 0,008% e 2,000% da mistura).

As soluções mais importantes para os seres vivos são aqueles em o solvente é a **água**, ditas aquosas. As plantas retiram seu alimento do solo através de soluções aquosas (por esse motivo, os fertilizantes possuem, sua composição, minerais solúveis em água). A digestão transforma alimentos em substâncias solúveis em água, que dessa forma, são mais facilmente absorvidas pelo organismo. Os fluídos dos tecidos, o plasma sanguíneo e a água que bebemos são exemplos de soluções aquosas.

Crítérios usados para exprimir concentrações

Ao preparar uma solução aquosa de H_2SO_4 , podemos obter soluções em infinitas proporções, porque o H_2SO_4 e a água são miscíveis em todas as proporções. Uma vez preparada a solução, é importante indicar no rótulo do frasco a proporção utilizada no seu preparo. Essa proporção vai chamar-se concentração. Em linhas gerais, concentração é o critério usado para indicar a quantidade de soluto dissolvido em um determinado volume ou em uma determinada massa de solução. Dessa maneira, as quantidades relativas de H_2SO_4 e H_2O utilizadas no preparo da solução ficam acessíveis a qualquer pessoa. Por isso é importante que as concentrações, ou melhor, os critérios usados para exprimir as concentrações, sejam adotadas por todos os químicos, através de uma linhagem universal.

Suponhamos que um químico tenha misturado 455,6 g de ácido sulfúrico com 1822,4 g de água, de maneira a obter uma solução de 2L. Quais seriam os principais critérios utilizados para exprimir, de forma simples, a concentração dessa solução?

A fim de facilitar a notação, utilizaremos índice **1** para tudo o que se referir ao **soluto** (massa, quantidade de substância, etc.) e índice **2** para tudo o que se referir ao **solvente**. Para a **solução** não usaremos índice algum.

Concentração em massa (C) ou comum

Tomemos uma solução de V litros, onde exista uma massa de m_1 gramas de soluto. Qual seria a massa de soluto contida em 1 Litro dessa solução?

V(L) de solução ----- \rightarrow m_1 (g) de soluto

1 (L) de solução ----- \rightarrow C(g) de soluto

A concentração (C) indica a massa de soluto contida em um litro de solução e é expressa em g/L.

$$C = \frac{m_1}{V}$$

Onde:

C = concentração comum

m_1 = massa do soluto

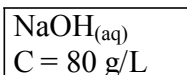
V = volume

A unidade da concentração será composta por uma unidade de massa qualquer (mg, g, kg, t, etc) dividida por uma unidade de volume qualquer (cm^3 , mL, dm^3 , L, m^3 , etc.).

Segundo, o volume que se leva em conta nessa definição não é o volume de solvente usado para fazer a solução, mas sim o volume da solução.

Vejam agora a leitura do rótulo identificador de uma solução aquosa contida em um frasco.

No rótulo do frasco vão as seguintes informações:



$\text{NaOH}_{(aq)}$ indica que a substância dissolvida (soluto) é o NaOH e que o solvente é a água. C = 80 g/L indica uma solução aquosa de NaOH de concentração igual a 80 g/L.

Interpretação da informação: Existem 80 g de soluto em cada litro de solução.

Exemplo 1:

Qual a concentração (C) de uma de brometo de potássio contendo 11,9g em 1L de solução?

Resolução:

C = ?

$m_1 = 11,9 \text{ g}$

V = 1 L

$$C = \frac{m_1}{V} \quad \rightarrow \quad C = \frac{11,9}{1} \quad \rightarrow \quad C = 11,9 \text{ g/L}$$

Portanto em 1L de solução de brometo de potássio há 11,9 g.

Exemplo 2:

Por evaporação e purificação, **um litro** de água do mar fornece **27 g** de cloreto de sódio, comercializado como sal de cozinha. Que volume de água do mar, em m^3 , precisa ser empregado para que uma salina produza **1 tonelada** de cloreto de sódio?

Resolução:

Grandezas:

Massa do soluto	volume de solução	
27 g	1 L	}
$1 \cdot 10^6 \text{ g}$	x	

$x = 3,7 \cdot 10^4 \text{ L}$

Grandezas:

Volume (em L)	volume (em m^3)	
$1 \cdot 10^3 \text{ L}$	1 m^3	}
$3,7 \cdot 10^4 \text{ L}$	y	

$y = 37 \text{ m}^3$

Exercícios

- 1) Evapora-se totalmente o solvente de 250 mL de uma solução aquosa de MgCl_2 de concentração 6,0 g/L. Quantos gramas de MgCl_2 são obtidos?
- 2) O ser humano adulto possui, em média, 5 litros de sangue com cloreto de sódio dissolvido na concentração de 5,8 g/L. Qual é a massa total de cloreto de sódio (NaCl) no sangue de uma pessoa adulta?
- 3) Em um balão volumétrico de 500 mL são colocados 18 g de cloreto de amônio e água suficiente para atingir a marca do gargalo. Determine a concentração da solução em gramas por litro.
- 4) Qual a concentração em g/L da solução ao se dissolver 4 g de cloreto de sódio em 50 cm^3 de água?
- 5) Um técnico de laboratório preparou uma solução de NaCl adicionado 20 mg desse sal em água suficiente para obter 120 mL de solução. Qual é o valor da concentração em g/L que pode ser escrito no rótulo de um frasco dessa solução?
(Dados: $1 \text{ g} = 1000 \text{ mg}$)
- 6) Em média, a concentração de sais na água do mar é igual a 35 g/L. Em uma salina, determine a quantidade máxima de sais que poderá ser obtida em um tanque de dimensões 10m x 5m x 1m.
(Dado: $1 \text{ m}^3 = 1000 \text{ L}$).
- 7) O oxalato de cálcio, CaC_2O_4 , é encontrado nas folhas de espinafre, nas sementes do tomate, e é um dos constituintes das pedras formadas nos rins (cálculo renal). Uma amostra de 25 mL de uma solução aquosa de oxalato de cálcio contém 0,2526 g de sal. Qual é a concentração comum em g/L?

- 8) O gás oxigênio pode estar na água na concentração de 0,05 g/L, em condição ambiente. Determine a massa de oxigênio existente em um aquário com volume de 100 L de capacidade.
- 9) A solução de H₂SO₄ das baterias dos carros apresenta concentração igual a 494 g/L. Para determinar a densidade dessa solução, um técnico colheu uma amostra de 10 mL da solução. Determine a massa de H₂SO₄ existente na amostra.
- 10) Qual a massa de açúcar ingerida por uma pessoa ao tomar um copo de 250 mL de limonada, na qual o açúcar está presente na concentração de 96 g/L?

Densidade de solução

A densidade de uma solução é o resultado da divisão da sua massa pelo volume da solução.

$$d = \frac{m_{\text{solução}}}{V_{\text{solução}}}$$

Ou

Unidades: g/mL ou g/cm³

m_1 = massa do soluto

$$d = \frac{m_1 + m_2}{V_{\text{solução}}}$$

m_2 = massa do solvente

Esteja atento para não confundir a concentração comum com a densidade da solução. A concentração comum expressa a massa de soluto presente num certo volume de solução. Já a densidade de uma solução expressa a massa total (soluto + solvente) de um certo volume de solução.

Obs.: A densidade não é propriamente, portanto, uma maneira de expressar a concentração de uma solução, mas está relacionada a ela, pois, quando variamos a concentração de soluto, varia também a densidade.

Exemplo: Calcular a densidade absoluta de uma solução que representa massa de 50 g e volume de 200cm^3 .

Resolução:

$$m = 50 \text{ g}$$

$$V = 200 \text{ cm}^3$$

$$d = \frac{m_{\text{solução}}}{V_{\text{solução}}} \rightarrow d = \frac{50}{200} \rightarrow d = 0,25 \text{ g/cm}^3$$

Exercícios

- 1) Qual a massa, em g, de 100 mL de solução com densidade 1,19 g/mL?
- 2) 100 g de NaOH dissolvidos em 400 mL de água forneceram 420 mL de solução. Calcule a densidade.
- 3) Para verificar se um objeto é de chumbo puro, um estudante realiza a seguinte experiência:
 1. determina a sua massa (175,90 g);
 2. imerge-o totalmente em 50,0 mL de água contida numa proveta;
 3. lê o volume da mistura água e metal (65,5 mL).

Com os dados obtidos, calcula a densidade do metal, compara-a com o valor registrado numa tabela de propriedades específicas de substâncias e conclui que se trata de chumbo puro. Qual o valor calculado para a densidade, em g/mL, à temperatura da experiência?

- a) 2,61 b) 3,40 c) 5,22 d) 6,80 e) 11,3

4) Uma solução cuja densidade é $1,150 \text{ g/cm}^3$ foi preparada dissolvendo-se NaOH em 760 cm^3 de solução. Determine a massa da solução.

5) Calcule a densidade absoluta de uma solução que apresenta massa de 50 g e um volume de 200 cm^3 .

MOLARIDADE, CONCENTRAÇÃO MOLAR OU CONCENTRAÇÃO EM QUANTIDADE DE MATÉRIA

É a razão estabelecida entre o número de mols de moléculas do soluto e o volume, em litros, da solução:

$$\mathcal{M} = \frac{n_1}{V}$$

Onde:

n_1 = número de mols do soluto
 V = volume, em litros, da solução
= concentração molar

Se uma solução é 5 molar (5M ou 5 mol/L), isso significa que cada litro de solução contém 0,5 mol de soluto.

Como $n_1 = m_1/M_1$,

$$\mathcal{M} = \frac{m_1}{M_1 \cdot V}$$

Podemos, ainda, estabelecer uma relação importante entre a concentração comum, em g/L e a concentração molar:

$$C = \mathcal{M} \cdot M_1$$

Exercícios resolvido:

Exemplo a) Quantos gramas de hidróxido de potássio (KOH) são necessários para a preparação de 600 mL de uma solução 0,450 mol/L de KOH?

Resolução:

I. Solução de KOH 0,450 mol/L significa que:

1,0 L -----0,450 mol de KOH

0,600 L de solução -----n

$$n = 0,600 \times 0,450$$

$$n = 0,270 \text{ mol de KOH}$$

Assim, em 600 mL (0,600 L) de solução está dissolvido **0,270 mol de KOH**.

II. A próxima determinação consiste em calcular a massa de 0,270 mol de KOH, cuja massa molar é 56 g/mol.

1,0 mol de KOH -----56 g

0,270 mol de KOH -----m₁

$$m_1 = 56 \times 0,270$$

$$m_1 = 15,12 \text{ g de KOH}$$

Portanto, são necessário **15,12 g de KOH**.

Exemplo b) Dissolvem-se 0,060 g de ácido acético – $\text{CH}_3\text{-COOH}$ em água suficiente para completar 500 mL da solução. qual a concentração molar da solução ácida sabendo-se que a massa molar do ácido acético 60 g/mol.

$$M = ?$$

$$m_1 = 0,060 \text{ g}$$

$$M = 60 \text{ g/mol}$$

$$V = 500 \text{ mL} : 1000 = 0,5 \text{ L}$$

$$M = \frac{m_1}{M_1 \cdot V}$$

$$M = \frac{0,060}{60 \times 0,5}$$

$$M = 0,0020 \text{ mol/L}$$

Portanto a concentração em mol/L da solução é 0,0020.

Exercícios

1) Para adoçar 500 mL de café, utilizam-se em média 85 gramas de sacarose – $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$. Considerando desprezível o aumento de volume, calcule a concentração molar ou molaridade da sacarose no café?

2) O permanganato de potássio pode ser utilizado como germinada no tratamento de queimaduras. É um sólido brilhante usado, habitualmente, como reagente comum nos laboratórios. Considere a dissolução em meio ácido de 0,395 g deste sal em água suficiente para produzir 0,75M de solução. Qual o volume da solução resultante?

3) Um aditivo para radiadores de automóveis é composto de uma solução aquosa de etilenoglicol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$). Sabendo que em um frasco de 500 mL dessa solução existem cerca de 5 mol/L, Qual a massa de soluto na solução? C = 12; H = 1; O = 16.

4) Determinado produto comercializado em supermercados e destinado à remoção de crostas de gordura de fornos consiste em uma solução aquosa 2 mol/L de soda caustica (NaOH). O rótulo da embalagem informa que contém 800 mL do produto. Determine a massa da soda caustica presente nesse produto. Na = 23; O = 16; H = 1.

5) Qual a massa para preparar uma solução de NH_4Cl 0,1 mol/L – cloreto de amônio em 100 mL de solução.

- 6) A concentração de ouro na água do mar é igual a $2,0 \cdot 10^{-11}$ mol/L. Qual volume de água do mar deve ser colhido para se obter 1,0 g de ouro? (Dado: massa atômica do ouro = 200 u).
- 7) 500 mL de solução contém 10 g de sulfato férrico, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$. Calcule a molaridade do sulfato férrico e dos íons férrico e sulfato, em mol/L. $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \rightarrow 2\text{Fe}^{3+} + 3\text{SO}_4^{2-}$
- 8) Qual a concentração, em mol/L, de íons K^+ e íons SO_4^{2-} em uma solução de concentração 0,2 mol/L de sulfato de potássio? $\text{K}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2\text{K}^+ + \text{SO}_4^{2-}$
- 9) A concentração de íons fluoreto em uma água de uso doméstico é de $5,0 \cdot 10^{-5}$ mol/litro. Se uma pessoa tomar 3,0 litros dessa água por dia, ao fim de um dia, a massa de fluoreto, em miligramas, que essa pessoa ingeriu será igual a: (Dado: massa molar do fluoreto = 19 g/mol)
- a) 0,9 b) 1,3 c) 2,8 d) 5,7 e) 15
- 10) De acordo com dados da CETESB, o rio Tietê, ao passar pela Grande São Paulo, recebe dejetos industriais que contêm poluentes, entre os reagentes $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. supondo-se que a análise dessas águas mostrasse uma concentração 0,01 mol/L, em 250 mL de solução, qual a massa?
Dados: Pb = 207; N = 14; O = 16
- 11) Um dos graves problemas ecológicos decorrentes do processo de garimpagem de ouro dos leitos dos rios, se dá pelo fato de que se utiliza mercúrio Hg, que é tóxico e pode ser absorvido pelos animais deste meio, contaminando toda uma cadeia e causando sérios problemas. A análise da água de um rio contaminado revelou uma concentração molar igual a $1 \cdot 10^{-5}$ mol/L de mercúrio. Qual é a massa aproximada de mercúrio ingerida por um garimpeiro, ao consumir 200 mL desta água? (Considere a massa molar do Hg igual a 200 g/mol)
- 12) As regiões mais favoráveis para a obtenção de cloreto de sódio a partir da água do mar são as que apresentam grande intensidade de insolação e ventos permanentes. Por esse motivo, a Região dos Lagos do Estado do Rio de Janeiro é uma grande produtora de sal de cozinha. Considerando que a concentração de NaCl na água do mar é 0,5M, determine quantos quilogramas de NaCl, no máximo, podem ser obtidos a partir de 6000L de água do mar.
Dados: Na = 23 u; Cl = 35,5 u; O = 16 u; H = 1 u

Exercícios resolvido

Qual o volume (mL) necessário de uma solução concentrada de ácido nítrico – HNO₃ para preparar 250 mL de uma solução de 0,5 M?
(Dados: densidade 1,4 g/mL); pureza 65%)

Resolução:

1ª. Etapa: **Cálculo da massa do soluto (m₁):**

$$M = \frac{m_1}{M_1 \cdot V}$$

$$0,5 = \frac{m_1}{63 \times 0,25}$$

$$m_1 = 0,5 \times 63 \times 0,25$$

$$m_1 = 7,875 \text{ g}$$

2ª. Etapa: **Cálculo da massa da solução (m):**

$$\begin{array}{l} 7,875 \text{ g} \text{ -----} 65\% \\ m \text{ -----} 100\% \end{array}$$

$$m = \frac{7,875 \times 100}{65}$$

$$m = 12,11 \text{ g}$$

3ª. Etapa: **Determinação do volume (V), utilizando a fórmula da densidade:**

$$d = \frac{m}{V}$$

$$1,4 = \frac{12,11}{V}$$

$$1,4 \times V = 12,11$$

$$V = \frac{12,11}{1,4}$$

$$V = 8,65 \text{ mL}$$

Portanto, são necessário **8,65 mL de HNO₃ concentrado** para preparação de 250 ml de solução.

Exercícios:

- 1) O fluoreto de hidrogênio é um gás ou vapor esverdeado, de fórmula química HF. Apresenta-se em solução (ácido) como líquido incolor e fumegante de odor penetrante (assim como o gás ou vapor puro). Qual o volume necessário de HF 0,8M para preparar uma solução 300 mL? Densidade 0,71 g/mL, pureza 40%.
- 2) O HCN (ácido cianídrico) o gás utilizado nas câmaras de gás estadunidenses, quando estas passaram a executar prisioneiros condenados à pena capital a partir de 1924. Estas câmaras de execução instaladas nas penitenciárias estadunidenses contavam com janela de vidro reforçado, porta maciça e com sistema para fechamento hermético, poderoso sistema de ventilação com sistema de queima do gás evacuado e tratamento químico no interior da câmara após sua utilização para eliminar qualquer traço do veneno. Calcule o volume necessário para preparar 0,5M de HCN em 50 mL de solução. Dados: densidade 0,687 g/mL; pureza 35%.
- 3) Atualmente, existem pesquisas que produziram o ácido carbônico – H₂CO₃ puro. Encontrado na cerveja, água tônica. O ácido carbônico é responsável pelo gás nos refrigerantes. O ácido carbônico se decompõe em bolhas de dióxido de carbono. Qual o volume necessário para preparar 50 mL de solução de H₂CO₃ 0,02 M? Dados: densidade 1 g/mL; pureza 65%.
- 4) O ácido bromídrico – HBr é normalmente usado para a produção de brometos inorgânicos, purificação de compostos alcóxi e fenóxi, substituição de grupos hidroxila, e a hidrobromação de alcenos. Também catalisa reações de alquilação e a extração de certos minérios. Que volume de HBr 0,02 Mol/L são necessário para preparar uma solução 250 mL? Dados: densidade 1,49 g/mL, pureza 48%.
- 5) O ácido iodídrico comercializado contem geralmente de 48% a 57% de HI. O composto HI é utilizado na síntese de iodo e como agente redutor. Calcule o volume necessário de HI 0,5 M para ser utilizado na síntese de 450 mL de solução? Dados: 48% de pureza, densidade 2,85 g/mL.
- 6) O limão é uma fruta cítrica, porque ele contém cerca de 6% de ácido cítrico - C₆H₈O₇ em seu suco.
Calcule o volume necessário para preparar solução 0,7 Mol/L em 100 mL. Densidade 1,66 g/mL.
- 7) Qual o volume (mL) necessário de uma solução concentrada de ácido nítrico – HNO₃ para preparar 250 mL de uma solução de 0,5 M. Dados: 65% de pureza, densidade 1,4 g/mL.
- 8) Qual o volume de água oxigenada – H₂O₂ são necessário para preparar 100 mL de solução 0,5M? Dados:
densidade 1,46 g/mL; 70% de pureza.

9) Ácido bórico, ácido ortobórico, ou ortoborato de hidrogênio é um composto químico de fórmula H_3BO_3 . Ácido médio, existente na forma de cristais incolores ou sob a forma de um pó branco. É frequentemente utilizado como inseticida relativamente atóxico, para matar baratas, cupins, formigas, pulgas e muitos outros insetos. Pode ser utilizado diretamente sob a forma de pó em pulgas, misturando-o com açúcar de confeitiro como atrativo para as formigas e baratas. Calcule a massa necessária para preparar 250 mL de solução de H_3BO_3 0,05M. Considerar 100% de pureza.

10) Qual a massa de $Na_2Cr_2O_7$ 0,1M necessária para preparar uma solução 100 mL? Considerar pureza de 89,5%.

11) Um químico ambiental, para analisa uma amostra de água coletada no lago Igapó, situado na cidade de Londrina, necessita preparar solução de nitrato de potássio – KNO_3 0,5M em 250 mL de solução. Qual a massa necessária de KNO_3 a 99,5%?

12) Qual a massa para preparar uma solução de $(NH_4)_3PO_4$ 0,1M– fosfato de amônio em 100 mL de solução a 99% de pureza.

13) Determine a massa necessária para preparação de 500 mL de solução K_2CO_3 0,5 M. Considerar 90% de pureza.

14) Carbonato de Cálcio, substância química de fórmula CaCO_3 . É o principal componente de cascas como os calcários. Determine a massa necessária para preparar 250 mL de solução 0,5M. Considerar 80% de pureza.

15) Determine a massa necessária para preparar 500 mL de solução de $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 0,3M. Considerar 99% de pureza.

P_H e P_{OH} DE ÁCIDOS E BASES FORTES

O caráter ácido ou básico de uma solução é determinado em função da concentração molar dos íons H⁺. No entanto, como essas concentrações normalmente são indicadas por números de base decimal com expoente negativo, trabalhar com esses números pode acarretar dificuldades matemáticas, fazendo com que um conceito simples de acidez ou basicidade pareça muito complicado. Assim, criou-se a escala de pH, que tem a vantagem de poder trabalhar uma faixa grande de valores de concentração com uma faixa estreita de valores de pH.

O termo pH (potencial hidrogeniônico) foi introduzido em 1909 pelo bioquímico dinamarquês Soren Peter Lauritz Sorensen, para facilitar os seus trabalhos de controle de qualidade de cervejas. Ele propôs o uso de escala de pH como método alternativo de determinação de [H⁺]. Sorensen adotou o termo pH para indicar o cologaritmo na base 10 da concentração de H⁺.

$$\text{pH} = - \log [\text{H}^+]$$

De maneira semelhante, podemos determinar o pOH (potencial hidroxiliônico):

$$\text{pOH} = - \log [\text{OH}^-]$$

Importante: pH + pOH = 14

INDICADORES E pH

Indicadores são substâncias que mudam de cor conforme o pH do meio em que se encontram. Assim, preparam-se soluções desses indicadores, as quais são gotejadas no meio que se quer identificar.

Exemplo de indicadores:

INDICADOR	INTERVALO DE pH	ÁCIDO	NEUTRO	BÁSICO
Violeta de metila	0 a 2,0	Amarelo	Verde-azulado	Violeta
Azul de timol	1,2 a 2,0	Vermelho	Alaranjado	Amarelo
Alaranjado de metila	3,1 a 4,4	Vermelho	Alaranjado	Amarelo
Azul de bromofenol	3,0 a 4,6	Amarelo	Verde	Azul
Vermelho congo	3,0 a 5,0	Azul	Violeta	Vermelho
Verde de bromocresol	3,8 a 5,4	Amarelo	Verde	Verde azulado
Vermelho de metila	4,2 a 6,3	Vermelho	Alaranjado	Amarelo
Púrpura de bromocreso	5,2 a 6,8	Amarelo	alaranjado	Púrpura
Tornassol	4,5 a 8,3	Vermelho	Púrpura	Azul
Azul de bromotimol	6,0 a 7,6	Amarelo	Verde	Azul
Vermelho neutro	6,8 a 8,0	Vermelho	Alaranjado	Amarelo

Vermelho cresol	7,2 a 8,8	Amarelo	Alaranjado	Vermelho
Naftolftaleína	7,3 a 8,7	Vermelho	Púrpura	Azul
Azul de timol	8,0 a 9,6	Amarelo	Verde	Azul
Fenolftaleína	8,3 a 10,0	Incolor	Rosado	Vermelho
Timolftaleína	9,2 a 10,6	Incolor	Azul claro	Azul
Amarelo alizarin	10,1 a 12,0	Amarelo	Alaranjado	Lilás
Nitramina	11,0 a 13,0	Incolor	Pardo claro	Pardo alaranjado

Indicador Universal : Mistura em volumes de soluções de vermelho de metila, naftolftaleína, fenolftaleína e azul de bromotimol.

pH	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0	9,0
cor	vermelho	vermelho alaranjado	amarelo	verde amarelado	verde	azul esverdeado
	10,0	11,0				
	azul violeta	vermelho violeta				

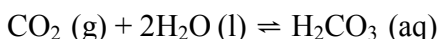
Na prática, para medir com certa precisão o pH de um meio, usam-se os papéis indicadores universais ou o peagâmetro (aparelho que detecta o pH por meio de condutibilidade elétrica).

Importante

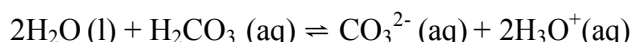
A chuva ácida, ou com mais propriedade deposição ácida, é a designação dada à chuva, ou qualquer outra forma de precipitação atmosférica, cuja acidez seja substancialmente maior do que a resultante da dissociação do dióxido de carbono (CO₂) atmosférico dissolvido na água precipitada. A principal causa daquela acidificação é a presença na atmosfera terrestre de gases e partículas ricos em enxofre e azoto reactivo cuja hidrólise no meio atmosférico produz ácidos fortes. Assumem particular importância os compostos azotados (NO_x) gerados pelas altas temperaturas de queima dos combustíveis fósseis e os compostos de enxofre (SO_x) produzidos pela oxidação das impurezas sulfurosas existentes na maior parte dos carvões e petróleos. Os efeitos ambientais da precipitação ácida levaram à adopção, pela generalidade dos países, de medidas legais restritivas da queima de combustíveis ricos em enxofre e obrigando à adopção de tecnologias de redução das emissões de azoto reactivo para a atmosfera.

Na ausência de qualquer contaminante atmosférico, a água precipitada pela chuva é levemente ácida, sendo de esperar um pH de aproximadamente 5,2 a 20 °C, valor inferior ao que resultaria se a solução ocorresse em água destilada (pH = 5,6) devido à presença de outros compostos na atmosfera terrestre não poluída. Essa acidez natural, apesar de localmente poder ser influenciada pela presença de compostos orgânicos voláteis e de óxidos de azoto gerados por trovoadas, resulta essencialmente da dissociação do dióxido de carbono atmosférico dissolvido na

água, formando um ácido fraco, conhecido como ácido carbónico, segundo a reacção:



O ácido carbónico sofre ionização em solução aquosa, formando baixas concentrações de íons hidrônio:



A ionização acima referida ocorre tanto nas gotículas de água atmosférica (nas nuvens, nevoeiros e neblinas), na água existente na superfície de gelos ou cristais de neve e ainda no orvalho e na água adsorvida em partículas sólidas em suspensão no ar. É devido a essa multiplicidade de vias de formação que o termo *chuva ácida*, apesar de muito difundido, deve ser preferencialmente substituído por *deposição ácida*, já que a acidificação da precipitação, com todas as consequências ambientais resultantes, pode ocorrer na ausência de chuva.

Em resultado dessa acidez natural, o limite para se considerar a precipitação como *ácida* é em geral um pH inferior a 4,5 (a 20 °C), o que corresponde a precipitação que contém concentrações mensuráveis de um ou mais ácidos fortes e que pela sua acidez causa comprovados efeitos negativos sobre as plantas, os organismos vivos aquáticos e as estruturas construídas e equipamentos com os quais entre em contacto.

Exercícios

- 1) Calcule o pH de uma solução de ácido acético 0,001M a 25°C.
- 2) Determinar o pH e pOH de uma solução de uma água poluída alcalina de OH^- 0,0001M.
- 3) Qual é o pOH e pH de uma solução formada de 4,0 gramas de hidróxido de sódio e água suficiente para completar 1 litro de solução a 25°C ?
- 4) O suco de laranjada azeda, após analisada possui concentração hidrogeniônica de 0,003M, calcule o pH e pOH do suco.
 $\text{Log } 3 = 0,47$
- 5) Qual o pH de uma solução cuja concentração hidrogeniônica é 10^{-8} ? A solução é ácida, neutra ou básica?

Substância	pH
Ácido de bateria	< 1,0
Suco gástrico	1,0 - 3,0
Sumo de limão	2,2 - 2,4
Refrigerante tipo cola	2,5
Vinagre	2,4-3,4
Sumo de laranja ou maçã	3,5
Cervejas	4,0 - 5,0
Café	5,0
Chá	5,5
Chuva ácida	< 5,6
Saliva pacientes com câncer (cancro)	4,5 - 5,7
Leite	6,3 - 6,6
Água pura	7,0
Saliva humana	6,5 - 7,5
Sangue humano	7,35 - 7,45
Água do mar	8,0
Sabonete de mão	9,0 - 10,0
Amoníaco	11,5
"Água sanitária"	12,5
Hidróxido de sódio (soda cáustica)	13,5

6) Constatou-se que uma amostra de suco de laranja possui $\text{pH} = 4$. Determine as concentrações de H^+ e OH^- no suco.

7) Considere uma solução de $\text{pH} = 12$. Qual o pOH dessa solução?

8) A coloração das hortênsias, muitos comuns no Sul do nosso País, depende da acidez do solo, podendo ser azuis em solo ácido e rosados em solo básico. Assim, se adicionarmos calcário ao solo onde as flores forem plantadas, de modo que uma análise do mesmo revele uma concentração hidrogeniônica de $2 \cdot 10^{-8} \text{M}$. Calcule o pH e pOH do solo.

9) A água do rio Negro, no Amazonas, tem caráter ácido, com pH em torno de 5,0. Qual a concentração de H^+ por litro de água e seu pOH ?

10) Calcule o pH e pOH das seguintes soluções:

- a) solução A: $[\text{H}^+] = 0,05 \text{ mol/L}$
- b) solução B: $[\text{H}^+] = 0,006 \text{ mol/L}$
- c) solução C: $[\text{OH}^-] = 0,08 \text{ mol/L}$
- d) solução D: $[\text{OH}^-] = 0,00012 \text{ mol/L}$
- e) solução E: $[\text{H}^+] = 9 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$
- f) solução F: $[\text{H}^+] = 1,8 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L}$

Considere $\log 2 = 0,30$; $\log 3 = 0,47$ e $\log 5 = 0,70$

10) Calcule o pH e pOH de uma solução 0,01M de HNO_3 .

11) Determinada variedade de suco de limão tem $\text{pH} = 2,3$ e determinada variedade de suco de laranja tem $\text{pH} = 4,3$.

Determine a relação = $\frac{[\text{H}^+]_{\text{suco de limão}}}{[\text{H}^+]_{\text{suco de laranja}}}$

12) género *Hydrangea*, L. Nos Açores é considerada invasora e perigosa para a flora nativa. Nas montanhas podem-se observar de longe como que "muros" coloridos de hortênsias, o que impressiona os turistas pelo efeito. No sul do Brasil, estado do Rio Grande do Sul, existe uma região denominada "Região das Hortênsias", caracterizada pelo ajardinamento de casas e rodovias com esta espécie. Gramado, cidade mais representativa desta região turística, tem a hortênsia como sua flor símbolo. Em função da altitude e do clima ameno, a hortênsia está extremamente difundida em Campos do Jordão. As hortênsias possuem um princípio ativo, o glicosídeo cianogênico, hidrangiina, que as torna venenosas. Este veneno causa cianose, convulsões, dor abdominal, flacidez muscular, letargia, vômitos e coma. A cor das flores de hortênsia depende muito do pH do solo:

Técnico em Química Físico-Química [32]

solos ácidos produzem flores azuis, solos alcalinos dão origem a variedades rosa.

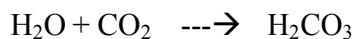
- a) Qual o pH de ácidos e de bases?
- b) Qual o significado de pH e pOH?

13) Hidróxido de magnésio, a 0,0009M também conhecido como Leite de Magnésia é uma base de fórmula química $Mg(OH)_2$. É um composto sólido branco que ocorre naturalmente como mineral brucita e pode ser preparado fazendo reagir sulfato de magnésio com solução de hidróxido de sódio. É usado na refinação do açúcar e no processamento de urânio. Medicinalmente é importante como antiácido e laxante.

$\text{Log } 3 = 0,47$

Qual pH e pOH?

14) Na natureza, a água reage com certos óxidos formando ácidos. É o caso da reação da água com o dióxido de carbono, ou gás carbônico (CO_2), formando o ácido carbônico:



Esse ácido é útil ao ecossistema, pois participa do processo químico de formação dos solos argilosos. É o ácido carbônico que reage com o feldspato, formando a argila. É interessante lembrar ainda que o ácido carbônico é um composto instável, desdobrando-se facilmente na natureza novamente em água e dióxido de carbono.

a) Calcule o pH e pOH de concentração da substância acima citada no texto de concentração 0,00008M.

b) O que neutraliza a acidez? Justifique.

$\text{Log } 2 = 0,3$

15) a) De acordo com dados da CETESB, o rio Tietê, ao passar pela Grande São Paulo, recebe dejetos industriais que contêm poluentes, e indicou uma concentração de 0,002M de íons hidroxilas, qual o pH e pOH? $\text{Log } 2 = 0,3$

b) O ácido cítrico após analisado possui concentração hidrogeniônica de 0,0008M, calcule o pH e pOH. $\text{Log } 2 = 0,3$

16) Inicialmente, é preciso lembrar que a água da chuva já é naturalmente ácida. Devido à uma pequena quantidade de dióxido de carbono (CO_2) dissolvido na atmosfera, a chuva torna-se ligeiramente ácida, atingindo um pH próximo a 5,6.

a) Quais são as consequências da chuva ácida no meio ambiente.

b) Se a concentração de H^+ for igual 0,00006M, qual seria o pH e pOH da solução?

Dados: $\log 2 = 0,3$; $\log 3 = 0,47$

Título e porcentagem em massa

Chamamos de título de uma solução a razão estabelecida entre a massa do soluto (m_1) e a massa dessa solução (m), ambas medidas na mesma unidade.

$$\tau = \frac{m_1}{m_1 + m_2} \quad \text{ou} \quad \tau = \frac{m_1}{m}$$

onde:

m_1 = massa de soluto

m_2 = massa de solvente

m = massa da solução (soluto + solvente).

τ = título da solução (número puro, isto é, sem unidade).

Podemos conhecer a porcentagem em massa do soluto na solução fazendo:

$$\boxed{\% \text{ em massa} = \tau\% = 100 \cdot \tau}$$

Importante: $0 < \tau < 1$; Ou $0\% < \tau\% < 100\%$

Assim, se o título de uma solução é 0,2, isso significa que $\tau\% = 100 \cdot 0,2 = 20\%$. Isso quer dizer que a solução apresenta 20% em massa de soluto e, evidentemente, 80% em massa de solvente.

Uma relação bastante útil entre o título e a concentração comum é dada por:

$$\boxed{C = 1000 \cdot d \cdot \tau}$$

Onde: C = concentração em g/L

d = densidade da solução

τ = título da solução.

$$. M = 1000 . d . \tau$$

Exemplo: Uma solução é preparada dissolvendo 50 g de açúcar em 450 g de água. Qual o título dessa solução e qual a porcentagem em massa do soluto?

Resolução:

O açúcar é o soluto: $m_1 = 50$ g.

A água é o solvente: $m_2 = 450$ g.

Então:

$$\tau = \frac{m_1}{m_1 + m_2} \rightarrow \tau = \frac{50}{50 + 450} = \frac{50}{500} \rightarrow \tau = 0,1$$

Logo:

$$P = 100 . \tau \rightarrow P = 100 . 0,1 \rightarrow P = 10\%$$

Título em volume

Da mesma maneira que o título em massa corresponde à fração da massa de uma amostra de solução que corresponde ao soluto, o título em volume (que simbolizaremos por τ_v) é uma grandeza que os informa a fração do volume de uma solução que corresponde ao soluto.

O **título em volume** de uma solução expressa a relação entre o volume de soluto presente numa amostra dessa solução e o volume total dessa amostra de solução.

$$\tau_v = \frac{V_{\text{soluto}}}{V_{\text{solução}}}$$

Exemplo:

Em 50 L de ar seco e isento de poluente há 39 L de gás nitrogênio. Qual é o título em volume do nitrogênio no ar?

Resolução:

Empregando a definição de título em volume, temos:

$$\tau_v = \frac{V_{\text{soluto}}}{V_{\text{solução}}} = \frac{39 \text{ L}}{50 \text{ L}} \rightarrow \tau_v = 0,78$$

Porcentagem em volume

Quando o título em volume τ_v é expresso em porcentagem, tem-se a porcentagem em volume do soluto na solução.

°INPM versus °GL

O álcool hidratado apresenta duas especificações: O °INPM corresponde a uma porcentagem em massa e °GL corresponde a uma porcentagem em volume. Apesar de apresentarem valores numéricos diferentes, ambos se referem à mesma solução.

Os cálculos a seguir mostram como é possível transformar °INPM em °GL.

O significado de 92,8 °INPM

Água	Álcool	solução	
72g	928g	1000g	← Esta é uma solução a 92,8 °INPM

Sendo a densidade do álcool puro igual a $0,9 \text{ g/cm}^3$ e da água pura igual a $1,0 \text{ g/cm}^3$, podemos transformar as massas da água e do álcool presentes na solução nos seus respectivos volumes. Assim:

Água	Álcool	solução
72g	928g	1000g
↓	↓	

72 mL 1160 mL

Somando esses volumes, deveríamos obter uma solução de volume corresponde a 1232 mL. Porém o que observa experimentalmente é que, após serem misturados, o volume obtido é menor que o valor esperado e o valor encontrado é de 1208 mL.

Essa contração no volume é atribuída às forte ligações de hidrogênio estabelecidas entre as moléculas da água e do álcool.

O significado de 96°GL.

Para se calcular a porcentagem em volume, ou seja, °GL, podemos efetuar o seguinte cálculo:

1208 mL de solução	→	100% (volume)
1160 mL de álcool	→	x
		x = 96% em volume (ou 96 °GL)

exemplo:

A nova legislação de trânsito prevê um limite máximo de 6 decigramas de álcool, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, por litro de sangue do motorista ($0,6 \text{ g/L}$). Considerando que a porcentagem média de álcool ingerida que fica no sangue é de 15% em massa, identifique, para um adulto com peso médio de 70 kg cujo volume de sangue é de 5 litros, o número máximo de latas de cerveja (volume = 350 mL) ingerida sem que o limite estabelecido seja ultrapassado. Dados complementares: a cerveja tem 5% de álcool em volume, e a densidade do álcool é $0,80 \text{ g/mL}$.

Resolução:

$$350 \text{ mL} \text{ ————— } 100\%$$

$$x \text{ ————— } 5\%$$

$x = 17,5 \text{ mL}$ de etanol por lata de cerveja

$$1,0 \text{ L de sangue ————— } 0,6 \text{ g de etanol no máximo}$$

$$5,0 \text{ l de sangue ————— } y$$

$y = 3,0 \text{ g}$ de etanol, no máximo, por 5,0 L de sangue

$$3,0 \text{ g de etanol ————— } 15\%$$

$$z \text{ ————— } 100\%$$

$z = 20 \text{ g}$ de etanol ingerido, no máximo.

$$d = \frac{m}{V} \rightarrow 0,8 = \frac{20}{V} \rightarrow V = 25 \text{ mL de etanol}$$

25 mL é o volume correspondente a 20 g de etanol. Assim, o máximo permitido é 1 lata de cerveja.

Partes por milhão (ppm) em massa e em volume

Para um soluto em concentração muito pequena, o título ou a porcentagem são números muito pequenos. É comum, nessas situações, o uso da unidade **partes por milhão**, representada por **ppm**, que pode se referir ao título em massa ou ao título em volume.

Considere o caso do poluente CO no ar das cidades. Quando a concentração de CO atinge 30 ppm em volume, tem-se o estado de alerta. Essa concentração equivale a 30 L de CO em cada 106L (milhão de litros) de ar, ou seja, a 0,003% em volume.

$$\frac{\text{volume de soluto}}{\text{volume de solução}} = \frac{30 \text{ L}}{1000000 \text{ L}} : 10^4 = \frac{0,0030 \text{ L}}{100 \text{ L}} = \frac{0,0030}{100} = 0,003\%$$

$\text{ppm} = \frac{\text{massa do soluto em mg}}{\text{massa do solvente em kg}}$
--

Admitindo que um indivíduo inale 9 mil litros de ar por dia, quantos litros de CO estará inalando nesse período, se a concentração desse gás no ar for aquela correspondente ao estado de alerta (30 ppm em volume)?

O cálculo pode ser feito por meio da seguinte regra de três:

Volume de ar	volume de CO	
$1 \cdot 10^6 \text{ L}$	3 L	}
$9 \cdot 10^3 \text{ L}$	x	
		$\rightarrow x = 0,27 \text{ L} = 270 \text{ mL}$

A unidade **ppm** é útil para expressar a concentração de soluções com baixa concentração. Para concentrações ainda menores, os químicos empregam as unidades **ppb** (partes por bilhão) e **ppt** (partes por trilhão). É útil lembrar que um milhão é 10^6 , um bilhão é 10^9 e um trilhão é 10^{12} .

Exercícios

- 1) Qual o título e porcentagem de 5 g de NaCl em 245 g de água?
- 2) Quais as massas de cloreto de sódio (NaCl) e de água necessárias para se preparar 500 g de solução 10% em massa de soluto?
- 3) Qual o título percentual de uma solução de ácido sulfúrico obtida a partir de 455,6 g de H_2SO_4 e 1822,4 g de H_2O ?
- 4) Uma bisnaga de xilocaína a 2%, de massa total 250 g, apresenta quantos gramas de solvente?
- 5) Quantos gramas de hidróxido de sódio e de água são necessário para preparar 100 g de solução de NaOH a 19,7% em massa?
- 6) Uma solução a 15% de cloreto de bário possui 50 g de soluto. Qual a massa de água na solução?
- 7) Qual a massa de uma solução a 6% em massa de NaCl é necessário para se obter 12 mg de NaCl?
- 8) Um agricultor fará a adubação foliar em seu cafezal, usando solução de ácido bórico a 0,3%(p/v)*. Sabendo-se que necessitará de 1000 litros da solução, qual a massa em kg de ácido bórico?
* p/v = massa em g em 1 litro de solução (peso por volume).
- 9) Qual o percentual, em volume, de 1 mL de hexano dissolvidos em benzeno até o volume da solução completar 9 mL?
- 10) O rótulo de um produto usado como desinfetante apresenta, entre outras, a seguinte informação; “Cada 100 mL de desinfetante contém 10 mL de solução de formaldeído 37% v/v (volume de formaldeído por volume de solução)”. Qual a concentração de formaldeído no desinfetante, em porcentagem de volume por volume?

PARTE POR MILHÃO (PPM)

É aplicado para soluções extremamente diluídas, podendo ser definido de três formas:

1- PARTE POR MILHÃO EM MASSA

É a massa do soluto, em mg, dissolvida em cada 1 kg de solução ou de solvente ou massa do soluto, em g, dissolvida em cada 1 tonelada de solução ou de solvente.

$$PPM = \frac{m_1}{m}$$

“m₁” em mg ou g; m em kg ou T

2- PARTE POR MILHÃO EM VOLUME

É o volume do soluto, em mL, dissolvido em cada 1 m³ de solução ou de solvente.

$$PPM = \frac{V_1}{V}$$

“V₁” em mL; “V” em m³

3- PARTE POR MILHÃO EM MASSA POR VOLUME

É a massa do soluto, em mg, dissolvida em cada 1 litro de solução ou de solvente.

$$PPM = \frac{m_1}{V}$$

“m₁” mg; “V” L

Exemplo:

A água potável não pode conter mais do que $5,0 \cdot 10^{-4}$ mg de mercúrio (Hg) por grama de água. Para evitar o inconveniente de usar números tão pequenos, o químico utiliza um recurso matemático, surgindo assim uma nova unidade de concentração: ppm (partes por milhão).

$$\text{ppm} = \frac{\text{massa do soluto em mg}}{\text{massa do solvente em kg}}$$

Exercícios de ppm

- 1) Transforme em partes por milhão (ppm):
 - a) 0,2% em massa de potássio em um comprimido de sais minerais.
 - b) $5 \cdot 10^{-5}\%$ em massa de potássio em um alimento enlatado.
- 2) Transforme em porcentagem em massa:
 - a) 5 ppm de chumbo nas águas de um rio.
 - b) 300 ppm de cloro em um tipo de água sanitária.
- 3) Admita que uma análise revelou a existência de 2,0 ppm de ferro em uma amostra de água mineral. Qual a porcentagem em massa de ferro na amostra?
- 4) Em um corante sintético podemos ter no máximo de impurezas permitidas em chumbo 20 ppm. Em 5 toneladas do corante, qual é o máximo de chumbo permitido, em gramas?
- 5) No rótulo de uma garrafa de água mineral pode-se ler:
Bicarbonato de sódio.....15 ppm
O que deveria estar escrito se a unidade fosse:
 - a) porcentagem em massa de bicarbonato de sódio?
 - b) ppb (partes por bilhão) desse sal?
- 6) A água dura, imprópria para consumo, contém excesso de sais de cálcio e magnésio. Para consumo das cidades, as amostras de água podem ser classificadas da seguinte forma:
 - Potável < 120 ppm de CaCO_3
 - Moderadamente dura 120 - 350 ppm de CaCO_3
 - Dura > 350 ppm de CaCO_3O limite de 120 ppm corresponde a uma porcentagem em massa igual:

a) 12%	d) 0,012%
b) 1,2 %	e) 0,0012%
c) 0,12%	
- 7) De acordo com a padronização internacional, a água potável não pode conter mais do que $5 \cdot 10^{-4}$ mg de mercúrio (Hg) por grama de água. Expresse essa quantidade máxima permitida de Hg em ppm.
- 8) Uma lata de 250 g de sardinha tem concentração de 0,52 ppm em mercúrio. Quantos gramas de Hg há nessa lata?

9) Uma lata de 500 g de atum, informa-se que há mercúrio na concentração de 0,5 ppm. Nessa lata, qual massa de mercúrio?

10) O álcool é um líquido volátil e de odor característico, sendo que seu odor é percebido no ar em taxas acima de 2,1 ppm. A análise do ar feita dentro de um bar noturno mostrou que existe 0,00025% em volume de álcool. Você, ao entrar neste bar, sentiria ou não o cheiro de álcool no ar? Explique.

Relações entre as concentrações

1) A concentração de cloreto de sódio na água do mar é, em média, de 2,95g/L. Assim sendo, qual a concentração molar desse sal na água do mar?

2) Qual é a molaridade de uma solução aquosa de etanol, C_2H_6O , cuja concentração é de 4,6 g/L?

3) Temos as seguintes soluções concentradas:

Solução	Densidade (g/mL)	% em massa
NaOH	1,43	40,0
H ₂ SO ₄	1,70	78,0

As concentrações molares das soluções de Hidróxido de sódio e ácido sulfúrico são, respectivamente, iguais a:

a) 13,53 e 14,30 b) 14,30 e 27,06 c) 27,06 e 1,35 d) 14,30 e 13,53 e) 1,43 e 1,35

4) O soro caseiro, recomendado para evitar a desidratação infantil, consiste em uma solução aquosa de cloreto de sódio (3,5g/L) e sacarose (11g/L). Qual a concentração, em mol/L, do sal nessa solução?

5) Num refrigerante do tipo “cola”, a análise química determinou uma concentração de íons fosfato (PO_4^{3-}) igual a 0,15g/L. Qual a concentração de íons fosfato, em mol/L, nesse refrigerante?

6) As novas baterias possuem soluções aquosas de H₂SO₄ a 38% em massa e densidade 1,3g/L. Determine a concentração em mol/L desse ácido.

- 7) Estima-se que cada mililitro de água do mar contenha $3,9 \times 10^{-4}$ g de íons potássio. Considerando $1,5 \times 10^{21}$ L com sendo o volume total dos oceanos, determine a quantidade total, em mol/L, de potássio existente nos oceanos da Terra
- 8) Determine a concentração em mol/L de H_2O_2 em uma água oxigenada que contém 6,8% em massa de H_2O_2 . ($d = 1 \text{ g/L}$).
- 9) No rótulo de um frasco de ácido clorídrico - HCl encontram-se as seguintes informações: título percentual em massa 36,6%; densidade 1,18 g/mL. Qual é a molaridade desse ácido?
- 10) Preparam-se uma solução aquosa de ácido sulfúrico – H_2SO_4 , de densidade 1,064 g/mL, pela adição de 25 g de H_2SO_4 e 225 g de água. Qual a porcentagem e massa do soluto e a concentração comum da referida solução?
- 11) Uma solução de Na_2CO_3 apresenta densidade igual a 1,15 g/mL. Sabendo que 150 g dessa solução contém 60 g de Na_2CO_3 . Calcular a concentração comum dessa solução.
- 12) Para o combate da dengue, as Secretarias de Saúde orientam as pessoas para que não deixem água parada em vasos e plantas; estas devem ser regadas com solução de água sanitária contendo cerca de uma colher se sopa por litro de água. Um litro de água sanitária contém cerca de 0,34 mol de hipoclorito de sódio (NaClO). Qual é o teor percentual em massa de NaClO na água sanitária que tem densidade igual a 1 g/mL.

Exercícios

- 1) Uma solução contém 230 g de álcool comum (C_2H_5OH) e 360 g de água. Calcule as frações molares do álcool e da água na solução.
- 2) Uma solução preparada tomando-se 1 mol de glicose ($C_6H_{12}O_6$) e 99 mols de água, calcule as frações molares de soluto e solvente.
- 3) Uma solução contém 18 g de glicose, 24 g de ácido acético ($C_2H_4O_2$) e 81 g de água. Qual a fração molar de ácido acético na solução?
- 4) Uma solução foi preparada dissolvendo-se 72 g de glicose ($C_6H_{12}O_6$) em 172,8 g de água. Determine as frações molares do soluto e do solvente.
- 5) Calcule as frações molares do ácido sulfúrico (H_2SO_4) e da água, numa solução que foi preparada pela dissolução de 98 g de ácido sulfúrico em 162 g de água.

Capítulo 3

DILUIÇÃO DAS SOLUÇÕES

Diluir uma solução consiste em adicionar a ela uma porção do solvente puro.

Essa operação é denominada *diluição da solução*. Evidentemente a massa de soluto (m_1) será a mesma na solução inicial e na final; no entanto, a concentração C irá diminuir para C' , pois o volume aumentou de V para V' . Podemos então calcular:

- Para a solução inicial: $C = m_1/V \rightarrow m_1 = C \cdot V$
- Para a solução final: $C' = m_1/V' \rightarrow m_1 = C' \cdot V'$

Uma vez que m_1 é constante, temos:

$$C \cdot V = V' \cdot C'$$

Conclusão:

O volume e a concentração de uma solução são inversamente proporcionais. Demonstrações idênticas podem ser feitas para a molaridade e a normalidade.

$$V \cdot C = V' \cdot C' \quad \text{e} \quad V \cdot N = V' \cdot N'$$

Observação:

A operação inversa a *diluir* chama-se *concentrar* a solução; ela consiste num aquecimento cuidadoso da solução, de modo que apenas o solvente venha a evaporar (evidentemente supondo que o soluto não seja volátil). Nesse caso, continuam valendo as fórmulas matemáticas acima apresentadas.

- 1) Qual o volume de água, em mL, que deve ser adicionado a 80mL de solução 0,1M de uréia, para que a solução resultante seja 0,08M?
- 2) Pipetam-se 10mL de uma solução aquosa de NaOH de concentração 0,1mol/L. Em seguida foi adicionada água, até que o volume final de 500mL fosse atingido. Qual a concentração da solução resultante?
- 3) Submetendo-se 3L de solução 1M de cloreto de cálcio à evaporação, até um volume final de 400mL, qual será sua concentração final?
- 4) Se adicionarmos 80mL de água a 20mL de uma solução 0,20M de Hidróxido de potássio, iremos obter uma solução, com qual concentração molar?
- 5) Uma solução 0,05M de glicose, contida em um béquer, perde água por evaporação até restar um volume de 100mL, passando a concentração para 0,5M. Qual o volume de água evaporada?
- 6) Foram preparados 100mL de solução contendo 1mol de KCl. Em seguida, foram tomados 50mL dessa solução e acrescidos 450mL de água. Qual a molaridade da solução final?
- 7) Uma solução contendo 5mL de NaCl 1mol/L é diluída com água suficiente para atingir o volume de 500mL. A concentração dessa nova solução é de:
 - a) 0,002M
 - b) 0,01M
 - c) 0,05M
 - d) 0,50M
 - e) 0,00001M
- 8) O volume de uma solução de Hidróxido de sódio 1,5 que deve ser misturado a 300mL de uma solução 2M da mesma base, a fim de torna-la solução 1,8M, deve ser igual a:
 - a) 200mL
 - b) 20mL
 - c) 2000mL
 - d) 400mL
 - e) 350mL

MISTURA DE SOLUÇÕES CUJOS SOLUTOS REAGEM ENTRE SI

Os casos mais comuns ocorrem quando juntamos solução de um ácido e solução de uma base, ou solução de um oxidante e solução de um redutor, ou soluções de dois sais que reagem entre si.

Nesses casos podem ocorrer duas hipóteses:

- a) Se o número de equivalentes-grama de um dos reagentes é igual ao do outro, eles reagirão integralmente;
- b) Se o número de equivalentes-grama de um dos reagentes for maior que o outro, haverá reação, após o que teremos um excesso do primeiro reagente igual à diferença entre seu número de equivalente-grama e o número de equivalentes-grama do segundo reagente.

- 1) Juntando-se 300 mL de HCl a 0,4 N a 200 mL de NaOH 0,6 N, pergunta-se: haverá excesso de um dos reagentes?
- 2) Juntando-se 200 mL de ácido sulfúrico 0,3 M e 100 mL de KOH 1,2 M, pergunta-se: quais as molaridades da solução final em relação:
 - a) ao ácido;
 - b) à base;
 - c) ao sal formado.
- 3) Vinte mililitros de uma solução ácida, cuja concentração é 6 g/L, consumiram, para sua neutralização, 25 mL de solução 0,1 N de NaOH. Calcule o equivalente-grama do ácido.
- 4) Reagindo-se 100 mL de solução 1 M de nitrato de prata com excesso de sal de cozinha, obteve-se uma massa de cloreto de prata. Qual é essa massa?
- 5) Se 1,25 g de um ácido no estado sólido neutralizam 25 mL de uma solução 0,25 M de hidróxido de bário, então, quanto vale a massa de 1 equivalente-grama do ácido?
- 6) A 1 litro de solução 0,10 mol/L de NaOH adiciona-se 0,10 mol/L de HCl. Se a solução for levada à secar até obter-se uma massa sólida, quanto deverá pesar essa massa?
- 7) Juntando-se 300 mL de HCl 0,4 N a 200 mL de NaOH 0,8 N, pergunta-se quais as normalidades da solução final em relação:
 - a) ao ácido;
 - b) à base;
 - c) ao sal formado.
- 8) Foram misturados 50 mL de solução aquosa 0,4 molar de HCl, com 50 mL de solução de hidróxido de cálcio, de mesma concentração.
 - a) Ao final da reação, o meio ficará ácido ou básico? Justifique sua resposta com cálculos.
 - b) Calcule a concentração molar do reagente remanescente na mistura.

Capítulo 4

Titulação ou Volumetria

Titulação é o processo de determinação da concentração de uma solução, denominada solução-problema, pela reação com outra solução de concentração conhecida, denominada solução padrão.

O que é a análise volumétrica ou titulação?

Primeiro você precisa saber o que é a titulação: significa ‘ensaio’ e é uma técnica para a determinação da concentração de um soluto.

A solução a ser analisada é o analito (solução da qual se conhece o nome da substância que

a compõe mas, não se sabe a concentração), cujo volume conhecido você transfere para um erlenmeyer. Então uma solução conhecida de reagente (o titulante, cujo volume e molaridade você conhece antecipadamente) é despejada de uma bureta até que todo o analito tenha reagido.

O cálculo da quantidade de substância ou obtenção da concentração do analito pelo volume

gasto de titulante (diferença do: volume final – volume inicial , - na bureta) é chamado de análise volumétrica.

Em uma titulação ácido-base, o analito (a solução problema) é uma base e o titulante (solução com os parâmetros conhecidos) é um ácido, ou vice-versa.

Para saber quando e quanto de todo o analito reagiu, é necessário adicionar um indicador (um corante solúvel em água) que muda de cor ajudando a detectar o ponto estequiométrico ou ponto de equivalência.

Finalmente, para interpretar uma titulação você deve conhecer a relação estequiométrica da

equação química para a reação.

Assim, você pode obter a molaridade do analito:

1- N° de mols do titulante = volume usado do titulante (Litro) x molaridade do titulante (mols por Litro)

2- Escreva a equação química com a estequiometria correta e converta os mols da espécie titulante em mol da espécie analisada, que resulta em uma razão molar da forma,
 $\text{analito} / \text{titulante} = \text{substância problema} / \text{substância dada} = \text{razão molar}$

3- os mols de titulante são multiplicados pela razão molar:

n° de mols do analito = (n° de mols do titulante usado) x (razão molar);

4- calcule a molaridade inicial do analito dividindo o número de mols do soluto pelo volume inicial da solução:

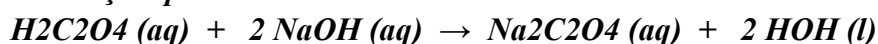
$\text{Molaridade do analito} = (n^{\circ} \text{ mols do soluto}) / (\text{volume da solução (L)})$

Exemplo prático: Qual é a molaridade da solução ácida do ácido oxálico, quando 25,00 mL de uma solução de ácido oxálico, H₂C₂O₄, é titulada com 0,100 M de NaOH (aq), sendo o ponto estequiométrico atingido com 38,0mL da solução básica adicionada?

1. o nº de mols de NaOH adicionado é :

$$\text{mols de NaOH} = (38,0 \times 10^{-3} \text{ L}) \times (0,100 \text{ M de NaOH})$$

2- a reação química é:



E o que interessa é: 2 mols de NaOH = 1 mol de H₂C₂O₄

3- e o nº de mols de H₂C₂O₄, na solução analisada original é :

$$= (38,0 \times 10^{-3} \text{ L}) \times (0,100 \text{ M de NaOH}) \times (1 \text{ mol de H}_2\text{C}_2\text{O}_4) / (2 \text{ mols de NaOH})$$

$$= \frac{1}{2} \times (38,0 \times 10^{-3} \text{ L}) \times (0,100) \times (\text{mol de H}_2\text{C}_2\text{O}_4)$$

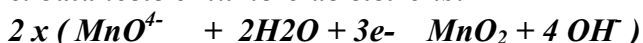
4- a molaridade do ácido é :

$$\text{M de H}_2\text{C}_2\text{O}_4 = [\frac{1}{2} \times (38,0 \times 10^{-3} \text{ L}) \times (0,100) \times (\text{mol de H}_2\text{C}_2\text{O}_4)] / (25,00 \times 10^{-3} \text{ L})$$

$$= 0,0760 \text{ mol de H}_2\text{C}_2\text{O}_4$$

Resp: a solução é 0,0760 M H₂C₂O₄ (aq)

6. balanceie o número de elétrons:



Seis elétrons são transferidos nesta equação redox.

7. some as duas semi-reações e simplifique cancelando as espécies em ambos os lados e coloque o símbolo do estado físico!



Classificação da volumetria

A volumetria é classificada de acordo com o tipo de reação envolvido na titulação.

- Acidimetria:** a determinação da quantidade de um ácido com o emprego de uma solução titulada de uma base. Assim, por exemplo, pode-se dosar a quantidade de H₂SO₄, existente na água da bateria de um automóvel, empregando uma solução titulada de NaOH.
- Alcalimetria:** determina-se a quantidade de uma base (álcali) com o emprego de uma solução titulada de um ácido. A acidimetria e a alcalimetria são os dois casos de chamada **volumetria de neutralização**.
- Volumetria de precipitação:** quando as duas soluções reagem produzindo um precipitado. M geral, ocorre entre dois sais com a formação de um sal insolúvel; por exemplo, pode-se titular uma solução de cloretos com AgNO₃,

formando então o precipitado de AgCl.

d) **Volumetria de oxi-redução**: quando determinamos a quantidade de um oxidante com o emprego de uma solução titulada de um redutor, ou vice-versa; nesse tipo de volumetria aparecem vários casos particulares importantes como, por exemplo:

- **permanganometria** (a solução padrão é de KMnO_4),
- **dicromatometria** (a solução padrão é de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$),
- **iodometria** (a solução padrão é de KI);

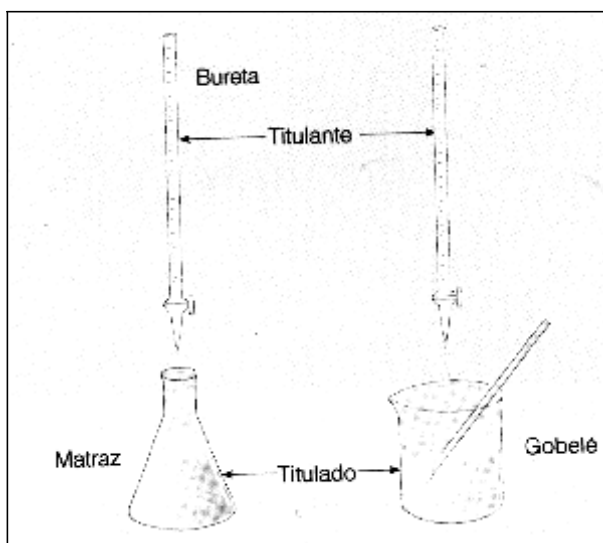
EXEMPLO:

TITULAÇÃO ÁCIDO-BASE

Determinação da concentração de um ácido (ou base por reação com uma base (ou ácido) de concentração conhecida.

Se este processo for a medição de um volume de reagente, de título (concentração) conhecido, necessário para a realização completa de uma determinada reação química chama-se TITULIMETRIA ou VOLUMETRIA.

ACIDIMETRIA: Quando pretendemos determinar o título de um ácido (titulado).



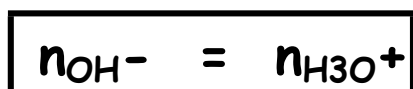
Por exemplo numa acidimetria começa-se por medir rigorosamente o volume do titulado (ácido) com uma pipeta volumétrica e adiciona-se-lhe, com a bureta, uma solução de uma base (o titulante) de concentração conhecida até se detectar o chamado ponto final da titulação por observação da variação brusca de uma propriedade física ou química da mistura (por exemplo, mudança de cor de um

indicador, variação súbita de pH, etc.).

O ponto final da titulação coincide aproximadamente com o

PONTO DE EQUIVALÊNCIA

Quando:



adicionados

existentes
no gobelé

Nesta altura, lemos o volume de titulante gasto, volume da base - V_b .

Exercício:

Calcule a concentração de uma solução de ácido clorídrico, sabendo que para titular 50 mL dessa solução foram gastos 40 mL de uma solução de NaOH, 0,10 mol/dm³.

Resolução:

$$\text{HCl} = ?$$

$$n_{\text{OH}^-} = n_{\text{H}_3\text{O}^+}$$

Como:

$$n_{\text{OH}^-} = n_{\text{NaOH}} \quad \text{e} \quad n_{\text{H}_3\text{O}^+} = n_{\text{HCl}}$$

$$n_{\text{NaOH}} = n_{\text{HCl}}$$

$$n = C \times V$$

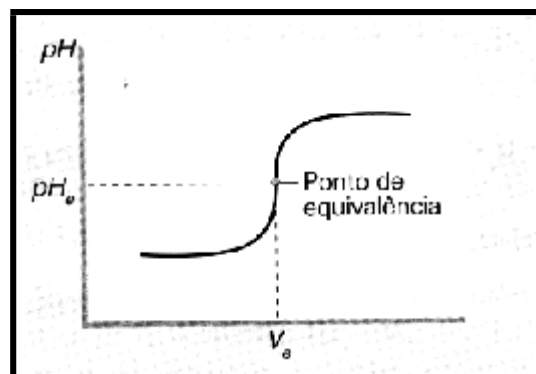
$$V_a \times \text{HCl} = V_b \times \text{NaOH}$$

$$50 \times \text{HCl} = 40 \times 0,10$$

$$\text{HCl} = 0,080 \text{ mol/dm}^3$$

CURVAS DE TITULAÇÃO

O Ponto Final da Titulação também pode ser determinado através da chamada Curva de Titulação ou Curva de Neutralização, uma representação gráfica dos valores do pH em função do volume de titulante adicionado.



A representação gráfica de uma curva de titulação mostra-nos 3 zonas de variação do pH:

uma variação suave, quase horizontal, na zona ácida da escala de pH (sobe pouco devido à capacidade de tampão da solução de ácido forte);

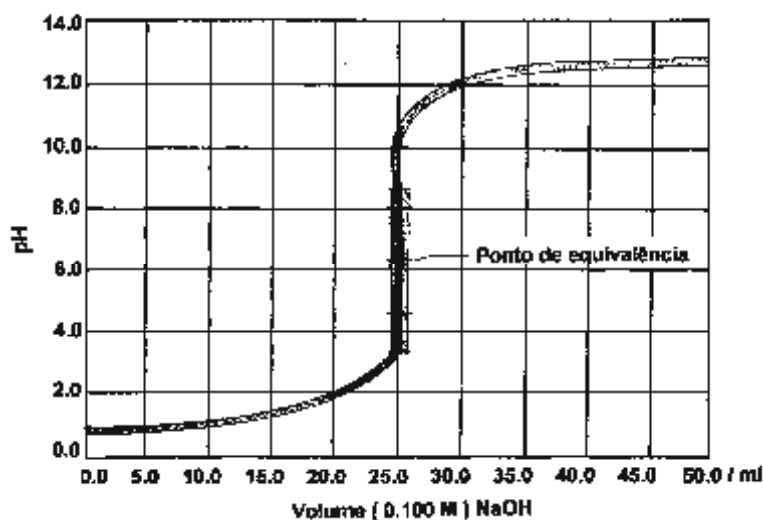
uma variação brusca, quase vertical, passando da zona ácida para a zona alcalina, e

de novo, uma pequena variação na zona alcalina.

O Ponto de Equivalência é o ponto de inflexão da curva de titulação, isto é, é o ponto em que muda a inclinação da curva. O ponto de equivalência é definido por duas coordenadas: o *volume equivalente* lido nas abcissas e o *pH equivalente* lido no eixo das ordenadas.

TITULAÇÃO ÁCIDO FORTE/ BASE FORTE

(HCl/ NaOH)



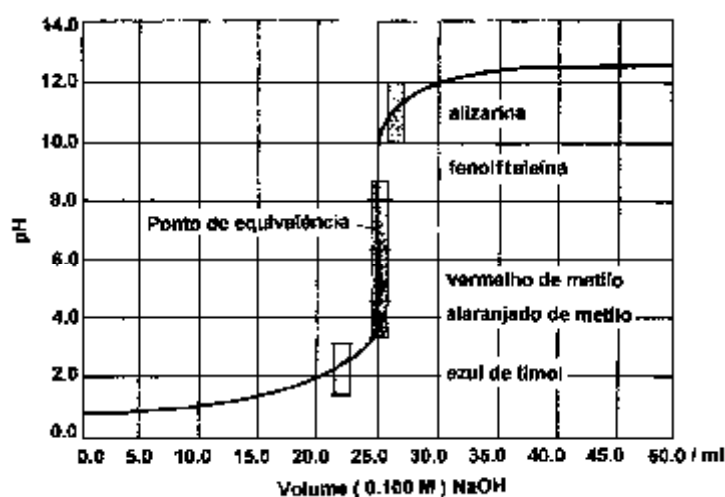
Pela curva podemos concluir que:

O pH da solução apresenta valor baixo no início da titulação.

O valor do pH da solução varia lentamente nas proximidades do ponto de equivalência.

No ponto de equivalência o valor do pH varia rapidamente.

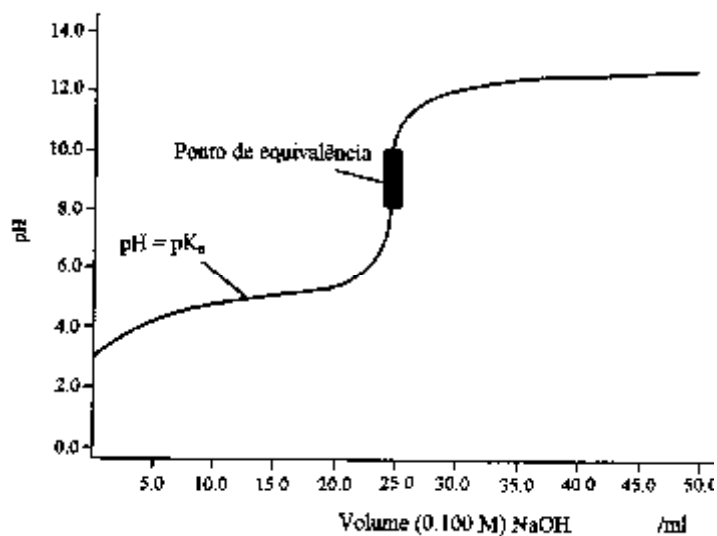
Se marcarmos na curva de titulação as zonas de viragem dos diferentes indicadores teremos:



Como podemos verificar, para uma titulação ácido forte/ base forte, qualquer indicador cuja zona de viragem varie entre 4 e 10 pode ser utilizado.

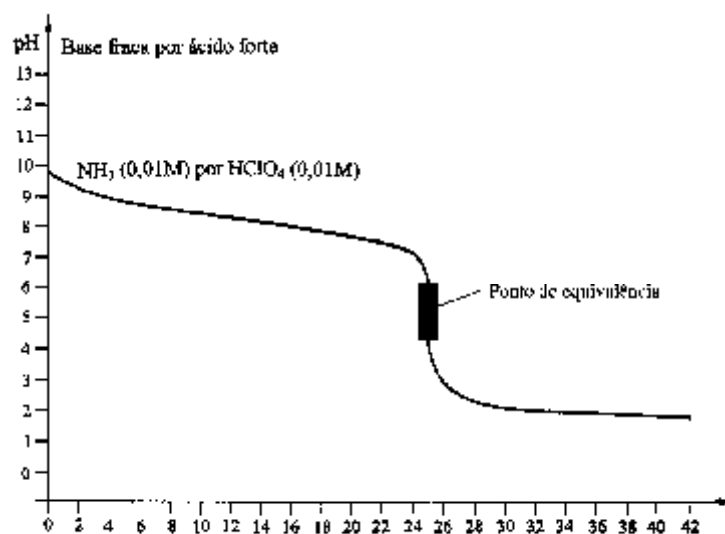
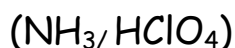
TITULAÇÃO ÁCIDO FRACO/ BASE FORTE





Neste caso o indicador mais indicado será a fenolftaleína.

TITULAÇÃO BASE FRACA/ ÁCIDO FORTE



Aqui o indicador apropriado será o vermelho de metilo

Ponto de equivalência em uma titulação, refere-se ao momento em que o titulado reagiu completamente com o titulante. Este ponto é atingido

quando as concentrações do titulante e do titulado estão nas proporções estequiométricas da reação, proporções estas que são verificáveis por meio da equação química da reação, razão pela qual também é designado de **ponto estequiométrico**.

Como exemplo, perto do ponto de equivalência de uma titulação ácido-base, há uma zona em que se verifica uma variação brusca de pH, que pode mudar de cor, uma quantidade de indicadores sensível à região de pH do ponto de equivalência desejado. Para isso, é necessário que este seja conhecido, o que é feito através da curva de titulação. Em uma titulação, o "ponto final" da titulação refere-se ao momento em que o indicador muda de cor, não devendo ser confundido portanto com o ponto de equivalência de uma titulação, tendo em vista que diferentes indicadores possuem diferentes pontos de "viragem" de cor que não coincidem necessariamente com o ponto de equivalência.

Exercícios

01) 2 g de ácido sulfúrico comercial são dissolvidos em água até que o volume atinja 100 mL. Com o auxílio de uma pipeta, 25 mL dessa solução são transferidos para um erlenmeyer e submetidos à titulação com solução 0,1M de NaOH. Calcule a porcentagem, em massa, de H_2SO_4 no ácido sulfúrico comercial, sabendo que na titulação foram gastos 35 mL da solução de NaOH.

02) 0,5 g de sal de cozinha são dissolvidos em água de modo que o volume da solução seja de 100 mL. 25 mL dessa solução são recolhidos numa pipeta e submetidos à titulação com solução-padrão de $AgNO_3$ 0,1M. Calcule o teor em NaCl do sal de cozinha, sabendo que foram consumidos 20 mL da solução-padrão.

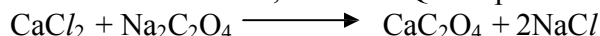
03) Para sua completa neutralização, uma amostra de vinagre de 5 mL consumiu 25 mL de uma solução que contém 0,2 M de NaOH. Supondo que o único componente ácido do vinagre seja o ácido acético, calcule a massa do ácido, contida em 1 L de vinagre.

04) 10 mL de solução de ácido clorídrico, de densidade 1,095 g/mL e contendo 18% de HCl em massa, são neutralizados por 40 mL de solução de NaOH. Qual a normalidade da solução de NaOH?

05) Uma indústria comprou hidróxido de sódio como matéria-prima, sabendo que o material apresentava impurezas inertes ao HCl. Certa amostra de 3 g daquele álcali foi completamente neutralizada por 20 mL de HCl 3N. Pede-se:

- a) a porcentagem de pureza do NaOH;
- b) a massa do material necessária para a preparação de 1 L de solução 1 N.

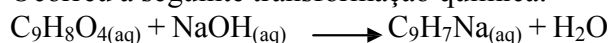
06) 0,3 g de cloreto de cálcio impuro é dissolvido em água e a solução é titulada, gastando 25 mL de oxalato de sódio 0,2 normal. Qual a porcentagem de pureza do cloreto de cálcio?



07) 2,2 g de carbonato de potássio são dissolvidos em água suficiente para 100 mL de solução. Uma alíquota de 20 mL exige na titulação 15 mL de solução 0,4 N de ácido nítrico. Supondo que as impurezas não reajam, calcule o grau de pureza do sal inicial.

08) Foram colocados 80 mL de ácido clorídrico comercial em um balão volumétrico de 1L, completando-se esse volume com água. 10 mL da solução do balão foram neutralizados com 10 mL de solução 0,2 molar de hidróxido de sódio. Qual a molaridade do ácido clorídrico comercial?

09) Para se determina o conteúdo acetilsalicílico (AAS) ($C_9H_8O_4$) num comprimido isento de outras substâncias ácidas, 1,0 g do comprimido foi dissolvido numa mistura de etanol e água. Essa solução consumiu 15 mL de solução aquosa de NaOH, de concentração 0,2 M, para reação completa. Ocorreu a seguinte transformação química:



Calcule a porcentagem de massa de AAS no comprimido.

10) Uma amostra de 12 g de hidróxido de potássio foi dissolvido em água formando 1 litro de solução. Determine o grau de pureza de KOH na amostra, sabendo-se que uma alíquota de 100 mL desta solução consumiu 75 mL de uma solução de ácido nítrico 0,2M.

11) Para legislação brasileira, a cachaça deve obedecer ao limite de 5mg/L, quanto ao teor de cobre. Para saber se tal limite foi obedecido, 5 mL de uma certa cachaça foram titulados com solução de sal de sódio do EDTA, 10^{-3} M, gastando-se 4 mL na titulação. Sabendo-se que a massa molar do cobre 63,5 g/mol e que o cobre reage com o EDTA na proporção, em mol, de 1 : 1, qual concentração de cobre nessa cachaça, em mg/L?

12 - Uma mistura de HCl e H_3PO_4 é titulada com NaOH 0,1 M. O primeiro ponto final (vermelho de metila) ocorre em 35,00 mL e o segundo ponto final (azul de bromotimol) ocorre em 50 mL (15,00 mL depois do primeiro ponto final). Calcule o número de moles do HCl e H_3PO_4 presente na solução.

R = HCl = 2,0 mmol e H_3PO_4 = 1,5 mmol

2 - Qual o volume de H_2SO_4 0,155 M que é necessário para titular 0,293g de LiOH 90% puro? **R = 35.52 mL**

13 - Qual deve ser a massa de HCl em miligrama contida em uma solução, se para sua neutralização se utiliza de 22,00 mL de solução de Na_2CO_3

0,1140M. **R = 183,084 mg**

14 - Uma solução de H_2SO_4 foi preparada da seguinte maneira: mediu-se

5,7mL do ácido concentrado ($d=1,831Kg/L$ e pureza = 94%) e diluiu-se para 1000 mL com água. Uma alíquota desta solução foi titulada com NaOH 0,1M e gastou-se na titulação 20 mL da base. Qual o volume da alíquota usada e a concentração do ácido? **R = V = 40 mL; Concentração = 0,1 M**

15 - Qual a normalidade de uma solução de HCl se para a titulação de 0,1946g de Na_2CO_3 quimicamente puro se utilizam 20,45 mL desta solução? **R=0,18N**

16 - Calcule o pH de 0; 5; 10; 20; 30 e 40 mL do titrante na titulação de 10mL de NH_3 0,2 N com HCl 0,1 N?

R = 0mL-11,28; 5mL-9,74; 10mL-9,26; 20mL-5,22; 30mL-1,6; 40mL-1,4

17 - Calcular o pH de uma solução obtida durante a titulação, se a 20 mL de solução de HCl 0,2 N se adicionou as seguintes quantidades de solução de NaOH 0,2 N: a) 17 mL **R= 1,79** b) 20 mL **R= 7,00** c) 21 mL **R=11,69**

18 - Qual a concentração real de uma solução de HCl 0,1 N que foi padronizada da seguinte maneira: uma alíquota de 20 mL do ácido foi adicionada em um erlenmeyer e algumas gotas de indicador vermelho de clorofenol foi acrescentado. Uma solução de Na_2CO_3 0,200N foi preparada e usada para titulação com o HCl, obtendo-se os seguintes volumes em três determinações: 20,6; 20,9 e 20,3mL no ponto de equivalência. **R=0,103 N**

19 - Que porção de mineral, com um conteúdo de 70% de Fe_2O_3 , se deve pesar para a análise, afim de depois de seu tratamento correspondente, para a titulação do Fe(II) se utilize de 20 a 30 mL de solução de $KMnO_4$ 0,1N?

R = de 228,14 a 342,21 mg

ANÁLISE GRAVIMÉTRICA

Neste método, o constituinte a ser determinado deve ser isolado e “pesado”. Uma vez conhecida a massa do composto isolado, fazemos os cálculos.

Suponha que você tenha uma amostra de sulfato de sódio (Na_2SO_4) impuro e queira descobrir o seu grau de pureza, ou seja, queira calcular a quantidade de Na_2SO_4 puro existente na amostra.

1º. Passo: Pese certa quantidade de amostra de Na_2SO_4 impuro; suponhamos 0,300 g. Dissolva esta massa em quantidade suficiente de água, preparando-se assim uma solução de Na_2SO_4 .

2º. Passo: Prepare uma solução aquosa de cloreto de bário (BaCl_2). Esta solução deve ser adicionada gota a gota à solução de Na_2SO_4 . Após adicionado excesso de BaCl_2 haverá formação de um precipitado branco de sulfato de bário (BaSO_4), segundo reação:

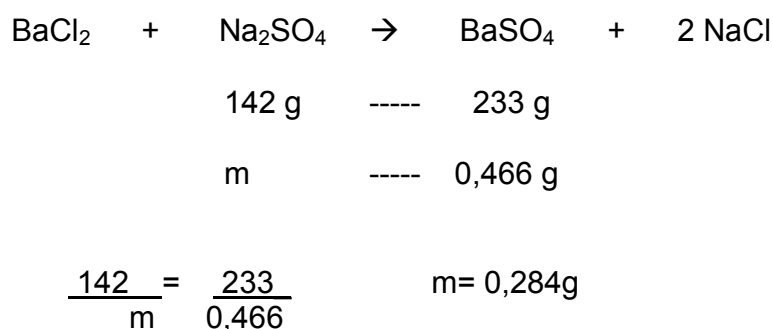


A seguir deve-se fazer a filtração, ficando assim o precipitado de BaSO_4 retido no papel filtro. Este precipitado deve ser lavado, seco e pesado.



precipitado de BaSO_4

Supondo que a massa de BaSO_4 encontrada seja de 0,466 g podemos então fazer os cálculos para descobrir o grau de pureza:



Cálculo do grau de pureza:

$$\begin{array}{rcl} 0,300 \text{ g} & \text{-----} & 100\% \\ 0,284 \text{ g} & \text{-----} & x\% \end{array} \quad x = 94,6\%$$

Disto conclui-se que a amostra analisada contém um teor ou **grau de pureza de 94,6 %** de Na_2SO_4 .

EXERCÍCIOS

01) A análise de 4,875 g de uma amostra comercial impura de NaCl , através da precipitação com AgNO_3 produziu 11,48 g de AgCl . Determine o grau de pureza do NaCl nessa amostra.

02) Temos uma amostra comercial impura de ácido sulfúrico. Submetendo-se 2,9 g dessa amostra à ação de uma solução de BaCl_2 obtiveram-se 4,66 g de um precipitado branco de BaSO_4 . Descubra o teor de H_2SO_4 nesse ácido sulfúrico.

03) Uma solução de NaOH de densidade 1,32 g/mL contém 28,8% de NaOH em massa. Qual o volume de solução 1 N de H_2SO_4 necessário para neutralizar 800 mL de solução? Qual a massa de reagentes que se combinam? Qual a equação química da reação envolvida?

04) O volume de uma solução de ácido sulfúrico, a 24,5 % em peso e densidade 1,84 g/mL, necessário para se prepararem 200 mL de uma solução do mesmo ácido, suficiente para neutralizar completamente 10 g de hidróxido de sódio é aproximadamente:

- a) 27,2 mL b) 50,0 mL c) 12,25 mL d) 2,72 mL e)
5,0 mL

05) 25 mL de AgNO_3 são pipetados e transferidos para erlenmeyer. Essa solução exigiu na titulação, 20 mL de uma solução 0,24 M de cloreto de sódio. Calcule a concentração molar e a concentração em g/L da solução de nitrato de prata. Quais as massas de substâncias que se combinaram?

06) Qual o volume de Ba(OH)_2 0,4 M necessário para precipitar os íons SO_4^{2-} contidos em 200 mL de uma solução de H_2SO_4 0,25 M? Qual a massa de substâncias que reagiram? Qual a equação química da reação envolvida?

07) 200 mL de uma solução 1,5 M de Ba(OH)_2 foi diluída em 1 : 5. Desta, pipetou-se 100 mL e titulou-se com nitrato de prata, onde foram gastos 50 mL. Qual a normalidade da solução de AgNO_3 ? Qual a massa de substâncias que reagiram? Qual a massa de precipitado que se formou como corpo de fundo?

08) Na titulação de 50 mL de uma solução de KI foram gastos 20 mL de uma solução de KMnO_4 0,1 M. Qual a concentração normal da solução de KI?

09) 1,40 g de iodo foram dissolvidos em álcool. A seguir juntou-se água até o volume de 250 mL. Desta solução, retirou-se 25 mL e titulou-se com $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,2 M, no que foram gastos 5 mL. Qual a % de pureza do iodo analisado?

10) 25 mL de uma água oxigenada comercial foram diluídas a 500 mL com água destilada. Tomou-se uma alíquota de 50 mL e adicionou-se gotas de H_2SO_4 e titulou-se com permanganato de potássio 0,25 M, onde foram gastos 30 mL.

- Que elementos sofrem oxidação e redução?
- Quem é substância oxidante e substância redutora?
- Qual a normalidade da água oxigenada comercial?
- Qual a concentração em g/L da água oxigenada comercial?
- Qual a concentração “em volumes de O_2 ”?
- Escrever a equação química da reação envolvida.

11) 12 g de uma amostra de água oxigenada comercial foram diluídas em balão volumétrico de 100 mL. Homogeneizou-se e pipetou-se 25 mL para um erlenmeyer. Adicionou-se gotas de H_2SO_4 e titulou-se com KMnO_4 0,15 M, do qual foi gasto 25 mL. Qual o teor da água oxigenada analisada?

12) 15 mL de uma água oxigenada comercial foram diluídas a 250 mL com água destilada. Tomou-se uma alíquota de 50 mL e adicionou-se gotas de H_2SO_4 e titulou-se com permanganato de potássio 0,08 M, onde foram gastos 30 mL.

- Qual a normalidade da água oxigenada comercial?
- Qual a concentração em g/L da água oxigenada comercial?
- Qual a concentração “em volumes de O_2 ”?

13) 5 g de um ácido sulfúrico comercial foram diluídos em balão volumétrico de 250 mL. Tomou-se uma alíquota de 25 mL e titulou-se com NaOH 0,5 M, do qual foi gasto 18 mL. Qual o teor de ácido sulfúrico na amostra analisada?

14) 14,625 g de uma amostra de um sal de cozinha foi dissolvida e transferida para balão volumétrico de 250 mL. Pipetou-se desta 50 mL e tratou-se com AgNO_3 0,5 N, no que foram gastos 25 mL para precipitar todos íons Cl^- . Qual o teor de NaCl na amostra analisada?

15) A análise gravimétrica de 6 g de um sal de cozinha revelou a presença de 4,305 g de cloreto de prata. Determine o teor de NaCl neste sal.

16) 10 mL de uma amostra de soda cáustica comercial, de densidade 1,4 g/mL, foram pipetados para balão volumétrico de 500 mL. Avolumou-se e homogeneizou-se com água destilada e retirou-se uma alíquota de 50 mL que foram transferidos para erlenmeyer. Titulou-se com ácido sulfúrico 0,4 M do qual foi gasto 20 mL. Qual o teor de NaOH na soda cáustica analisada?

17) 13,5 g de amostra de um certo minério contendo Al, quando tratados gravimetricamente com H_2CrO_4 (ácido crômico) produz 2,01 g de um precipitado que lavado, seco e pesado revelou ser cromato de alumínio. Qual a % de alumínio neste minério?

18) O conteúdo de alumínio em uma liga é determinado gravimetricamente pela precipitação com 8-hidroxiquinolina para dar $\text{Al}(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_3$. Se uma amostra de 1,021g fornece 0,1862g de precipitado, qual a percentagem de alumínio na liga? **R=1,08%**

19) Para determinar o conteúdo de enxofre (S) no ferro fundido, pesou-se 5,904g de amostra e tratou-se da seguinte maneira. Dissolveu-se em HCl e o H_2S desprendido do sulfeto de ferro destilou-se e absorveu-se em uma solução de sal de cádmio, o CdS formado foi tratado com solução de CuSO_4 em excesso e o precipitado de CuS obtido foi calcinado, obtendo-se 0,0732g de CuO. Calcular a percentagem de enxofre no ferro fundido. **R=0,50%**

20) 22,71 g de amostra de um certo minério contendo chumbo (Pb), quando tratados gravimetricamente com HCl (ácido clorídrico) produz 3,05 g de um precipitado que lavado, seco e pesado revelou ser cloreto de chumbo II. Qual a % de Pb na amostra de minério analisada?



Exercícios Complementares

1) Testes revelaram que determinada marca de refrigerante tipo “Cola” contém 20g/L de ácido fosfórico. Quando uma pessoa bebe um copo de 250 mL desse refrigerante está ingerindo, quantos gramas de ácido fosfórico?

2) Determinado produto comercializados e destinado à remoção de crostas de gordura de fornos consiste em uma solução aquosa de 2 g/L de soda caustica. O rótulo da embalagem informa que contém 500g do produto. Determine o volume necessário para preparação da solução de soda cáustica.

3) Dissolveram-se 2,48g de tiosulfato de sódio pentahidratado ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) em água para obter 100cm³. Qual a Concentração comum da solução?

4) Um laboratorista precisa preparar uma solução 0,2 g/L de hidróxido de sódio – NaOH e para isso, conta com uma amostra de 5 g dessa substância. Qual o volume máximo de solução que poderá ser preparado?

5) Num balão volumétrico de 250 mL adicionam-se 0,002 g de sulfato de sódio sólido. Qual a concentração da solução obtida em g/L?

6) Uma das maneiras de recuperar um soluto não volátil de uma solução aquosa consistia no aquecimento da solução com o objetivo de evaporar mais rapidamente a água nela contida. Numa indústria um recipiente contém 500 litros de uma solução aquosa de NaCl de concentração 2,5 g/L. Qual a massa obtida?

7) Transferiram-se 25 g de CaCl_2 anidro para um balão volumétrico de 50 mL e completa-se o volume com água até a marca referencial. Qual a concentração comum da solução obtida?

8) Calcule a concentração, em g/mL de uma solução aquosa de nitrato de sódio que contém 30 g de sal em 400 ml de solução.

9) Determine a massa de NaOH dissolvido em água suficiente para 600 mL de solução cuja concentração comum é 0,7 g/mL.

- 10) A concentração comum de uma solução é de 20 g/L. determine o volume dessa solução, sabendo que ela contém 75 g de soluto.
- 11) Uma cozinheira bem informada sabe que a água contendo sal de cozinha dissolvido ferve a uma temperatura mais elevada que a água pura e que isso pode ser vantajoso em certas preparações. Essa cozinheira coloca 117g de NaCl em uma panela grande. Qual o volume, em litros, necessário de água para a cozinheira preparar uma solução 0,25M de NaCl?
- 12) A concentração de íons fluoreto em água de uso doméstico é de $5,0 \times 10^{-5}$ mol/L. Se uma pessoa tomar 3,0L dessa água por dia, ao fim de um dia, qual a massa de fluoreto, em miligramas, que essa pessoa ingeriu? Obs.: transformar mg em gramas
- 13) Um béquer contém 100mL de solução aquosa 0,10 mol/L de sulfato de cobre II (CuSO_4). Deixado em ambiente ventilado, após alguns dias restam no béquer apenas cristais do sal $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Que quantidade, em mol, se formou desse sal?
- 14) Dissolveram-se 2,48g de tiosulfato de sódio pentahidratado ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) em água para obter 100cm^3 . Qual a molaridade da solução?
- 15) No ar poluído de uma cidade, detectou-se uma concentração de NO_2 correspondente a $1,0 \times 10^{-8}$ mol/L. Supondo que uma pessoa inale 3L de ar, o número de mols de NO_2 por ela inaladas?
- 16) Em um acidente foram determinados em uma lagoa contendo aproximadamente $7,2 \cdot 10^7$ L de água uma concentração molar de 18 mol/L de ácido sulfúrico – H_2SO_4 . os peixes dessa lagoa não sobreviveram, qual era a massa?
- 17) Em um balão volumétrico de 500mL foram colocados 9,6g de MgCl_2 , sendo o volume completado com H_2O destilada. Sabendo que o MgCl_2 foi totalmente dissolvido, qual a concentração molar de íons Mg^{+2} nessa solução?
- $$\text{MgCl}_2 \text{ -----} \rightarrow \text{Mg}^{2+} + 2\text{Cl}^-$$
- 18) Qual o valor da massa de sulfato de ferro III anidro que deve ser colocada em um balão volumétrico de 500mL de capacidade, para obter uma solução aquosa 0,002 mol/L em após completar o volume do balão com água destilada?
- 19) A chuva ácida é capaz de destruir plantações e corroer prédios e monumentos. Qual o pH de uma amostra de água de chuva que contém 0,00001M de monoácido (HA).
- 20) Pela análise química, verificou-se que uma amostra de água de chuva contém 0,002 M de ácido nítrico (HNO_3). Qual o pH da água de chuva.

- 21) Alguns gases presentes em atmosferas poluídas formam, com a água de chuva, ácidos, tais como o ácido sulfúrico e o nítrico, o pH eram 4 e 3 respectivamente. Quais eram as concentrações molares dos ácidos?
- 22) Uma indústria química apresenta como esgoto uma solução de $\text{pH} = 2$. Qual a concentração molar do esgoto?
- 23) A água de um aquário, a concentração de um monoácido produzido pela decomposição de bactérias é $0,0001 \text{ mol/L}$. Calcule o pH do aquário.
- 24) Uma área agrícola foi adubada com amônia, nitrato e fosfato de amônio. Na amostra das águas residuais da irrigação dessa área verificou-se que a concentração de íons OH^- é igual a $8 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$, a 25°C . Qual o pH da amostra?
- 25) Um proprietário de terras resolveu construir tanques de pesca. Escavou a terra, encheu o tanque de água e colocou algumas espécies de peixes. Após algum tempo, observou a contragosto que alguns peixes morreram. Levando uma amostra da água para análise, foi constatado que a água estava muito ácida e a concentração de íons H^+ era igual a 10^{-5} . Dado o pH de sobrevivência de algumas espécies de peixe (abaixo desse pH os peixes morrem), quais espécies poderão sobreviver nesse tanque? Determine o pH do tanque.

Peixe	pH de sobrevivência
Trutas	5,2
Carpas	5,4
Piabas	4,5

- 26) O vibrião colérico não sobrevive em meio $\text{pH} = 3$ ou ácido. Foram adicionados ácidos clorídricos. Qual a concentração do ácido?
- 27) Recentemente foram notificados casos de botulismo ocorridos devido à ingestão de alimentos contaminados com *Bacillus botulis*, extremamente venenosos, mas que não sobrevivem na concentração de íons H^+ $0,0001\text{M}$, qual o pH e pOH?
- 28) Um químico entrou na cantina de seu laboratório e mediu o pH do café e do leite encontrando, respectivamente, 5 e 6. quais eram as concentrações molares dessas substâncias em H^+ ?
- 29) Uma solução apresenta massa de 30 g e ocupa um volume de 45 cm^3 . qual é a densidade absoluta?
- 30) A densidade absoluta de uma solução é $1,2 \text{ g/cm}^3$. Calcule o volume ocupado, sabendo que a massa da solução é 48g.
- 31) A massa de uma solução é 85 g. Calcule o volume dessa solução, que apresenta uma densidade de $2,7 \text{ g/cm}^3$.

32) A densidade de uma solução é 0,8 g/L. Determine a massa dessa solução, que apresenta um volume de 700 cm³.

33) Calcule o volume de ácido clorídrico necessário para obter 250 mL de solução 0,01 M

Características do reagente: T= 38% (m/m)

d= 1,18 g/mL

34) Qual o volume (mL) necessária de uma solução concentrada de ácido nítrico – HNO₃ para preparar 250 mL de uma solução de 0,1 M?

Dados: 66%; d = 1,5 g/mL.

35) Qual o volume necessário para preparação de uma solução 0,2 M de H₂SO₄ em 100 mL de solução a 98%, de densidade 1,84 g/mL.

36) Qual a massa necessária para preparação 0,05 M de CaSO₄ – sulfato de cálcio em 100 mL de solução. Considerar 100%

37) Qual a massa para preparar uma solução de CaCl₂ 0,1 M – cloreto de Cálcio em 100 mL de solução a 99% de pureza.

38) Qual a massa que deve ser pesada para prepara uma solução de Al₂(SO₄)₃ 0,5 M em 250 mL de solução? Considerar 95% de pureza.

39) Determinar o volume necessário para preparar o H₃PO₄ – ácido fosfórico 0,25 M de densidade 1,36 g/mL em 100 mL de solução. Considerar 52,35% de pureza.

40) Qual a massa de K₄Fe(CN)₆ - ferrocianeto de potássio 0,01 M necessária para preparar uma solução 250 mL. Considerar pureza de 95%.

41) Qual a massa de K₂Cr₂O₄ - cromato de potássio 0,1 M necessária para preparar uma solução 100 mL? Considerar pureza de 99%.

42) Determine a massa necessária para preparação de 500 mL de solução CaC₂O₄ – oxalato de cálcio 0,5 M. Considerar 99% de pureza.

43) Quantos gramas de água são necessárias, a fim de se preparar uma solução, a 20% em peso, usando 80 g de soluto?

44) Uma solução contém 9 g de cloreto de sódio em 41 g de água. Qual o título em massa de soluto na solução? E título percentual do soluto?

45) Uma solução de um dado soluto foi preparada a partir de 160 g de água. Se a porcentagem é 20% de soluto.

Calcule a massa do soluto.

46) Tem-se um frasco de soro glicosado, a 2%. Para preparar 1000 g desse soro, quantos gramas de glicose devem ser dissolvidos em água?

47) Qual é a massa de água existente em uma solução aquosa contendo 50 g de iodeto de potássio em 20% desse sal?

48) Qual é a massa de cloreto de cálcio que deve ser dissolvida em 400 g de água para produzir uma solução em 30% em massa de soluto?

49) Quantos gramas de hidróxido de sódio e de água são necessários para preparar 400 g de solução de NaOH a 19,5% em massa de base?

50) Uma solução aquosa, 24% em peso de soluto de um determinado ácido contém em 3300 g de solução. Determine a massa da água.

51) Um detergente concentrado apresenta 40% em massa de matéria ativa. Calcule a quantidade de água necessária para se obter 250 g de solução de detergente.

52) Uma solução a 15% de cloreto de amônio possui 50 g de soluto. Qual a massa de água na solução?

53) Um aluno deseja preparar 25 g de uma solução aquosa contendo 8% em massa de cloreto de sódio. Qual a massa de água?

54) Para limpeza de lentes de contato, é comum a utilização de solução fisiológica de cloreto de sódio a 0,8%. Um frasco contendo 500 g de solução. Qual a massa de NaCl?

55) Um dentífrico é comercializado em tubos contendo 90 g de solução. Segundo o fabricante contém 0,95% de flúor. Qual a massa de flúor?

56) Para evitar a propagação de doenças como cólera, a água para beber é desinfetada pela adição de cloro em 20 g em 1000 g de solução. Qual a porcentagem do cloro?

57) A análise de um suco de fruta mostrou que 0,003 g de dióxido de enxofre (conservante) está contido em 50 g de suco alimentício (solução). Qual a porcentagem de dióxido de enxofre contido na solução?

58) Uma bisnaga de xilocaína a 3%, de massa total 250g, apresenta quantos gramas de solvente?

59) As massas de $H_2C_2O_4$ e H_2O que devem ser misturadas respectivamente para preparar 1000g de solução a 5% de $H_2C_2O_4$?

60) Uma solução encerra 15 g de carbonato de sódio em 135 g de água. Qual a porcentagem do soluto e o título do soluto na solução.

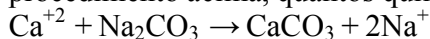
61) Qual é a massa de soluto existente em 200 g de solução a 40% em massa de soluto?

62) Quantos gramas de água são necessárias, a fim de se preparar uma solução, a 30% em peso, usando 80 g do soluto?

63) O monóxido de carbono (CO) é um gás incolor, inodoro, um pouco mais leve do que o ar e muito venenoso. Ele é produzido durante a queima incompleta de moléculas orgânicas, e sua maior fonte emissora são os motores a combustão, gasolina, álcool e diesel, dos automóveis. O monóxido de carbono tem a propriedade de se combinar irreversivelmente com a hemoglobina (carboxihemoglobina, um composto estável, de longa duração) do sangue, inutilizando-a para o transporte de oxigênio. O oxigênio sanguíneo normalmente encontra-se ligado à hemoglobina, formando a oxihemoglobina, instável, de curta duração. Quando uma molécula de hemoglobina recebe uma molécula de monóxido de carbono forma-se a carboxihemoglobina, que diminui a capacidade do sangue de transportar oxigênio. Considere que numa dessas ocasiões a concentração do CO seja de 10ppm. Quantos m³ de CO há em 1.10³m³ de ar?

64) A química bioinorgânica pode ser tentativamente definida como a parte da química que estuda os elementos químicos dentro do contexto especial dos organismos vivos, sejam eles essenciais à vida, ou necessários em pequeníssima escala. Os elementos são ditos essenciais quando a sua falta no organismo vai causar algum tipo de disfunção, ou vai debilitar seriamente alguma função orgânica, e a adição desse elemento vai restaurar a saúde daquele organismo. Diversos íons metálicos, como o sódio, potássio, magnésio e cálcio, são necessários para o bom funcionamento de nosso organismo. Precisamos ingerir diariamente uma série desses íons metálicos. Considerando que um adulto de 80 kg ingeriu alimentos com 6 g de uma mistura desses íons, podemos afirmar que a concentração, em ppm, será:
a) 75 ppm. b) 70 ppm. c) 65 ppm. d) 60 ppm. e) 50 ppm.

65) Em uma estação para tratamento de água, muitas vezes, realiza-se a remoção de íons Ca⁺² dissolvidos, que são responsáveis pela pureza da água. Essa remoção pode ser conseguida pela adição de carbonato de sódio que irá provocar a precipitação do carbonato de cálcio. Se 100.000 litros de água contendo 98,1 ppm (partes por milhão) de íons Ca⁺² precisam ser tratados de acordo com o procedimento acima, quantos quilogramas de carbonato de sódio serão necessários?



- a) Aproximadamente 36 kg.
b) Aproximadamente 26 kg. c)
Aproximadamente 20 kg. d)
Aproximadamente 15 kg. e)
Aproximadamente 10 kg.

66) O monóxido de carbono, um gás poluente e tóxico, é liberado na queima incompleta de diferentes combustíveis. A Organização Mundial de Saúde (OMS), estabeleceu que o ar de boa qualidade pode conter até 4,5 ppm em volume de monóxido de carbono (CO). A porcentagem em volume de CO no ar vale:

- a) 4,5 x 10⁻³%. b) 4,5 x 10⁻⁴%. c) 4,5 x 10⁻⁵%. d) 5,4 x 10⁻³%. e) 5,4 x 10⁻⁴%.

67) O benzoato de sódio é um sal orgânico aromático mononuclear, de fórmula estrutural indicada ao lado, bastante utilizado na conservação de sucos de frutas, como o de acerola, e refrigerantes, como a coca-cola, sendo adicionado em uma concentração máxima de 0,1%. Qual o valor dessa concentração em partes

por milhão?

68) Os metais alcalinos apresentam uma elevada reatividade com a água. A reação do sódio com água é violenta, chegando mesmo a produzir faísca. Entretanto, o cátion sódio encontra-se dissolvido na água de consumo público. Sabe-se, porém, que o limite máximo permitido de íons sódio na água usada no abastecimento público é de $16 \cdot 10^{-3}\%$. Qual o valor dessa concentração em ppm?

69) Todos já ouviram a palavra "bactericida" pelo menos uma vez na vida, com certeza em algum comercial de produtos de limpeza. Mas acontece que as bactérias são seres muito mais resistentes do que imaginamos e, muitas vezes, pensamos que as estamos eliminando, mas é um grande engano. O cloro pode atuar como bactericida quando dissolvido em água, na concentração de 0,2 ppm. Qual a concentração em gramas por litro dessa solução?

70) A água potável não pode conter mais do que $5,0 \cdot 10^{-4}$ mg de mercúrio (Hg) por grama de água. Para evitar o inconveniente de usar números tão pequenos, o químico utiliza um recurso matemático, surgindo assim uma nova unidade de concentração ppm. A quantidade máxima permitida de mercúrio na água potável corresponde a:

a) 0,005 ppm b) 0,05 ppm c) 0,5 ppm d) 5ppm e) 50 ppm

71) Dizer que uma solução desinfetante "apresenta 1,5% de cloro ativo" é equivalente a dizer que "a concentração de cloro ativo nessa solução é":

a) $1,5 \cdot 10^6$ ppm b) 150 ppm c) 15000 ppm d) $1,5 \cdot 10^{-2}$ ppm e) 1,5ppm

72) A água potável pode conter uma quantidade máxima de 10 mg de íons Ba^{2+} por litro. Sabendo que 1,0 L de água potável pesa 1,0 kg, essa concentração de bário corresponde a:

a) 0,01 ppm b) 10 ppm c) 0,1 ppm d) 100 ppm e) 1,0 ppm

73) Baseando-se ainda na questão anterior, determine a porcentagem máxima em massa de bário admitida na água potável:

a) $1,0 \cdot 10^{-5}\%$ b) $1,0 \cdot 10^{-4}\%$ c) $1,0 \cdot 10^{-3}\%$ c) $1,0 \cdot 10^{-2}\%$ e) 1,0%

74) 1,0 mL de solução 1,0 N de ácido clorídrico equivale a 20 gotas. Qual o número de equivalente-grama de HCl presentes em uma gota dessa solução?

75) De acordo com o dados da CETESB, o rio Tietê, ao passar pela Grande São Paulo, recebe dejetos industriais que contêm poluentes, entre eles íons Pb^{+2} e Hg^{+} . Supondo-se que a análise dessa águas mostrasse uma concentração 0,01N para cada íons, quais as massas de Pb^{2+} e Hg^{+} por 0,5 litro respectivamente?

76) Qual a massa de permanganato de potássio – KMnO_4 está presente em 500 mL de solução decinormal destinada a oxidações em meio ácido? $\text{KMnO}_4 \text{ -----} \rightarrow \text{Mn}^{2+}$

77) A solução antisséptica chamada água boricada contém 20 g de H_3BO_3 . qual o valor dessa concentração normal, expressa em eq-g/L?

78) Calcule a concentração normal de sulfato de zinco – ZnSO_4 que seria possível obter quando 3,25 g do sal forem dissolvidos em 100 mL de água.

79) Um laboratorista precisa preparar uma solução 0,2 N de hidróxido de sódio – NaOH e para isso, conta com uma amostra de 5 g dessa substância. Qual o volume máximo de solução que poderá ser preparado?

80) Precisamos preparar 500 mL de uma solução 0,3 N em $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$. Qual a massa necessária para pesagem?

81) Qual o volume de uma solução 0,0001N de cloreto de cálcio – CaCl_2 , que contém 2 g do sal?

82) Calcule o volume de solução no qual encontram-se dissolvidos 8,44 g de Na_2SO_4 , sabendo que a mesma é 0,1N.

83) Para efetuar o tratamento de limpeza de uma piscina de 10 000L, o operador de manutenção despejou uma solução de 1 N de sulfato de alumínio – $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$. Qual a massa despejada?

84) Num balão volumétrico de 250 mL adicionou-se 2 g de sulfato de amônio – $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, calcule a concentração normal obtida.

85) Um ácido sulfúrico comercial apresenta 95% em peso de H_2SO_4 . sua densidade é igual a 1,857 g/mL. Qual a molaridade desse produto comercial?

86) O ácido nítrico – HNO_3 concentrado encontrado no comércio geralmente é concentração 15,5 molar e densidade 1,409 g/mL. Qual o título?

87) Um frasco traz em seu rótulo ácido perclórico, HClO_4 ; densidade 1,69 g/mL; pureza 72% em massa. Qual sua concentração comum?

88) Qual a concentração molar de uma solução de etanol, $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ de concentração a 4,6 g/L?

89) Uma dada solução aquosa de ácido sulfúrico contém 25% em massa de H_2SO_4 . sendo a densidade da solução de 1,15 g/mL. Qual a sua concentração comum?

90) As baterias dos automóveis são cheias com solução aquosa de ácido sulfúrico - H_2SO_4 . Sabendo que essa solução contém 38% de ácido sulfúrico em massa e a densidade é igual a 1,29 g/mL, calcule a concentração molar do ácido.

91) Um béquer contém 10 mL de solução aquosa 0,10 N de sulfato de cobre II (CuSO_4). Deixado em ambiente ventilado, após alguns dias restam no béquer apenas cristais do sal $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Que quantidade, de massa, se formou desse sal?

92) O permanganato de potássio - KMnO_4 pode ser utilizado como germicida no tratamento de queimaduras. É um sólido brilhante usado, habitualmente, como reagente comum nos laboratório. Considere a dissolução em meio ácido de 0,395 g deste sal em água suficiente para produzir 250 mL de solução. Qual a molaridade e normalidade?

93) Calcule a massa de hidróxido de magnésio - $\text{Mg}(\text{OH})_2$ necessária para preparar meio litro de solução 0,2 N.

94) O cloro que se adiciona à água é, na realidade, hipoclorito de sódio - NaClO . Qual a massa de hipoclorito de sódio, que devemos adicionar para formar a água de uma piscina de 5000 litros de mistura, de forma que se tenha uma concentração de 0,001 N?

95) A concentração de cloreto de sódio - NaCl na água do mar é, em média, de 2,95 g/L. Assim sendo, a concentração molar desse sal na água do mar é de aproximadamente?

96) Uma solução de NaOH apresenta título (T) igual a 0,4. Qual a sua concentração em mol/L?

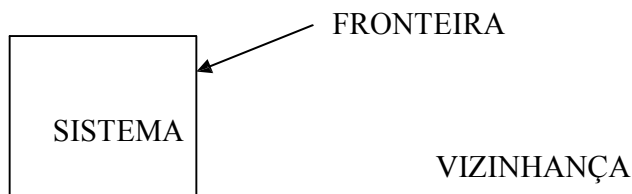
97) Uma solução de ácido sulfúrico - H_2SO_4 tem densidade 1,6 g/mL e é 88% em massa em H_2SO_4 . Qual a concentração em mol/L?

99) Qual a normalidade de uma solução de hidróxido de bário - $\text{Ba}(\text{OH})_2$ de 34,2% em massa, cuja densidade é igual a 1,25 g/cm³.

100) Determine a molaridade e normalidade de uma solução de NH_4OH - hidróxido de amônio de 30%, cuja densidade é de 0,9 g/mL.

TERMOQUÍMICA

01) Sistema, fronteira e vizinhança



Sistema: é o meio em estudo.

Fronteira: é o limite de separação entre o sistema e a vizinhança.

Vizinhança: é o meio externo ao sistema.

Se imaginarmos como exemplo um tubo de ensaio contendo água e fechado com uma rolha, a água pode ser considerada como sendo o sistema, as paredes do tubo como sendo a fronteira e o ar ambiente em torno do tubo como sendo a vizinhança.

02) Transformações Exotérmicas

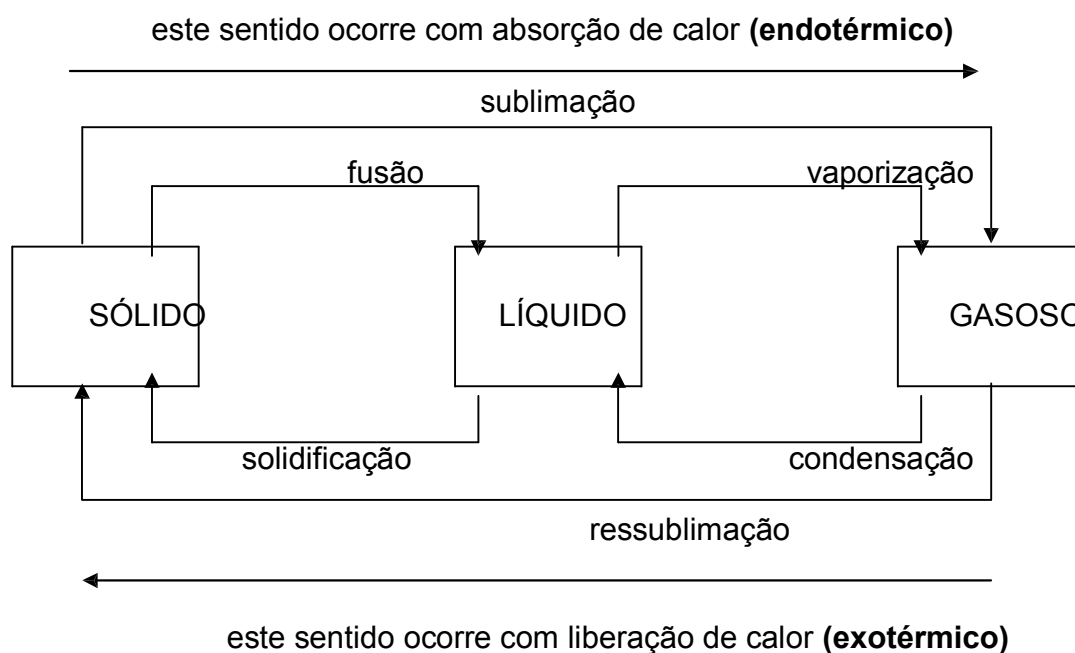
São as transformações químicas ou físicas que ocorrem com liberação de calor do sistema para a vizinhança (ou meio ambiente). Neste tipo de transformação a energia do sistema antes da transformação é maior do que após a transformação.

Como exemplos temos reações químicas de queima (ou combustão) e dissolução de NaOH em água (temperatura do sistema aumenta), que ocorrem com liberação de calor para o ambiente ou simplesmente uma transformação física de condensação ou solidificação da água.

03) Transformações Endotérmicas

São as transformações químicas ou físicas que ocorrem com absorção de calor da vizinhança (ou meio ambiente) para o sistema. Neste tipo de transformação a energia do sistema antes da transformação é menor do que após a transformação.

Como exemplos temos a dissolução de NH_4Cl em água (temperatura do sistema diminui), que ocorre com absorção de calor do ambiente, ou apenas uma transformação física de fusão ou vaporização da água.



04) Entalpia (H)

Em um sistema químico, ainda que seja um simples copo com água de torneira, apresenta vários tipos de energia: a energia cinética, associada a todos os movimentos de átomos e moléculas, a energia potencial, associada à atração e repulsão entre partículas, entre outros tipos de energia, como a entropia, energia interna e energia livre, estes últimos em estudos de Termodinâmica.

A todo esse conjunto de energias, ou seja, a medida da energia global de um sistema, à pressão constante, atribuímos o nome de ENTALPIA (H), que do grego *enthálpo* significa “aquecer”.

O valor absoluto da entalpia de um corpo ou sistema não pode ser medido experimentalmente. Na prática o que se mede é a variação da entalpia (ΔH), que se manifesta na forma de ganho ou perda de calor. Essa medição é feita por aparelhos chamados CALORÍMETROS, construídos com grande eficácia de isolamento térmico, para não haver perdas para o ambiente durante a medição.

As reações químicas são exotérmicas ou endotérmicas, isto é, ocorrem com perda ou ganho de calor. Portanto o ΔH da reação depende apenas das entalpias dos reagentes e dos produtos.

$$\Delta H = H_f - H_i \quad \text{ou}$$

$$\Delta H = H_{\text{prod}} - H_{\text{reag}}$$

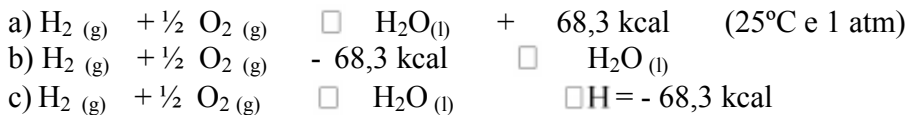
Essa variação de entalpia (ΔH) é também chamada de calor de reação.

5) Equação termoquímica e gráficos de entalpia

As reações químicas feitas em calorímetros e os dados experimentais obtidos nessas reações são representados pelas equações termoquímicas, a qual deve possuir os seguintes dados:

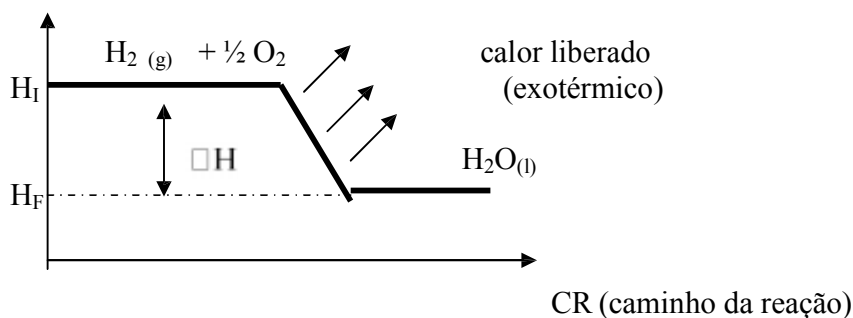
- Os coeficientes estequiométricos de reagentes e produtos.
- O estado físico de todos os participantes.
- A forma alotrópica, quando for o caso.
- A temperatura e pressão em que a reação é feita.
- O ΔH da reação.

Exemplo da formação da água líquida – $H_2O_{(l)}$:

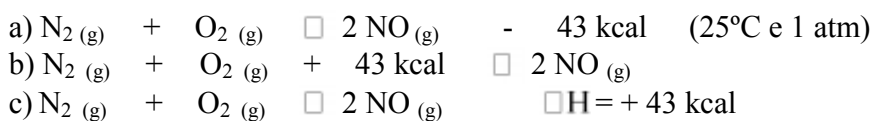


Reação: exotérmica ($\Delta H < 0$), ou seja, liberou calor. Graficamente

H (entalpia)

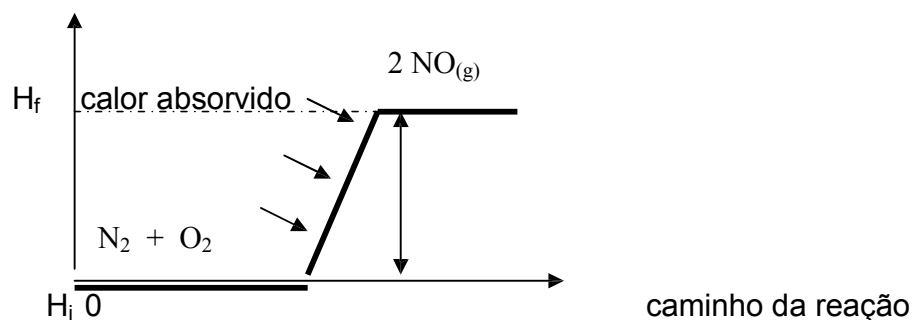


Exemplo da formação do monóxido de nitrogênio – $NO_{(g)}$:



Reação: endotérmica ($\Delta H > 0$), ou seja, absorveu calor.

Graficamente:



06) Fatores que influenciam o valor de ΔH

a) Quantidade de matéria de reagentes e produtos

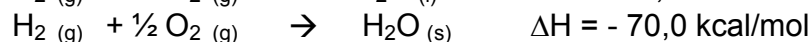
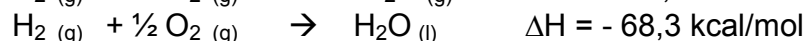
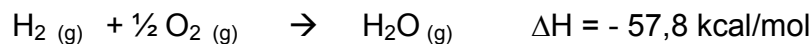
A quantidade de calor envolvida numa reação química é proporcional à quantidade de reagentes e produtos que participam da reação.

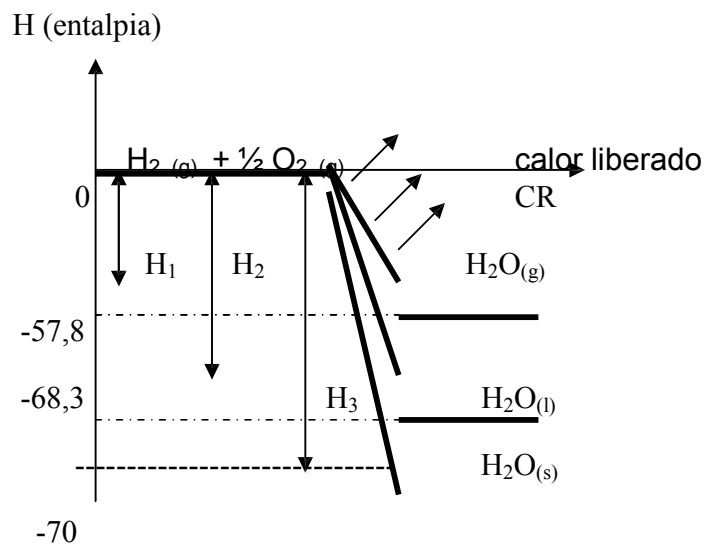


b) O estado físico de reagentes e produtos

A energia das substâncias aumenta progressivamente à medida que elas passam da fase sólida para a fase líquida e gasosa.

Energia na fase sólida **Energia na fase líquida** **Energia na fase gasosa**





c) Forma alotrópica de reagentes e produtos (se houver alotropia)

Alotropia é o fenômeno em que um mesmo elemento químico forma substâncias simples diferentes.

Entre as formas alotrópicas de um mesmo elemento, há aquela mais estável, e portanto, menos energética e a menos estável e portanto, a mais energética.

Em geral, quanto maior a estabilidade, menor a energia e vice-versa.

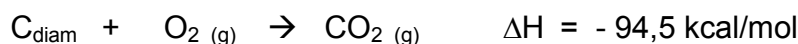
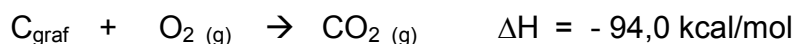
Tabela de Alótropos

Elemento	Alótropos
Carbono	Grafite (C_{graf}) Diamante (C_{diam})
Oxigênio	Gás oxigênio (O_2)

	Gás ozônio (O_3)
Enxofre	Rômbico (S_r) Monoclínico (S_m)

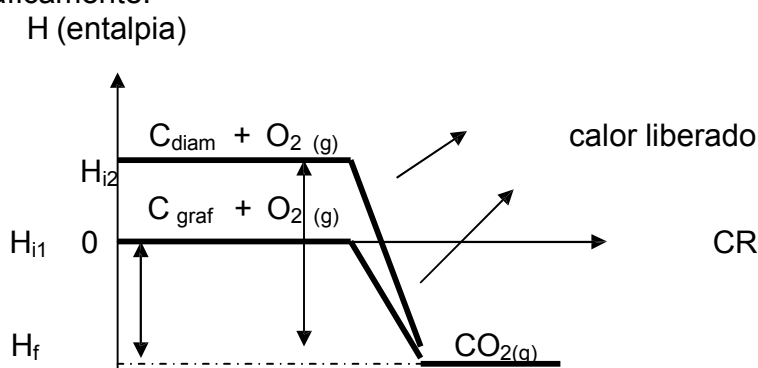
Fósforo	Vermelho (P _v) Branco (P _b)
---------	--

Exemplo:



Partindo-se de duas formas alotrópicas diferentes do elemento carbono (C_{graf} e C_{diam}), para obtenção do CO₂ (g), a quantidade de energia liberada é diferente. A obtenção de CO₂ (g) a partir de C_{graf} libera menor quantidade de calor (94,0 kcal), pois esta forma alotrópica do carbono é menos energética (mais estável).

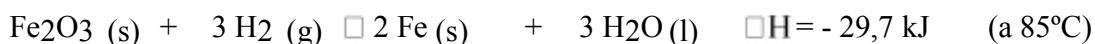
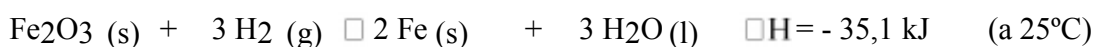
Graficamente:



d) A temperatura de ocorrência da reação

O valor de ΔH varia bastante com a temperatura em que foi feita a reação.

Exemplo:



e) A pressão de ocorrência da reação

O valor de ΔH em uma reação envolvendo substâncias sólidas e líquidas praticamente não varia com a mudança de pressão.

Mas, para reações que envolvem substâncias gasosas o valor de ΔH começa a variar de modo significativo para pressões acima de 1000 atm. Como normalmente as reações são padronizadas

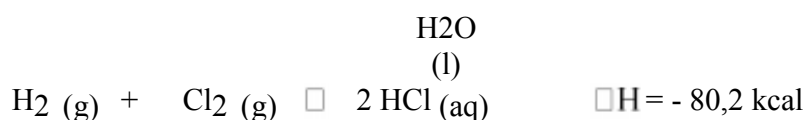
sob pressão normal (1 atm), não levaremos em conta a variação de ΔH com a pressão.

f) O meio de ocorrência da reação (presença ou não de solvente)

Quando dissolvemos uma substância em um solvente qualquer, ocorre liberação (exotérmico) ou absorção (endotérmico) de energia na forma de calor.

Assim, se fizermos uma reação na ausência de um solvente, o valor de ΔH será diferente daquele obtido quando fazemos a mesma reação na presença de um solvente.

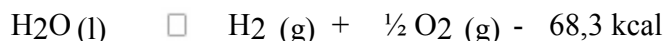
Exemplo:



A diferença $80,2 - 44,2 = 36,0$ kcal é igual à energia liberada na dissolução de 2 mol de HCl em água (cada mol de HCl dissolvido em água libera 18,0 kcal).

EXERCÍCIOS

01) Dada a reação:



- A reação é exotérmica ou endotérmica? Justifique.
- Qual o valor da variação de entalpia (ΔH)?
- Represente esse processo num gráfico de entalpia X caminho da reação.
- Represente num gráfico a reação inversa e indique se ela é exo ou endotérmica.

02) A queima da gasolina produz cerca de 11,6 kcal/g e a queima do óleo diesel produz cerca de 10,9 kcal/g. Qual é a massa de óleo diesel que produz a mesma quantidade de energia que a liberada pela queima de 1,5 kg de gasolina?

03) Queimando-se 20 g de um carvão, obteve-se um desprendimento de $1,4 \cdot 10^5$ cal. Qual o teor em carbono nesse carvão, supondo-se que as impurezas são incombustíveis? Dado calor de combustão do carbono = $9,6 \cdot 10^4$ cal/mol.

04) Tanto gás natural (CH_4) como óleo diesel ($\text{C}_{14}\text{H}_{30}$) são utilizados como combustíveis em transportes urbanos. A combustão completa do gás natural e do óleo diesel liberam, respectivamente, 900 kJ/mol e 9000 kJ/mol. A queima desses combustíveis contribui para o efeito estufa. Para a queima de 2 kg de cada um desses combustíveis, quantas vezes a contribuição do diesel é maior que a do gás natural?

05) A oxidação de açúcares no corpo humano produz ao redor de 4 kcal por grama de açúcar oxidado (queimado). Quantos kcal são produzidos na oxidação de um décimo de mol de glicose?

06) Qual o calor de combustão molar do carbono grafite, em kcal e kJ, sabendo-se que a combustão de 0,5 g do mesmo o calor liberado é 3,92 kcal?

07) Com relação aos combustíveis metanol e etanol:

- Calcule as massas de CO_2 formadas na queima completa de 120 g de cada um dos álcoois.
- Para a massa queimada no item a, em qual haverá liberação de maior quantidade de calor? Justifique com cálculos.

Dados: calores de combustão do metanol = 640 kJ/mol e do etanol = 1240 kJ/mol.

08) O fósforo P_4 , exposto ao ar, queima espontaneamente e forma P_4O_{10} . O valor de ΔH para essa reação é de -712 kcal/mol de P_4 . Qual é, em kcal, a quantidade de calor produzida quando 5,35 g de fósforo são queimados?

09) Que volume de etanol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$) produz, por combustão completa, a mesma quantidade de energia que a produzida na queima total de 1 L de gasolina, supostamente constituída de octano (C_8H_{18})? Dados referidos a 25°C : calor de combustão do etanol = 330 kcal/mol, do octano = 1320 kcal/mol, densidade do etanol = 0,78 g/mL, do octano = 0,80 g/mL.

10) Utilize os valores da tabela abaixo para responder à questão:

Combustível	Poder Calorífico	
	kJ/kg	kcal/kg
Gasolina 20% álco	40546	9700
Álcool Combustível	27200	6507

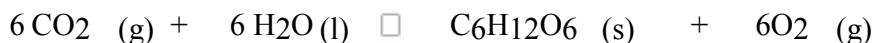
Dados: densidade da gasolina = 0,743 kg/L e densidade do álcool = 0,79 kg/L.

11) Em um tanque de um carro com 60 L de capacidade quantos litros aproximadamente de álcool devem ser queimados para liberar a mesma quantidade de calor que 60 L de gasolina ?

- a) 60 L b) 89 L c) 66 L d) 84 L e) 75 L f) 80 L

12) Uma vela é feita de um material ao qual se atribui a fórmula $\text{C}_{20}\text{H}_{42}$ (s). Qual o calor e a massa de CO_2 (g) liberados na combustão de 10 g dessa vela à pressão constante? Dado $\Delta H = -13300$ KJ/mol.

13) (PUC/Campinas-SP) De forma simplificada, a reação da fotossíntese, na presença de luz e clorofila ficaria:



Dadas as entalpias de formação do CO_2 (- 94 kcal/ mol), da H_2O (- 58 kcal/ mol), da glicose (- 242 kcal/ mol), pode-se concluir que o processo é:

- a) endotérmico e a energia envolvida, 1.152 kcal/ mol de glicose. b) endotérmico e a energia envolvida, 670 kcal/ mol glicose.
c) exotérmico e a energia envolvida, 1.152 kcal/ mol glicose. d) exotérmico e a energia envolvida, 670 kcal/ mol glicose.

Tipos de Entalpia (ou calor de reação)

As variações de entalpia que ocorrem nas reações termoquímicas são classificadas de acordo com o tipo de reação química correspondente:

- a) ΔH de formação
b) ΔH de decomposição c) ΔH de combustão
d) ΔH de dissolução
e) ΔH de neutralização

1) Entalpia ou calor de formação (ΔH_f°)

Calor de formação de um composto, ou entalpia padrão (H°) é a quantidade de calor liberada ou absorvida durante a síntese (ou formação) de 1 mol desse composto a partir de substâncias simples no estado padrão.

Estado padrão é o estado mais estável de uma substância, a 25°C e 1 atm. O estado padrão também refere-se à forma alotrópica mais estável.

Por convenção, a entalpia das substâncias simples, no estado padrão é nula.

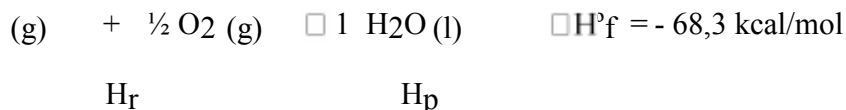
$$H^\circ_{\text{substâncias simples}} = 0$$

Assim, por exemplo, temos **entalpia nula para Cgraf, S8 rômb, O2 (g), I2 (s), H2 (g), F2 (g), Cl2 (g), N2 (g), Al (s), Fe (s) P(v)**, que são os estados físicos e as formas alotrópicas mais estáveis dessas substâncias, a 25°C e 1 atm.

O calor de formação de uma substância composta é a sua própria entalpia padrão.

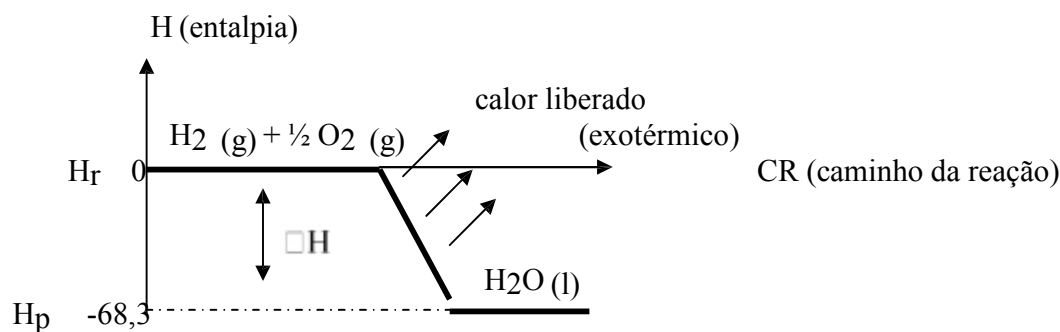
Exemplos:

a) Entalpia ou calor de formação da água líquida (a 25° e 1 atm): H₂



Como $H^{\circ}_{\text{H}_2} = 0$ e $H^{\circ}_{\text{O}_2} = 0$ temos que $H_r = 0$. Assim a variação de entalpia $\Delta H = H_p - H_r$ (ou $\Delta H = H_f - H_i$) é a própria entalpia do produto ou H_p (ou H_f).

Graficamente:



b) Entalpia ou calor de formação do monóxido de nitrogênio gasoso (a 25°C e 1 atm)



Como $H^{\circ}_{\text{N}_2} = 0$ e $H^{\circ}_{\text{O}_2} = 0$ temos que $H_r = 0$. Assim a variação de entalpia $\Delta H = H_p - H_r$ (ou $\Delta H = H_f - H_i$) é a própria entalpia do produto ou H_p (ou H_f).

Graficamente:

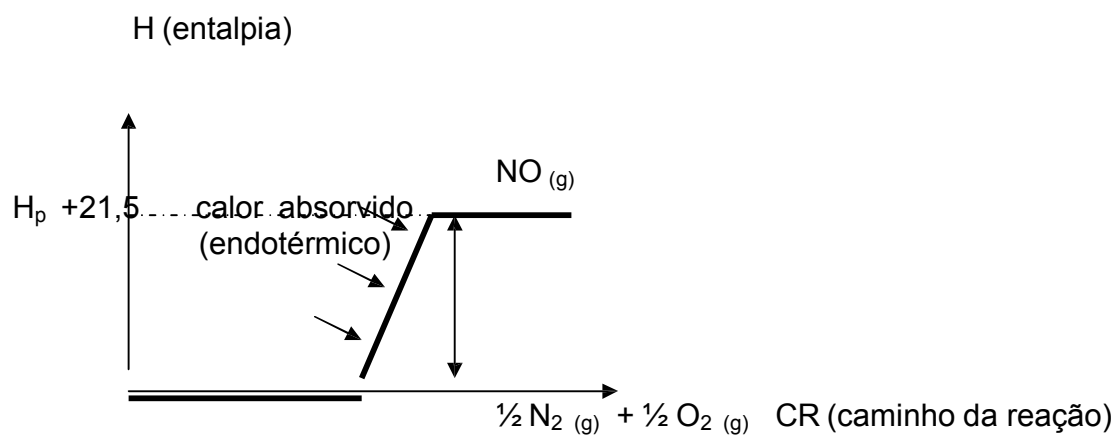


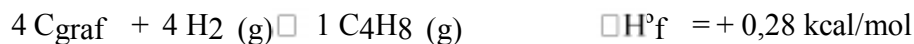
Tabela de alguns calores de formação (em kcal/mol)

Substância	ΔH°_f	Substância	ΔH°_f
CH ₄ (g)	-17,9	Al ₂ O ₃ (s)	-400,5
Fe ₂ O ₃ (s)	-196,5	Br ₂ (g)	-7,4
HCl (g)	-22,0	C ₂ H ₆ (g)	-20,2
CH ₃ Cl (g)	-19,6	CH ₃ OH (l)	-57,0
CO ₂ (g)	-94,1	C ₃ H ₈ (g)	-24,8
HF (g)	-64,2	CS ₂ (l)	+21,4
SO ₂ (g)	-70,9	CCl ₄ (l)	-32,1
CO (g)	-26,4	C ₂ H ₄ O (g)	-39,8
NO ₂ (g)	+8,0	CaSO ₄ (s)	-342,4
O ₃ (g)	+34,0	H ₂ SO ₄ (l)	-194,5
PCl ₅ (g)	-95,4	NaCl (s)	-98,6
C ₂ H ₆ O (l)	-66,3	NaOH (s)	-102,0
H ₂ O ₂ (g)	-32,5	Na ₂ O ₂ (s)	-120,6
C ₃ H ₆ (g)	+4,9	PbSO ₄ (s)	-219,0
C ₂ H ₄ (g)	+12,5	NH ₃ (g)	-11,0
C ₆ H ₆ (l)	+11,7	MgCl ₂ (s)	-153,4

EXERCÍCIOS

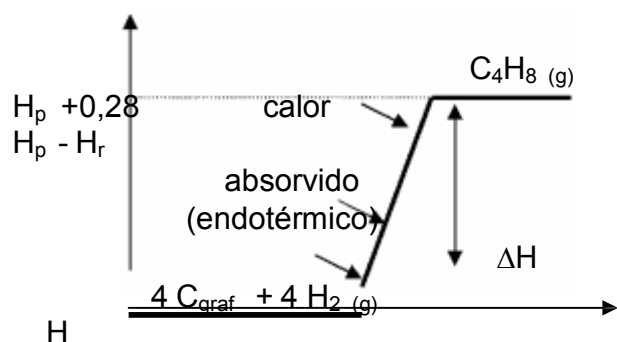
01) Para cada uma das entalpias de formação da tabela acima montar a equação termoquímica de formação e representar graficamente.

Exemplo: para a formação da substância 1-buteno gasoso ou C₄H₈ (g), cujo $\Delta H^{\circ}_f = +0,28$ kcal/mol



Graficamente:

H (entalpia)



$$\Delta H = H_f - H_i \quad \text{ou} \quad \Delta H =$$

$$\Delta H = +0,28 - 0$$

$$\Delta H = +0,28 \text{ kcal/mol}$$

CR (caminho da reação)

2) Entalpia ou calor de decomposição

Calor de decomposição de um composto é a quantidade de calor liberada ou absorvida na decomposição de 1 mol desse composto, no estado padrão.

EXERCÍCIOS

01) Calcular a entalpia de decomposição do CaCO_3 (s), na reação abaixo e representar graficamente.



Dados: $\Delta H_f^\circ = \text{CaO (s)} = - 635,5 \text{ kJ/mol}$

$\Delta H_f^\circ = \text{CO}_2 \text{ (g)} = - 394 \text{ kJ/mol}$

$\text{CaCO}_3 \text{ (s)} = ?$

02) Calcular a variação de entalpia para a reação:



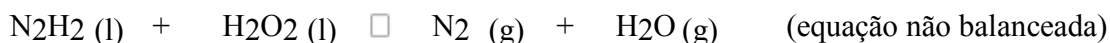
Dados: $\Delta H_f^\circ = \text{Ca(OH)}_2 \text{ (s)} = - 986,1 \text{ kJ/mol}$

$\Delta H_f^\circ = \text{CO}_2 \text{ (g)} = - 393,5 \text{ kJ/mol}$

$\Delta H_f^\circ = \text{CaCO}_3 \text{ (s)} = -1207 \text{ kJ/mol}$

$\Delta H_f^\circ = \text{H}_2\text{O (g)} = - 241,8 \text{ kJ/mol}$

03) Um dos sistemas propelentes usados em foguetes é uma mistura de hidrazina (N_2H_4), como combustível e peróxido de hidrogênio (H_2O_2) como oxidante. Esses reagentes são chamados hipergólicos, isto é, eles iniciam a reação pelo simples contato. A reação que ocorre é:



Calcule o ΔH da reação a partir das entalpias de formação das substâncias no estado padrão:

$\Delta H_f^\circ \text{N}_2\text{H}_4 \text{ (l)} = +12 \text{ kcal/mol}$

$\Delta H_f^\circ \text{H}_2\text{O}_2 \text{ (l)} = - 46 \text{ kcal/mol}$

$\Delta H_f^\circ \text{H}_2\text{O (g)} = - 57,8 \text{ kcal/mol}$

04) Sejam os dados a seguir:

I- Entalpia de formação da $\text{H}_2\text{O(l)} = -68 \text{ kcal/mol}$

II- Entalpia de formação do $\text{CO}_2\text{(g)} = -94 \text{ kcal/mol}$

III- Entalpia de combustão do $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH(l)} = -327 \text{ kcal/mol}$

A entalpia de formação do etanol será:

a) 15,5 kcal/mol

b) 3,5 kcal/mol

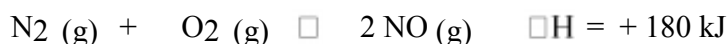
c) -28 kcal/mol d) -45 kcal/mol e) -65 kcal/mol

3) Entalpia ou calor de combustão (ΔH°_c)

Calor de combustão ou entalpia de combustão é a quantidade de calor liberada pela combustão de 1 mol de um composto (combustível) a partir de substâncias no estado padrão.

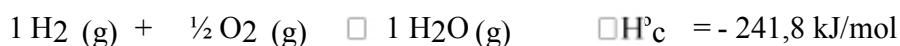
Combustão é a reação química de uma substância (combustível) com oxigênio (comburente), e ocorre com liberação de energia na forma de calor. Portanto uma reação de combustão é sempre exotérmica e seu ΔH é sempre menor que zero ($\Delta H < 0$).

Porém, vale comentar que nem toda reação com gás oxigênio é exotérmica. Durante as tempestades na atmosfera, a passagem dos raios provoca a reação entre os gases N_2 e O_2 e este processo é endotérmico (absorve energia):

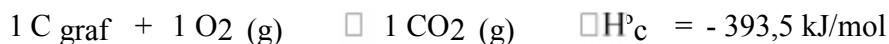


Exemplos:

a) Combustão de 1 mol de H_2 (g)



b) Combustão de 1 mol de C graf



c) Combustão de 1 mol de gasolina (l)

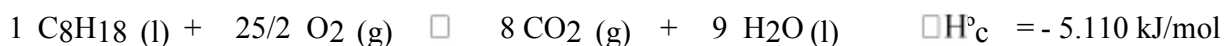


Tabela com alguns calores de combustão (em kcal/mol)

Substância	ΔH°_c
C_2H_6O (l)	-326,7
CH_4 (g)	-212,8
CH_3OH (g)	-182,6
C_{gra}	-94,07
H_2	-68,3
C_2H_6 (g)	-372,8
C_2H_4 (g)	-337,2
C_6H_6 (l)	-781,0
C_4H_{10} (g)	-688,0
$C_6H_{12}O_6$ (s)	-673,0
$C_{12}H_{22}O_{11}$ (s)	-1348,9
C_3H_8 (g)	-530,6
C_2H_2	-310,6
CO (g)	-67,6

EXERCÍCIOS

- 01) De acordo com a tabela de entalpia de combustão, montar a equação termoquímica para todas as substâncias.
- 02) Calcular o calor liberado na combustão de 920 g de álcool etílico a partir de substâncias no estado padrão. Utilizar valores da tabela de entalpia de formação. Representar graficamente.
- 03) Calcular o calor liberado na combustão de 156 g de acetileno a partir de substâncias no estado padrão. Utilizar valores da tabela de entalpia de formação. Representar graficamente.
- 04) Considere a combustão de 2 g de metano. Sabendo que o calor de combustão do metano é 803,7 kJ/mol, qual a massa de água e de gás carbônico e a energia liberada nessa combustão? Representar graficamente.
- 05) Calcular o calor liberado na combustão de 290 g de butano a partir de substâncias no estado padrão. Utilizar valores da tabela de entalpia de formação. Representar graficamente.
- 06) O que libera maior quantidade de energia quando queimado: 8 g de benzeno ou 20 g de álcool etílico?
- 07) A partir de ΔH°_f das substâncias envolvidas, calcular o ΔH°_c para a combustão de 1 mol de:
- metanol líquido
 - ácido etanóico líquido
 - gás propano

Energia de ligação

É a medida da energia média, necessária ser absorvida para romper 1 mol de ligações covalente no estado gasoso (simples, dupla ou tripla) entre 2 átomos, de modo a obter esses átomos isolados na fase gasosa.

Ao se romper uma ligação entre átomos, há absorção de energia para isso. Quanto mais estável é a ligação, maior a quantidade de energia envolvida para esse rompimento. O calor de ligação ou energia de ligação é numericamente igual à quantidade de calor liberado na formação de 1 mol dessas mesmas ligações ($6,02 \cdot 10^{23}$ ligações).

Assim, por exemplo, para romper 1 mol de ligações H – H do gás hidrogênio, é necessário absorver 104 kcal ($\Delta H > 0$).

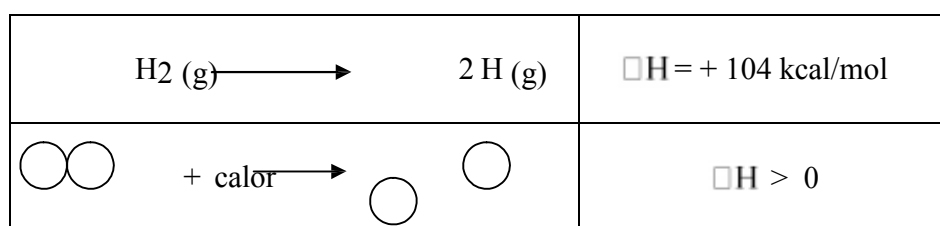


Tabela com algumas energias de ligação (em kcal/mol)

Ligação	Energia	Ligação	Energia	Ligação	Energia	Ligação	Energia
H – H	104,2	C – F	103,8	C = O (carbonil)	178,0	N – F	65,0
H – F	134,6	C – Cl	78,2	C = O (CO ₂)	192,1	N – Cl	46,0
H – Cl	103,2	C – Br	67,1	H – O	110,8	F – F	36,6
H – Br	87,5	C – I	57,7	O – O	33,2	Cl – Cl	58,0
H – I	71,4	C – C	82,9	O = O	119,1	Br – Br	46,1
C – H	98,8	C = C	146,8	N ≡ N	225,8	I – I	36,1
C – O	84,5	C ≡ C	199,2	N – H	93,4		

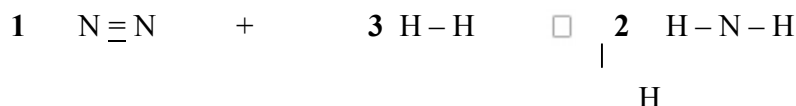
Cálculos de ΔH a partir das energias de ligações:

Exemplo: Calcular o ΔH para a reação $\text{N}_2 (\text{g}) + \text{H}_2 (\text{g}) \longrightarrow \text{NH}_3 (\text{g})$ $\Delta H = ?$

a) Primeiramente precisamos balancear a equação:



b) Agora precisamos saber a fórmula estrutural das substâncias:



c) Lembrando que todo processo de quebra (ou rompimento) das ligações é endotérmico (absorve energia) e todo processo de formação é exotérmico (libera). Assim, buscando os valores na tabela:

Para reagentes		□	Para produtos		
1 x (225,8)	+		3 x (104,2)	□	2 x (3 x 93,4)
-----			-----		-----
225,8			312,6		560,4
-----			-----		
Processo endotérmico = + 538,4 kcal			Processo exotérmico = - 560,4 kcal		

Portanto o $\square \text{H}$ da reação será:

$$\square \text{H} = + 538,4 - 560,4$$

$$\square \text{H} = - 22 \text{ kcal}$$

EXERCÍCIOS

01) A partir dos dados da tabela de energias de ligação, calcular o variação de entalpia para a combustão de 1 mol de metano (CH₄).

02) Calcular (via energia de ligação) o ΔH para a reação: $\text{C}_2\text{H}_2 + \text{H}_2 \quad \square \quad \text{C}_2\text{H}_6$

$$\text{C}=\text{C} \quad (199,2 \text{ kcal/mol})$$

$$\text{C}-\text{C} \quad (146,8 \text{ kcal/mol})$$

$$\text{C}-\text{H} \quad (82,9 \text{ kcal/mol})$$

$$\text{C}-\text{H} \quad (98,8 \text{ kcal/mol})$$

$$\text{H}-\text{H} \quad (104,2 \text{ kcal/mol})$$

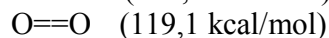
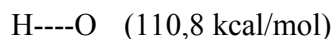
03) Calcular (via energia de ligação) o ΔH para a combustão de 1 mol de 1-buteno (C₄H₈)

$$\text{C}=\text{C} \quad (146,8 \text{ kcal/mol})$$

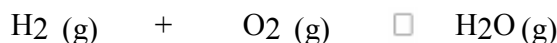
$$\text{C}-\text{C} \quad (82,9 \text{ kcal/mol})$$

$$\text{C}-\text{H} \quad (98,8 \text{ kcal/mol})$$

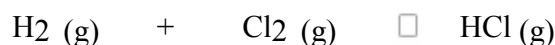
$$\text{C}=\text{O} \quad (192,1 \text{ kcal/mol})$$



04) Calcular (via energia de ligação) o ΔH para a reação:

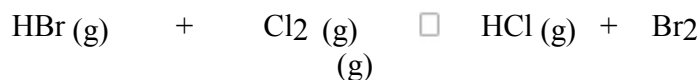


05) Calcular (via energia de ligação) o ΔH para a reação:



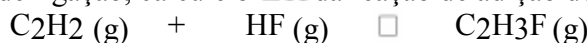
06) Calcular (via energia de ligação) o ΔH para a combustão de 2 mols de etanol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$).

07) Calcular o ΔH para a reação:

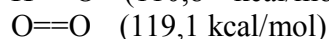
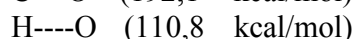
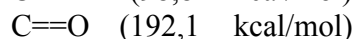
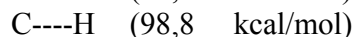
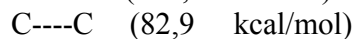


08) Qual ligação é mais estável: $\text{N}_2 (\text{g})$, $\text{H}_2 (\text{g})$ ou $\text{F}_2 (\text{g})$. Justifique e comente sua resposta.

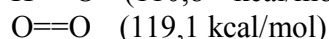
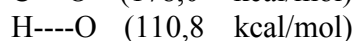
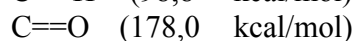
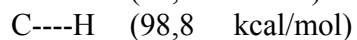
09) A partir das energias de ligação, calcule o ΔH da reação de adição de fluoreto de hidrogênio ao acetileno:



10) Calcular (via energia de ligação) o ΔH para a combustão de 1 mol de propeno (C_3H_6) $\text{C}=\text{C}$



11) Calcular (via energia de ligação) o ΔH para a combustão de 2 mols de ácido etanóico ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$). $\text{C} \text{---} \text{C}$



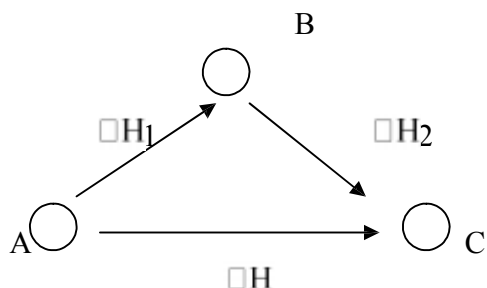
Lei de Hess

O cientista suíço Germain Hess efetuou inúmeras medidas de calores de reação, chegando à seguinte conclusão:

“O calor absorvido ou liberado numa transformação química é o mesmo, qualquer que seja o caminho percorrido pela transformação”

Em outras palavras, o calor absorvido ou liberado independe das fases do processo, somente importando o estado inicial das substâncias reagentes e o estado final dos produtos. Por isso, a Lei de Hess é também conhecida como lei dos estados inicial e final, ou lei da aditividade dos calores de reação.

Visualizando as aplicações da Lei de Hess como uma transformação cíclica:



Podemos dizer que

$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2$$

onde B é o estado intermediário

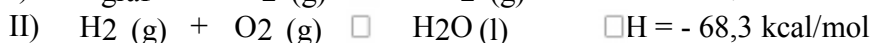
Aplicações da lei de Hess

Na prática, nem toda reação de formação ocorre. Um exemplo de uma reação quantitativamente muito difícil é a combustão do C (g) produzindo CO (g) (formação do CO (g)). Durante a reação, parte do CO (g) reage com o O₂ (g) e forma CO₂ (g), enquanto parte do carbono fica sem reagir.

Desse modo, o calor molar de formação do CO (g) é impossível de ser determinado experimentalmente. Assim como o ΔH°_f do CO (g) é impossível de ser determinado, muitos outros ΔH°_f também o são, e então teríamos uma tabela de ΔH°_f incompleta

Exemplo:

Dadas as equações de formação:

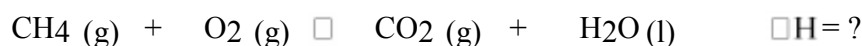




Calcular o $\square \text{H}$ para a combustão de 96 g de $\text{CH}_4 (\text{g})$.

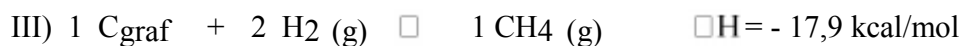
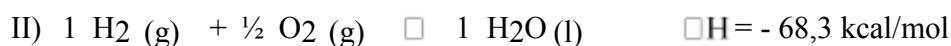
Resolução:

As equações I, II e III são as equações de trabalho e a proposta do exercício é queimar metano gasoso ($\text{CH}_4 (\text{g})$). A equação que expressa esta proposta é:

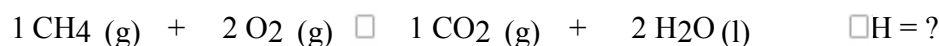


Ou seja, o $\square \text{H}$ que será calculado é a entalpia molar de combustão do $\text{CH}_4 (\text{g})$ e depois, por fim calcularemos para 96 g.

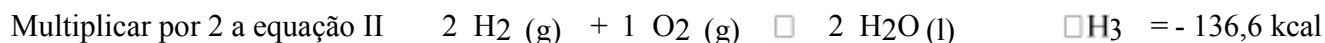
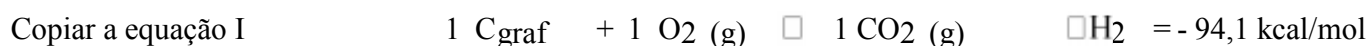
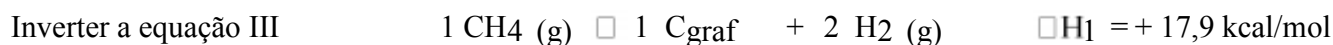
1º. passo: Balancear todas as equações disponíveis, as de trabalho e a proposta pelo exercício: I) 1



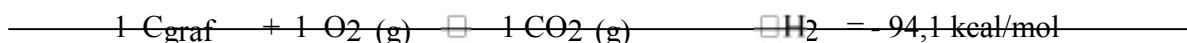
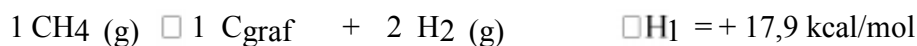
A proposta pelo exercício:

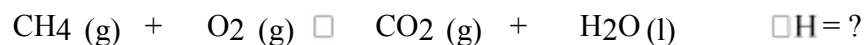
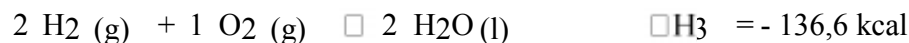


2º. passo: Multiplicar e/ou inverter as equações de trabalho, orientando-se por cada substância da equação proposta pelo exercício:



3º. Passo: Somar as três equações do 2º. Passo, cancelando substâncias iguais em quantidades iguais e em membros diferentes e reescrever a equação resultante:





Note que a equação obtida pelo cancelamento coincide com a proposta pelo exercício. Aplicando a lei de Hess

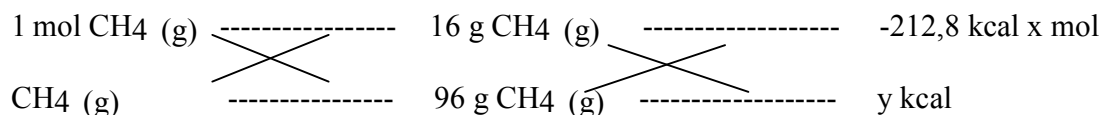
$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3$$

$$\Delta H = +17,9 + (-94,1) + (-136,6)$$

$$\Delta H = +17,9 - 94,1 - 136,6$$

$$\Delta H = -212,8 \text{ kcal/mol}$$

Calculando o ΔH para 96 g:



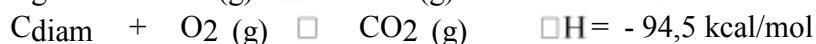
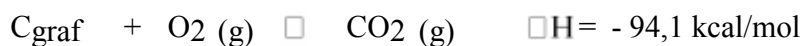
$$x = 6 \text{ mols}$$

$$y = -1276,8 \text{ kcal}$$

Assim a combustão de 96 g de CH₄ (g) libera 1276,8 kcal, obtidos por aplicação da lei de Hess.

EXERCÍCIOS

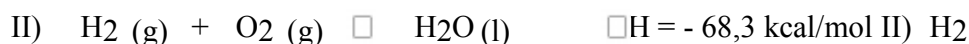
01) Dados os processos:

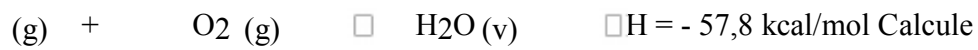


Calcule o ΔH para a reação:

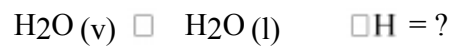


02) Dados os processos:





o valor de ΔH para o processo de condensação da água:



Cinética Química

A *cinética química* é o estudo das velocidades e mecanismos das reações químicas.

A *velocidade* de uma reação é a medida da rapidez com que se formam os produtos e se consomem os reagentes. O *mecanismo* de uma reação consiste na descrição detalhada da seqüência de etapas individuais que conduzem os reagentes aos produtos.

1. VELOCIDADE DE REAÇÃO QUÍMICA

A velocidade de reação mede quão rapidamente um reagente é consumido ou um produto é formado, durante uma reação, ou seja, é a mudança de concentração de um dos reagentes dividida pelo intervalo de tempo no qual a mudança ocorre.

A velocidade de uma reação é determinada pelos seguintes fatores:

- Propriedades dos reagentes;
- Concentrações dos reagentes;
- Temperatura;
- Concentrações de outras substâncias que não são reagentes (por ex. catalisadores);
- Áreas das superfícies em contato com os reagentes.

Dada a reação hipotética, homogênea (em fase única): $A + B \rightarrow C + D$, onde **A** e **B** são reagentes e, **C** e **D** produtos. A Tabela 1 mostra as $[A]$ em função do tempo. Com a ocorrência da reação, a $[A]$ decresce, como é mostrado na curva da Figura 1.

Tabela 1: Tempo e a concentração de A.

Tempo (min)	$[A]$ (mol/L)
0,00	10,0
2,00	6,69
4,00	4,48
6,00	3,00
8,00	2,00
10,0	1,34
12,0	0,90
14,0	0,60
16,0	0,40

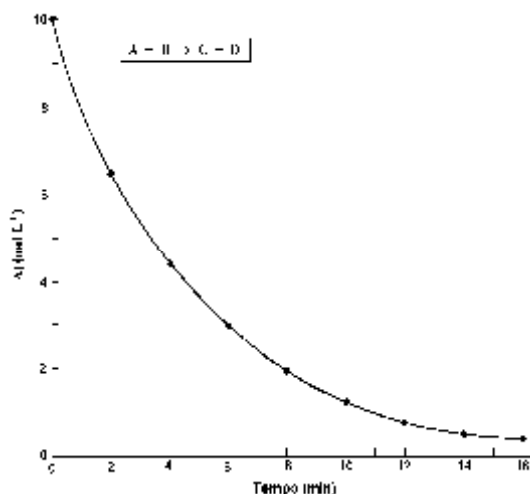


Figura 1: Variação da concentração com o tempo

A velocidade da reação pode ser expressa, por exemplo, em função da velocidade média da reação de desaparecimento da espécie A, que é representada pela mudança da concentração molar de um reagente A por $\Delta[A]$ num certo intervalo de tempo dado por Δt , ou:

$$\text{Velocidade média de desaparecimento de A} = - \frac{\Delta [A]}{\Delta t} = \frac{[A]_2 - [A]_1}{t_2 - t_1}$$

Onde os colchetes [] indicam a concentração molar da espécie que está representado no seu interior. Observa-se na expressão acima, que $\Delta[A]$ é negativo, devido os reagentes ser consumidos no decorrer da reação, no qual, a concentração molar de A decresce com o tempo.

A reta para o intervalo de $t = 0,0$ a $t = 16,0$ min é mostrada na Figura 2. Neste intervalo a velocidade é de $0,60 \text{ mol L}^{-1} \text{ min}^{-1}$. O valor numérico para a velocidade média de uma reação depende do intervalo de tempo considerado. Se, por exemplo, considerarmos o intervalo de $t = 4,0$ min a $t = 12,0$ min, a velocidade é de $0,45 \text{ mol L}^{-1} \text{ min}^{-1}$.

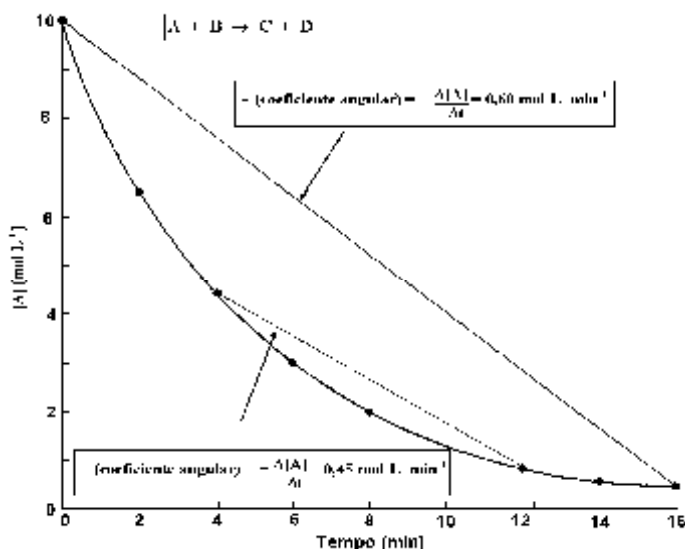
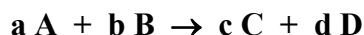


Figura 2: Velocidades médias

Velocidade de reação e a estequiometria

Também podemos determinar a **velocidade média única de uma reação** sem precisar especificar a espécie. A velocidade média única da reação seguinte



é qualquer uma das quatro quantidade igual seguintes:

$$\text{Velocidade média da reação} = -\frac{1}{a} \frac{\Delta[A]}{\Delta t} = -\frac{1}{b} \frac{\Delta[B]}{\Delta t} = \frac{1}{c} \frac{\Delta[C]}{\Delta t} = \frac{1}{d} \frac{\Delta[D]}{\Delta t}$$

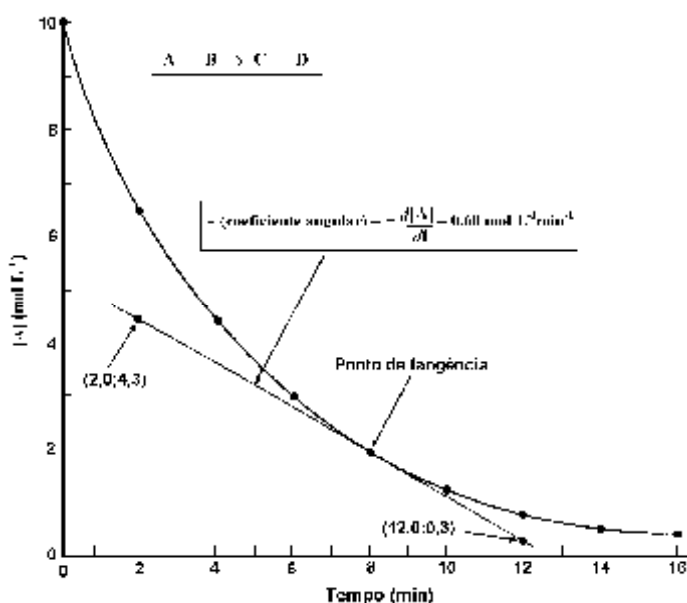
A divisão pelos coeficientes estequiométricos leva em conta as relações entre reagentes e produtos.

A maior parte das reações desacelera a medida que os reagentes são consumidos. Em outras palavras, a velocidade da reação muda à medida que a reação progride. Ela pode ainda mudar no intervalo de tempo em que a mudança de concentração está sendo medida. Portanto, muito mais útil que a determinação da velocidade média, é a medida da velocidade num determinado instante, a **velocidade instantânea**. A melhor aproximação para a velocidade em um instante único é obtida traçando uma tangente no gráfico de concentração versus tempo, por exemplo, a Figura 3 mostra a tangente traçada no ponto correspondente ao tempo de 8,0 min. A inclinação desta tangente é chamada de **velocidade instantânea** de uma reação.

A velocidade instantânea de uma reação é definida como:

$$\text{Velocidade de reação} = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{c} \frac{d[C]}{dt} = \frac{1}{d} \frac{d[D]}{dt}$$

onde os coeficientes diferenciais $d[\text{espécie}]/dt$ são as expressões matemáticas para a inclinação da tangente traçada em uma curva do tempo de interesse



2. A LEI DE VELOCIDADE E A ORDEM DE REAÇÃO

Vários fatores podem influenciar a velocidade de uma reação, e um deles é a concentração das espécies reagentes. A expressão algébrica que relaciona a concentração e a velocidade é denominada de **lei de velocidade** da reação (ou equação de velocidade da reação).

A velocidade de uma reação geralmente depende, de algum modo, da concentração de um ou mais reagentes, mas também das concentrações dos produtos, ou mesmos de substâncias que não aparecem na equação da reação global. Considere, por exemplo, a seguinte reação hipotética e homogênea:



A lei de velocidade é dada por $V = k [A]^m [B]^n [C]^x$

onde **m**, **n** e **x** são os expoentes determinados experimentalmente e **k** a constante de proporcionalidade.

Suponhamos que uma série de experimentos mostrou que, dobrando a concentração de A ($[A]$), a velocidade medida da reação dobra, e triplicando a $[A]$, triplica-se a velocidade, mantendo-se todas as outras concentrações e condições constantes. Matematicamente, isto significa a existência de uma proporcionalidade direta entre a velocidade e a $[A]$, ou seja,

$$-\frac{d[A]}{dt} \propto [A]$$

Outros testes mostraram também que, a velocidade é proporcional a $[B]$, mas independente de $[C]$, $[D]$ e $[E]$. Então podemos escrever

$$-\frac{d[A]}{dt} \propto [A][B]$$

e substituindo o sinal de proporcionalidade pelo de igualdade, encontramos a lei da velocidade

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

onde k , a constante de proporcionalidade, é chamada de **constante de velocidade** da reação.

Cada reação tem sua lei de velocidade e constante de velocidade k característica. A constante de velocidade k é independente da concentração dos reagentes, mas depende da temperatura e da presença ou não de catalisador.

É importante entender que não há necessariamente, nenhuma relação entre a estequiometria da reação e a sua equação simplificada de uma reação e sua lei de velocidade. As leis de velocidade são determinadas a partir de medidas experimentais de velocidades de reação.

A ordem de uma reação não pode ser em geral predita a partir da equação química: uma lei de velocidade é uma **lei empírica**. Isto é, a lei da velocidade é uma característica da reação determinada experimentalmente e não pode ser em geral escrita a partir da estequiometria da equação química.

A ordem de uma reação (n) é a soma dos expoentes aos quais estão elevadas as concentrações na lei da velocidade.

Por exemplo, dada a equação da reação e sua respectiva lei da velocidade:



$$\text{Velocidade} = k [\text{ A}][\text{ B}]^2$$

A ordem de reação com relação a **A** é de primeira ordem e com relação a **B** é de segunda ordem e, portanto de terceira ordem global.

* Unidade k depende da ordem de reação.

Para a reação $\text{CO}_{(g)} + \text{NO}_{2(g)} \rightarrow \text{CO}_{2(g)} + \text{NO}_{(g)}$

A lei da velocidade é $\text{Velocidade} = k [\text{CO}]^1 [\text{NO}_2]^1$

Dizemos que a reação é de: - primeira ordem em relação a CO

- primeira ordem em relação a NO₂

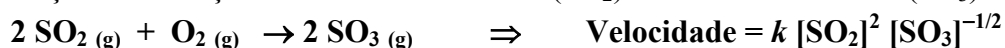
- segunda ordem global, n = 2

A maior parte das reações químicas que vamos encontrar é de 1^a e 2^a ordem, mas algumas reações são de outras ordens diferentes de 1 e 2.

A ordem de reação pode ser números negativos (como em (concentração)⁻¹). Uma ordem negativa implica em que a concentração aparece no denominador da lei da velocidade. Ao se aumentar a concentração dessa espécie, normalmente um produto, desacelera-se a reação, porque essa espécie participa em uma reação inversa. Por exemplo, a decomposição do ozônio (O₃), na alta atmosfera.



Algumas reações também podem ter ordens fracionárias (como em (concentração)^{-1/2}). Por exemplo, a reação de oxidação de dióxido de enxofre (SO₂) a trióxido de enxofre (SO₃) na presença de platina:



Reações de “ordem zero”

REAÇÃO DE ORDEM ZERO (N = 0), É UMA REAÇÃO PARA QUAL A VELOCIDADE É INDEPENDENTE DA CONCENTRAÇÃO.

$$\text{Velocidade} = -\frac{d[\text{A}]}{dt} = k \rightarrow d[\text{A}] = -k dt \rightarrow [\text{A}]_t = [\text{A}]_0 - k t$$

POR EXEMPLO, A DECOMPOSIÇÃO DA AMÔNIA EM NITROGÊNIO E HIDROGÊNIO EM UM FIO DE PLATINA QUENTE.



a lei de velocidade é $\text{Velocidade de desaparecimento de NH}_3 = k$

Os experimentos mostram que a decomposição ocorre com velocidade constante até toda a amônia ter desaparecido.

Reações de “primeira ordem”

A lei de velocidade para uma reação de primeira ordem é

$$Velocidade = -\frac{d[A]}{dt} = k_1 [A]^1$$

Para $n = 1$, a reação é de primeira ordem, porque sua velocidade é proporcional a primeira potência da concentração. Em reações de primeira ordem, se dobrarmos a concentração de um reagente, a velocidade da reação dobra.

Por exemplo: para a reação de decomposição do pentóxido de dinitrogênio (N_2O_5)



a lei de velocidade é $Velocidade \text{ de desaparecimento de } N_2O_5 = k [N_2O_5]^1$

Reações de “segunda ordem”

A lei de velocidade para uma reação de segunda ordem é

$$Velocidade = -\frac{d[A]}{dt} = k_2 [A]^2$$

Se dobrarmos a concentração de reagente em qualquer reação de segunda ordem, aumentaremos a velocidade da reação por um fator de $2^2 = 4$.

Exemplo: Dada a seguinte reação de decomposição do dióxido de nitrogênio (NO_2)



a lei de velocidade é $Velocidade \text{ de desaparecimento de } NO_2 = k [NO_2]^2$

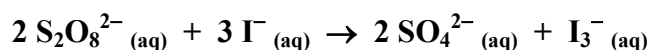
Reações de ordem “n”

A lei de velocidade para uma reação de ordem **n** é

$$Velocidade = -\frac{d[A]}{dt} = k[A]^n$$

Reações de “pseudo-primeira ordem”

Dada a reação de redox entre íons persulfato e iodeto:



A lei de velocidade determinada experimentalmente é:

$$Velocidade = k [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}][\text{I}^-],$$

sendo a ordem global de reação igual a 2.

Mas, se em solução a concentração de íons persulfato for alta, por exemplo 100 vezes maior que a concentração de íons iodeto, podemos dizer que mesmo após todos os íons iodeto tiverem sido oxidados, a concentração de persulfato é quase a mesma que era no início da reação. Então, $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]$ é praticamente constante.

Portanto, a lei da velocidade é $Velocidade = k [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}][\text{I}^-] = k' [\text{I}^-]$

onde $k' = k [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]$.

A lei de velocidade é agora efetivamente de primeira ordem. Transformamos a reação real de segunda ordem em uma reação de **pseudo-primeira ordem** porque sua velocidade depende apenas de uma substância.

VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO COM O TEMPO

Influência da concentração sobre as velocidades de reação

A concentração de um reagente ou produto varia com o tempo. Por exemplo:

- ✓ Quanto tempo leva para um produto se decompor.
- ✓ Quanto trióxido de enxofre pode ser produzido em uma hora.

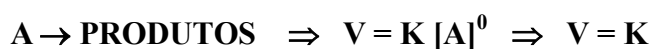
- ✓ Quanta penicilina sobrar após seis meses.

Essas questões podem ser respondidas usando fórmulas derivadas de leis de velocidades das reações.

- ✓ Uma **lei de velocidade integrada** dá a concentração de reagentes e produtos a qualquer tempo após o início da reação.

LEIS DE VELOCIDADE INTEGRADAS DE ORDEM ZERO

- ✓ A lei de velocidade para reação de ordem zero é



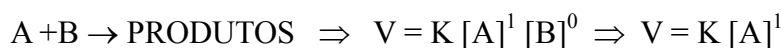
- ✓ A lei de velocidade para reação de ordem zero é

$$\text{Velocidade} = -\frac{d[A]}{dt} = [A]^0 k = k \rightarrow d[A] = -k dt$$

- ✓ Integrando ambos os lados entre os limites $t = 0$ (quando $[A] = [A]_0$) e o tempo de interesse, t (quando $[A] = [A]_t$):

$$\checkmark \int_{[A]_0}^{[A]_t} d[A] = -k \int_0^t dt \quad \text{vamos obter} \rightarrow [A]_t = [A]_0 - k t$$

LEIS DE VELOCIDADE INTEGRADAS DE PRIMEIRA ORDEM



- ✓ A lei de velocidade para o consumo de primeira ordem de A (um reagente) é

$$\frac{d[A]}{dt} = -k[A]^1 \rightarrow \frac{d[A]}{[A]} = -k dt$$

- ✓ Integrando ambos os lados entre os limites $t = 0$ (quando $[A] = [A]_0$) e o tempo de interesse, t (quando $[A] = [A]_t$):

$$\int_{[A]_0}^{[A]_t} \frac{d[A]}{[A]} = -k \int_0^t dt, \text{ vamos obter } \ln \frac{[A]_t}{[A]_0} = -kt \rightarrow [A]_t = [A]_0 e^{-kt}$$

- ✓ Em uma reação de primeira ordem, a concentração do reagente **decai exponencialmente** com o tempo.
- ✓ Para confirmar se uma reação é de primeira ordem e para determinar a constante de velocidade (k), coloque em gráfico o logaritmo natural da concentração em função do tempo e espere uma reta, com inclinação igual a $-k$.

$$\ln [A]_t = \ln [A]_0 - k t$$

MEIA-VIDA DE REAÇÕES DE PRIMEIRA ORDEM

A meia-vida ($t_{1/2}$) de uma substância é o tempo necessário para sua concentração cair a metade do valor inicial, ou seja, $t = t_{1/2}$ quando $[A]_t = \frac{1}{2} [A]_0$

$$t = -\frac{1}{k} \ln \frac{[A]_t}{[A]_0} \rightarrow t_{1/2} = -\frac{1}{k} \ln \frac{\frac{1}{2}[A]_0}{[A]_0} \rightarrow t_{1/2} = \frac{1}{k} \ln 2 \rightarrow t_{1/2} = \frac{0,693}{k}$$

A meia-vida de uma reação de primeira ordem é característica da reação e independente da concentração inicial. Isto no diz que a meia-vida de uma reação de primeira ordem é uma constante, igual a $0,693/k$.

MEIA-VIDA DE REAÇÕES DE PRIMEIRA ORDEM

A meia-vida ($t_{1/2}$) de uma substância é o tempo necessário para sua concentração cair a metade do valor inicial, ou seja, $t = t_{1/2}$ quando $[A]_t = \frac{1}{2} [A]_0$

$$t = -\frac{1}{k} \ln \frac{[A]_t}{[A]_0} \rightarrow t_{1/2} = -\frac{1}{k} \ln \frac{\frac{1}{2}[A]_0}{[A]_0} \rightarrow t_{1/2} = \frac{1}{k} \ln 2 \rightarrow t_{1/2} = \frac{0,693}{k}$$

A meia-vida de uma reação de primeira ordem é característica da reação e independente da concentração inicial. Isto no diz que a meia-vida de uma reação de primeira ordem é uma constante, igual a $0,693/k$.

LEIS DE VELOCIDADE INTEGRADAS DE SEGUNDA ORDEM



✓

✓

✓ A lei de velocidade para o consumo de segunda ordem de A (um reagente) é

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

✓ Integrando ambos os lados entre os limites $t = 0$ (quando $[A] = [A]_0$) e o tempo de interesse, t (quando $[A] = [A]_t$):

$$\int_{[A]_0}^{[A]_t} \frac{d[A]}{[A]^2} = -k \int_0^t dt \quad \text{vamos obter} \quad -\frac{1}{[A]_t} + \frac{1}{[A]_0} = -k t \rightarrow [A] = \frac{[A]_0}{1 + [A]_0 k t}$$

Para confirmar se uma reação é de segunda ordem, podemos utilizar o método gráfico, que consiste em plotar $1/[A]$ em função do tempo e espere uma reta, com inclinação igual a $-k$.

MEIA-VIDA DE REAÇÕES DE SEGUNDA ORDEM

A meia-vida ($t_{1/2}$) de uma substância para uma reação de segunda ordem é: $t_{1/2} = \frac{1}{k} \frac{1}{[A]_0}$

A meia-vida de uma reação de segunda ordem não é independente da concentração inicial.

LEIS DE VELOCIDADE INTEGRADAS DE ORDEM N

✓ A lei de velocidade para o consumo de ordem n de A (um reagente) é

$$\text{Velocidade} = -\frac{d[A]}{dt} = k[A]^n \rightarrow \frac{1}{[A]^{n-1}} = (n-1)k_n t + \frac{1}{[A]_0^{n-1}}$$

Efeito da pressão na velocidade da reação

O efeito da pressão na velocidade das reações é um caso particular do efeito da concentração dos reagentes nas velocidades das reações. Não havendo reagente gasoso, a variação da pressão praticamente não altera o volume do sistema reagente e, por isso não altera a velocidade da reação.

A pressão só influirá de maneira significativa na velocidade das reações quando pelo menos um dos reagentes estiver no estado gasoso. No caso de reagentes serem gasosos, a lei de velocidade de reação pode ser expressa em termos das pressões parciais dos reagentes.

Para reagentes gasosos, temos:

$$A_{(g)} \Rightarrow p_A = \frac{n_A}{V} RT \rightarrow p_A = [A]RT$$

Considerando a temperatura constante, temos o produto de $R T$ constante, portanto:

“A pressão de um gás é diretamente proporcional à sua concentração em mol/L”.

Verifica-se experimentalmente que, no caso de reações com pelo menos um reagente gasoso, um aumento na pressão acarreta um aumento na velocidade, já que os gases são facilmente compressíveis e, um aumento da pressão provoca uma redução do volume do gás e, conseqüentemente, a diminuição do volume acarreta um aumento da concentração que implica no aumento da velocidade da reação.

$$\text{Matematicamente, } pV = nRT \rightarrow \downarrow V = \frac{n}{\uparrow p} RT \rightarrow \uparrow [\text{gás}] = \frac{n}{\downarrow V}$$

Efeito do estado físico do reagente sobre a velocidade da reação

Como regra geral, os gases reagem mais facilmente e mais rapidamente do que os líquidos, e estes mais rapidamente do que os sólidos.

Nos gases, as moléculas de reagentes se deslocam com muita liberdade e rapidez, os choques entre elas são muito freqüentes e, conseqüentemente, a reação é em geral mais rápida.

No estado sólido as reações são em geral, mais difíceis e mais lentas.

Quando um reagente está no estado sólido, a reação ocorre apenas na sua superfície. Por isso, quanto maior for o grau de dispersão do reagente sólido, maior será a superfície e maior será a velocidade de reação.

Por exemplo, a reação do mármore (carbonato de cálcio, $\text{CaCO}_3(s)$) com ácido clorídrico ($\text{HCl}_{(aq)}$) é muito mais rápida quando se utiliza $\text{CaCO}_3(s)$ em pó do que em forma de cubo, desde que a massa do $\text{CaCO}_3(s)$, a concentração do ácido e a temperatura sejam as mesmas.

3.0 EFEITO DA TEMPERATURA

A dependência da temperatura das velocidades das reações nos dá uma informação valiosa sobre a origem das constantes de velocidade.

Em muitos casos a velocidade observada de uma reação química aumenta com o aumento da temperatura, mas a extensão deste aumento varia muito de reação para reação. Em termos da lei de

velocidade, a causa da variação da velocidade de reação com a temperatura reside em que a constante de velocidade k varia quando se altera a temperatura. A relação entre ambas foi descoberta em 1887 pelo holandês Jacobus Henricus van't Hoff e, independentemente, em 1889, por Svante Arrhenius.

Arrhenius realizou um estudo do efeito quantitativo da temperatura com a velocidade de reação e descobriu que obtinha uma linha reta se colocasse em gráfico de logaritmo natural da constante da velocidade versus inverso da temperatura absoluta, em outras palavras:

$$\ln k = \text{intercepto} + \text{inclinação} \times T^{-1}$$

onde a intersecção (coeficiente linear) é $\ln A$ e a inclinação (coeficiente angular) é $-E_a/R$. Essa relação ficou conhecida como Equação de Arrhenius:

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

onde:

k = constante de velocidade.

A = fator pré-exponencial – é uma medida de frequência com que as moléculas colidem.

R = constante universal dos gases, $8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

T = temperatura absoluta ou termodinâmica em Kelvin (K)

E_a = energia de ativação.

Um gráfico de Arrhenius de $\ln k$ versus $1/T$ é usado para determinar os parâmetros de Arrhenius de uma reação (A e E_a); uma energia de ativação grande significa uma grande sensibilidade da constante de velocidade a mudanças de temperatura.

De acordo com a equação Arrhenius, o valor da constante de velocidade k aumenta com a temperatura. Isto significa que geralmente um aumento da temperatura produz um aumento da velocidade da reação. Isto se deve que em temperaturas baixas, poucas moléculas tem energia suficiente para reagir. A temperaturas mais altas, uma fração maior de moléculas podem reagir, como representado pela área sombreada sob a curva da distribuição de energia cinética moleculares numa substância.

Matematicamente, **Velocidade da reação = (frequência de colisão) x (fração com energia suficiente)**

A teoria de colisões

Em princípio, para uma reação química ocorrer, as moléculas dos reagentes devem colidir umas com as outras. Esta idéia é a base da ***teoria de colisões*** da cinética química. Basicamente, esta teoria estabelece que a velocidade de uma reação é proporcional ao número de colisões que ocorre a cada intervalo de tempo entre as moléculas dos reagentes.

Considere a reação em fase gasosa:
$$\text{A}_2 (\text{g}) + \text{B}_2 (\text{g}) \rightarrow 2 \text{AB} (\text{g})$$

A frequência de colisão é tanto maior quanto maior for a velocidade relativa das moléculas, portanto, quanto maior for a temperatura.

Um terceiro efeito deve ser considerado, é a ***orientação relativa*** das moléculas no instante da colisão deve ser favorável para que ocorra a ruptura das ligações entre os reagentes e a formação de novas ligações dando origem aos produtos.

Este efeito, o ***efeito estérico*** (ou requerimento estérico) da reação, limita as colisões nas quais as moléculas estão com a orientação apropriada. O ***fator estérico p***, é a fração de colisões nas quais as moléculas se orientam favoravelmente à reação.

De acordo com a teoria de colisão, a velocidade de uma reação é igual ao produto de três fatores:

- 1) O fator estérico.
- 2) A fração de colisões bem sucedidas em produzir reação.
- 3) A frequência de colisões Z.

Em outras palavras,

$$\text{Velocidade} = p \text{ exponencial } (-E_a/RT) Z = p \text{ exponencial } (-E_a/RT) Z_0 [\text{A}_2][\text{B}_2] = K [\text{A}_2][\text{B}_2]$$

Onde $K = p \text{ exponencial } (-E_a/RT) Z_0$, essa expressão leva em conta a frequência de colisões, sua energia cinética e o fator estérico.

Pela ***teoria da colisão***, para haver reação é necessário que:

- ✓ Às moléculas dos reagentes colidam entre si;
- ✓ À colisão ocorra com geometria favorável à formação do complexo ativado;
- ✓ À energia das moléculas que colidem entre si seja igual ou superior à energia de ativação.

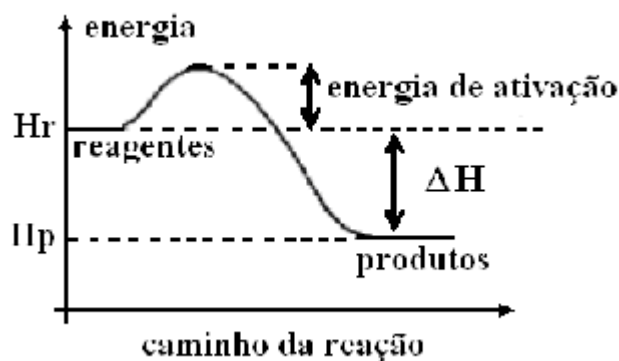
- ✓ **Colisão efetiva** ou **eficaz** é aquela que resulta em reação, isto é, que está de acordo com as duas últimas condições da teoria da colisão. O número de colisões efetivas ou eficazes é muito pequeno comparado ao número total de colisões que ocorrem entre as moléculas dos reagentes.
- ✓ Quanto menor for a energia de ativação de uma reação, maior será sua velocidade.
- ✓ Uma elevação da temperatura aumenta a velocidade de uma reação porque aumenta o número de moléculas dos reagentes com energia superior à de ativação.

4. A TEORIA DO COMPLEXO ATIVADO

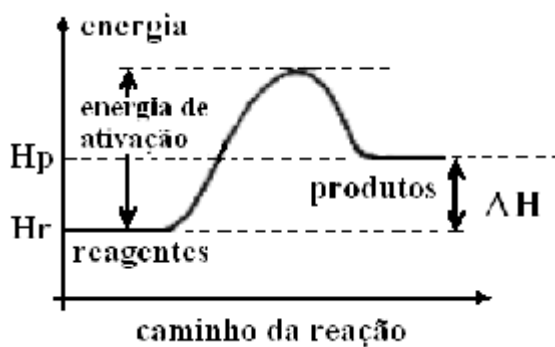
- ✓ A **teoria do complexo ativado** se aplica a gases e soluções.
- ✓ TEORIA DO ESTADO DE TRANSIÇÃO
- ✓ Nesta teoria, duas moléculas **A** e **B**, por exemplo, se aproximam e formam uma partícula instável de vida curta chamada de **complexo ativado** ou **estado de transição da reação** $[A B]^*$, uma combinação das duas moléculas que podem ir em frente e formar produtos ou se separar nos reagentes não modificados.



- ✓ Na **teoria do complexo ativado**, a E_a é uma medida da energia do complexo ativado com relação á dos reagentes.
- ✓ À medida que os reagentes se aproximam, sua energia sobe o lado esquerdo da barreira. Se os reagentes tem energia menor que E_a , eles rolam de volta para baixo no lado esquerdo e se separam.
- ✓ Se os reagentes têm energia no mínimo E_a , eles podem formar o complexo ativado, passar pelo topo da barreira e rolar pelo outro lado, onde eles se separam como produtos.
- ✓ Se a energia dos produtos é menor que a energia dos reagentes, de modo que ocorre uma perda líquida de energia, isto é, a variação de entalpia da reação é negativo ($\Delta H < 0$) – Reação **EXOTÉRMICA**.



- ✓ No caso **ENDOTÉRMICO**, a energia dos produtos é superior a energia dos reagentes, isto é, a variação de entalpia da reação é positivo ($\Delta H > 0$).



Reação Endotérmica

6. MECANISMO DE REAÇÕES

- ✓ Processos elementares e molecularidade
- ✓ Processos bimoleculares em fase gasosa
- ✓ Processos unimoleculares e trimoleculares
- ✓ Reações em soluções líquidas
- ✓ Reações em etapa
- ✓ Reações em cadeia

Vamos voltar o nosso estudo para a origem das próprias leis de velocidade.

Como moléculas de ozônio mudam para moléculas de oxigênio?

Que interações atômicas transformam uma mistura de combustível e ar em dióxido de carbono e água, quando ela queima em um motor?

O que está realmente acontecendo em termos de átomos na alta atmosfera quando moléculas de CFC abrem buracos na camada de ozônio?

A cinética química e, particularmente, a lei de velocidade de uma reação fornece o tipo de informação que precisamos para construir um modelo da reação a nível molecular.

Reações Elementares

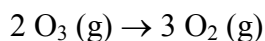
Nas aulas passadas, enfatizamos que, em geral, não podemos escrever uma lei de velocidade a partir de uma equação química.

A razão é que todas as reações, menos as mais simples, são o resultado de várias, e às vezes muitas etapas chamadas de **reações elementares**.

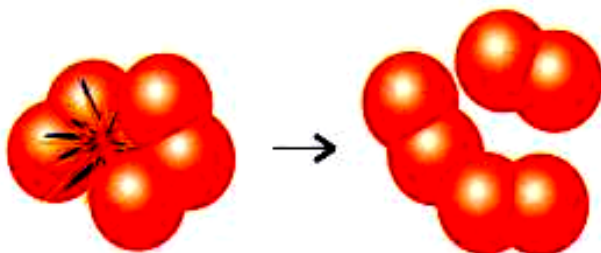
Para entendermos como uma reação ocorre, temos que propor um **mecanismo de reação**, uma seqüência de reações elementares que descreve as modificações que cremos que ocorrem à medida que os reagentes se transformam em produtos.

Um mecanismo de reação é uma espécie de modelo modelo único para cada reação.

Por exemplo, na decomposição de ozônio,

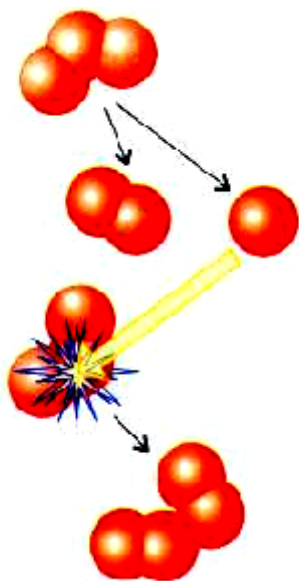


Poderíamos imaginar a reação ocorrendo em uma etapa, quando duas moléculas de O_3 colidem e rearranjam seus seis átomos para formar três moléculas de O_2 .



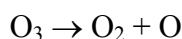
Alternativamente, poderíamos imaginar um mecanismo de duas reações elementares: em uma primeira etapa, uma molécula de O_3 é energizada pela radiação solar e se dissocia em um átomo O e uma molécula O_2 .

Então, em uma segunda etapa, o átomo O ataca outra molécula O_3 para produzir mais duas moléculas O_2 .



O átomo O , neste mecanismo, é um **intermediário de reação**, uma espécie que desempenha uma função na reação, mas que não aparece na equação química global.

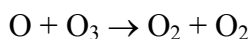
Reações elementares são resumidas por equações químicas escritas sem os símbolos de estado. Essas equações mostram como átomos e moléculas individuais tomam parte na reação.



Esta equação é um exemplo de uma reação unimolecular, porque apenas uma molécula reagente está envolvida.

Podemos imaginar uma molécula de ozônio adquirindo energia da luz do sol e vibrando tão intensamente que ela se despedaça.

Se acreditarmos que um átomo O produzido pela dissociação de O_3 vai atacar outra molécula O_3 , escreveremos para esta etapa:



que é um exemplo de uma reação bimolecular, porque duas espécies reagentes se juntam para formar os produtos.

A molecularidade de uma reação é o número de moléculas reagentes envolvidas em uma reação elementar específica. A molecularidade da reação unimolecular é 1 e da bimolecular é 2.

Leis de velocidade para reações elementares

A primeira tarefa na construção de uma lei de velocidade global para um mecanismo é escrever as leis de velocidade para as reações elementares que foram propostas; a segunda tarefa é combiná-las em uma lei de velocidade global. A molecularidade de uma reação elementar implica em uma lei de velocidade específica:

1 – Uma reação elementar unimolecular depende de uma única partícula energizada despedaçando-se, assim ela sempre tem uma lei de velocidade de primeira ordem.

2 – Uma reação bimolecular depende de colisões entre duas partículas, assim sua lei de velocidade é sempre de segunda ordem, como na teoria das colisões.

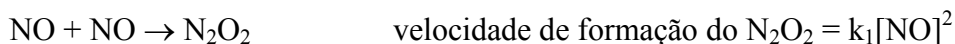
3 – Uma reação trimolecular requer uma colisão envolvendo três partículas, assim ela sempre tem uma lei de velocidade de terceira ordem.

Para aplicarmos este procedimento, vamos considerar a lei de velocidade para a oxidação, em fase gasosa, de NO a NO₂, que foi determinada experimentalmente como sendo de terceira ordem global:



O mecanismo seguinte foi proposto para a reação:

Passo 1: uma dimerização bimolecular rápida e sua inversa:



Passo 2: uma reação bimolecular lenta na qual uma molécula de O₂ colide com o dímero:



A próxima etapa é deduzir a lei de velocidade global deste mecanismo.

Primeiramente identificamos as reações elementares – pode haver mais de uma – que resultam na formação do produto e escrevemos a equação para sua velocidade de formação efetiva.

Neste caso, NO_2 é formado apenas no passo 2, portanto:

$$\text{velocidade de formação do } \text{NO}_2 = 2k_2[\text{N}_2\text{O}_2][\text{O}_2]$$

O fator 2 aparece na lei de velocidade porque duas moléculas de NO_2 são formadas para cada colisão, de modo que a concentração de NO_2 cresce com o dobro da velocidade de consumo do N_2O_2 .

Esta expressão ainda não é uma lei de velocidade aceitável para a reação global pois inclui a concentração de um intermediário, N_2O_2 .

Então escrevemos a expressão para a velocidade efetiva de formação deste intermediário.

De acordo com o mecanismo, N_2O_2 é formado na reação direta do passo 1, consumido na reação inversa e consumido na reação inversa do passo 2.

Assim, a velocidade efetiva de formação é:

$$\text{velocidade efetiva de formação de } \text{N}_2\text{O}_2 = k_1[\text{NO}]^2 - k_1'[\text{N}_2\text{O}_2] - k_2[\text{N}_2\text{O}_2][\text{O}_2]$$

Neste ponto, fazemos a **aproximação de estado estacionário** e consideramos a velocidade efetiva de formação do intermediário igual a 0.

Quando fazemos esta expressão igual a 0, podemos rearranjá-la e obter uma expressão para a concentração de N_2O_2 :

$$[\text{N}_2\text{O}_2] = \frac{k_1[\text{NO}]^2}{k_1' + k_2[\text{O}_2]}$$

Esta relação pode, agora, ser substituída na lei de velocidade:

$$\text{velocidade de formação do } \text{NO}_2 = 2k_2[\text{N}_2\text{O}_2][\text{O}_2] = \frac{2k_1k_2[\text{NO}]^2[\text{O}_2]}{k_1' + k_2[\text{O}_2]}$$

A lei de velocidade que deduzimos não é a mesma que a experimental.

Enfatizamos que um modelo é plausível apenas se suas previsões estão de acordo com os experimentos; então deveríamos descartar o nosso mecanismo proposto?

Antes de fazer isto, é sempre sábio explorar se, sob determinadas condições, as previsões de fato concordam com os experimentos.

Nesse caso, se a velocidade do passo 2 é muito lenta em relação ao equilíbrio rápido do passo 1 – de modo que $k_1' [\text{N}_2\text{O}_2] \gg k_2 [\text{N}_2\text{O}_2][\text{O}_2]$, o que implica em que $k_1' \gg k_2[\text{O}_2]$ – podemos desprezar o termo $k_2[\text{O}_2]$ no denominador.

Com esta aproximação, a lei de velocidade se simplifica para:

$$\text{velocidade de formação de NO}_2 = \left(\frac{2k_1k_2}{k_1'} \right) [\text{NO}]^2 [\text{O}_2]$$

que concorda com a lei de velocidade determinada experimentalmente se escrevermos:

$$k = \frac{2k_1k_2}{k_1'}$$

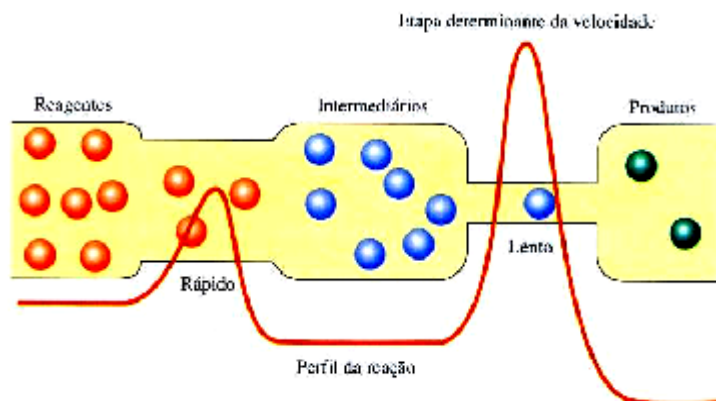
O mecanismo proposto é, portanto, consistente com os experimentos.

A suposição que o consumo do intermediário na etapa lenta é insignificante em relação à sua formação e decomposição na primeira etapa é chamada de **condição de pré-equilíbrio**.

Um pré-equilíbrio surge quando um intermediário é formado em uma reação de equilíbrio rápida antes de uma etapa lenta no mecanismo.

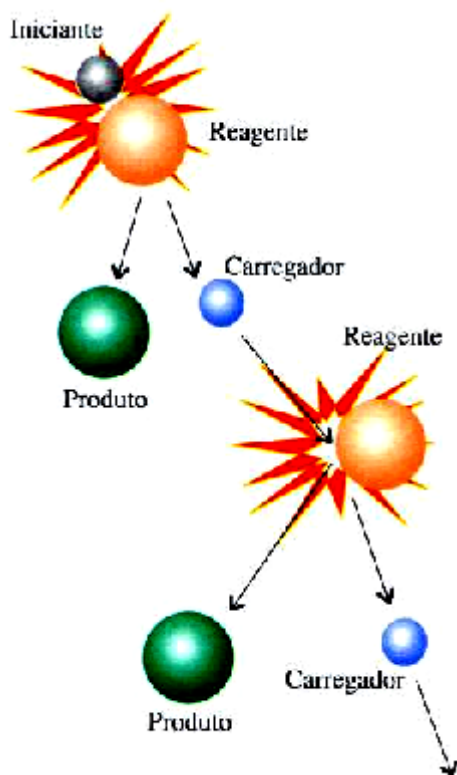
A etapa elementar mais lenta em uma seqüência de reações é chamada de **etapa determinante da velocidade** da reação.

A etapa determinante da velocidade é tão mais lenta que o resto que ela governa a velocidade global da reação.



Reações em cadeia

Reações que ocorrem explosivamente rápidas são, freqüentemente, **reações em cadeia**. Em uma reação em cadeia, um intermediário altamente reativo reage para produzir outro intermediário altamente reativo, que reage para produzir outro, e assim por diante



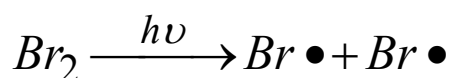
Em muitos casos, o intermediário da reação, que neste contexto é chamado de **carregador de cadeia**, é um radical e a reação é chamada de **reação radicalar em cadeia**.

Em uma reação radicalar em cadeia, um radical reage com uma molécula para produzir um outro radical, esse radical prossegue atacando outra molécula, e assim por diante:

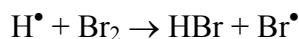
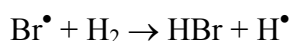
Por exemplo, a formação de HBr na reação: $\text{H}_2(\text{g}) + \text{Br}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{HBr}(\text{g})$

tem lugar por uma reação em cadeia. Os carregadores de cadeia são átomos de hidrogênio (H^\bullet) e átomos de bromo (Br^\bullet).

A primeira etapa em qualquer reação em cadeia é a iniciação, a formação dos carregadores de cadeia a partir de um reagente. Frequentemente, luz ou calor são usados para gerar os carregadores de cadeia:



As reações elementares seguintes são:



Os carregadores de cadeia – nesse caso, radicais – produzidos nessas reações podem seguir atacando outras moléculas reagentes (H_2 ou Br_2) assim permitindo que a cadeia continue.

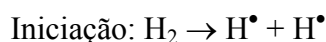
A reação elementar que termina a cadeia, um processo chamado terminação, ocorre quando carregadores se combinam para formar produtos.

Um exemplo de reação de terminação é: $\text{Br}^\bullet + \text{Br}^\bullet \rightarrow \text{Br}_2$

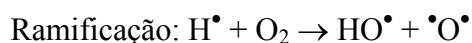
Em alguns casos, uma cadeia se propaga explosivamente. Explosões podem ser esperadas quando ocorre **ramificação de cadeia**, isto é, quando mais de um carregador de cadeia é formado em uma etapa de propagação.

O estalo característico que ocorre quando uma mistura de oxigênio e hidrogênio é incendiada é uma consequência da ramificação de cadeia.

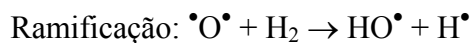
Os dois gases se combinam em uma reação radicalar em cadeia na qual a etapa de iniciação pode ser a formação de átomos de hidrogênio:



Depois que a reação é iniciada, dois novos radicais são formados quando um átomo de hidrogênio ataca uma molécula de oxigênio:



O átomo de oxigênio, com configuração eletrônica de Valência $2s^2 2p_x^2 2p_y^1 2p_z^1$, tem dois elétrons com spins desemparelhados. Dois radicais são também produzidos quando o átomo de oxigênio ataca uma molécula de hidrogênio:



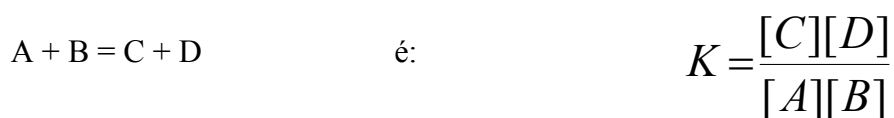
Como resultado desses processos de ramificação, a cadeia produz um grande número de radicais que podem tomar parte em ainda mais etapas de ramificação. A velocidade da reação cresce rapidamente e uma explosão típica de muitas reações de combustão pode ocorrer.



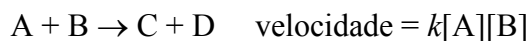
Velocidades e equilíbrio

No equilíbrio, as velocidades das reações direta e inversa são iguais. Como elas são funções de constantes de velocidades, podemos suspeitar que há uma relação entre as constantes de velocidade para reações elementares e as constantes de equilíbrio para a reação global.

A constante de equilíbrio para uma reação química que tem a forma:



Suponhamos que experimentos mostrem que ambas as reações, direta e inversa, são reações elementares de segunda ordem, com as seguintes leis de velocidade:



No equilíbrio, essas duas velocidades são iguais; assim, podemos escrever:

$$k[\text{A}][\text{B}] = k'[\text{C}][\text{D}]$$

e, no equilíbrio:

$$\frac{[C][D]}{[A][B]} = \frac{k}{k'}$$

Uma comparação entre essa expressão com a expressão para a constante de equilíbrio mostra que:

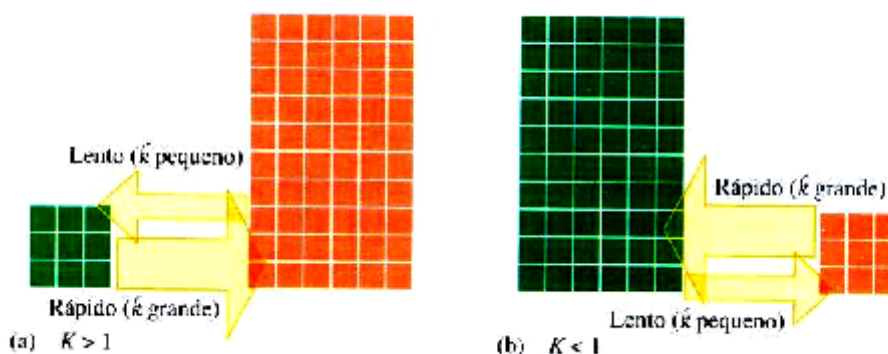
$$K = \frac{k}{k'}$$

Isto é, a constante de equilíbrio para uma reação é igual à razão das constantes de velocidade das reações elementares direta e inversa que contribuem para a reação global.

Podemos agora ver, em termos cinéticos, quando esperar uma constante de equilíbrio grande. K será muito maior que 1 (e os produtos favorecidos) quando k para a reação direta for muito maior que k' para a reação inversa.

Neste caso, a reação direta rápida produz uma grande quantidade de produtos antes de atingir o equilíbrio.

Em contraste, K é muito pequena (e os reagentes favorecidos) quando k é muito menor que k' . Agora a reação inversa desfaz os produtos rapidamente e poucos estão presentes a qualquer momento.



Deduzimos a relação entre a constante de equilíbrio e a constante de velocidade para uma reação de uma só etapa.

No entanto, suponhamos que uma reação tem um mecanismo complexo, no qual as reações elementares têm constantes de velocidade com valores k_1, k_2, \dots e as reações elementares inversas têm constantes de velocidade k_1', k_2', \dots . Então, por um argumento similar àquele da reação de etapa única, a constante de equilíbrio global está relacionada às constantes de velocidade por:

$$K = \frac{k_1}{k_1'} \times \frac{k_2}{k_2'} \times \dots$$

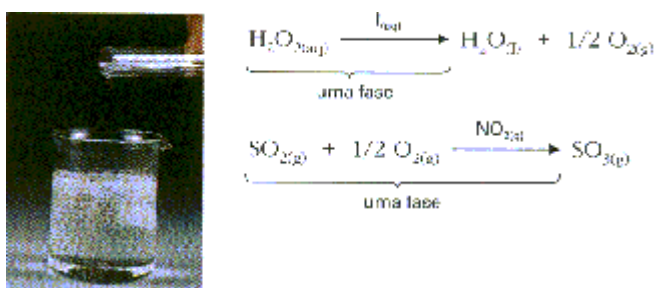
7. CATÁLISE E CATALISADOR

Catálise é uma reação na qual toma parte um catalisador.

Catalisador é uma substância que aumenta a velocidade de uma reação, permanecendo inalterado qualitativa e quantitativamente no final da reação.

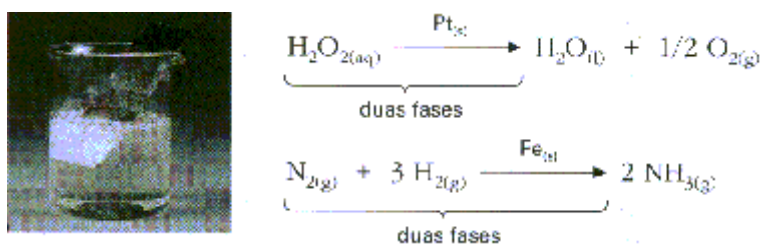
- ✓ A ação do catalisador é abaixar a energia de ativação, possibilitando um novo caminho para a reação.
- ✓ O abaixamento da energia de ativação é que determina o aumento da velocidade da reação.
- ✓ As reações que ocorrem na presença de catalisadores são denominadas **catálises**, que podem ser de dois tipos: **homogênea** e **heterogênea**.

Catálise homogênea: Nesse tipo de reação, os reagentes e o catalisador formam um sistema monofásico ou homogêneo.



Veja os exemplos:

Catálise heterogênea: Nesse tipo de reação, os reagentes e o catalisador formam um sistema com mais de uma fase, ou seja, catalisador e reagentes constituem duas ou mais fases (sistema polifásico ou mistura heterogênea). Veja os exemplos:



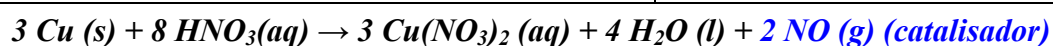
Enzima é uma proteína que atua como catalisador em reações biológicas. Caracteriza-se pela sua ação específica e pela sua grande atividade catalítica. Apresenta uma *temperatura ótima*, geralmente ao redor de 37°C, na qual tem o máximo de atividade catalítica.

Catalisadores biológicos - no nosso sistema digestivo converte os nutrientes (proteínas, carboidratos e gorduras) em substâncias que podem ser absorvidas e usadas pelas células. Essas transformações ocorreriam demasiadamente devagar se não existissem, em nosso organismo, substâncias capazes de acelerar o metabolismo, ou seja, as reações do organismo, sem serem consumidas nessas reações. Essas substâncias são um tipo de proteínas denominadas **enzimas** e constituem os **catalisadores biológicos**, ou **biocatalisadores**, e são altamente específicas.

Promotor de reação ou ativador de catalisador é uma substância que ativa o catalisador, mais isoladamente não tem ação catalítica na reação.

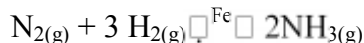
Autocatálise - Quando um dos produtos da reação atua como catalisador. No início, a reação é lenta e, à medida que o catalisador (produto) vai se formando, sua velocidade vai aumentando. . Um exemplo é a reação que ocorre entre o cobre (Cu) e o ácido nítrico (HNO₃):

	Inicialmente, a reação ocorre lentamente; porém, à medida que o óxido de nitrogênio (NO) é formado, ele age como catalisador, aumentando violentamente a velocidade da reação.
--	--



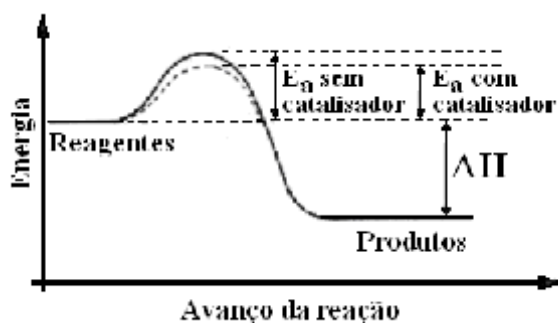
Veneno ou inibidor de catalisador

É uma substância que se combina com o catalisador, diminuindo ou anulando a sua ação. O método industrial de produção de amônia (NH_3), conhecido por Haber-Bosch, só é vantajoso pela ação catalítica do ferro (Fe):



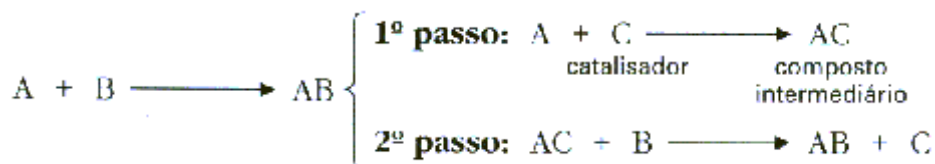
No entanto, sua eficiência se torna muito pequena se ocorrer a presença de arsênico (As), que inibe a ação do ferro, ou seja, é o **veneno de catalisador**.

Catalisadores são substâncias que **diminuem a energia de ativação** para uma dada reação, sem alterar o ΔH da mesma.

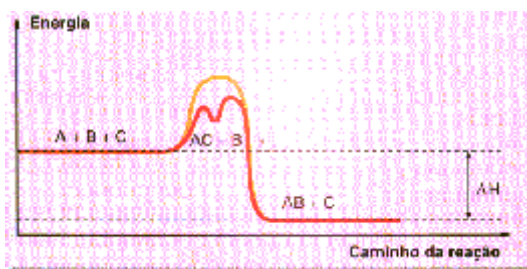


Modelo da ação do catalisador

O catalisador se combina com o reagente, originando um composto intermediário que, por sua vez, se transforma, originando o produto e se regenerando em seguida. Considerando a reação genérica a seguir, de acordo com esse raciocínio temos:

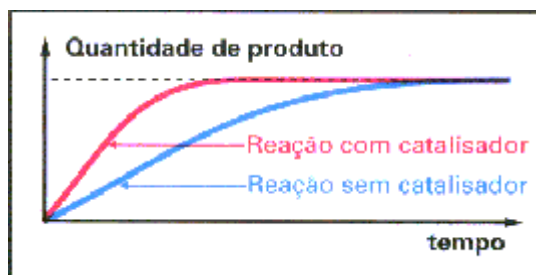


Note que a soma dos dois passos corresponde à reação genérica que pode ser representada pela equação e pelo gráfico a seguir:



OBSERVAÇÕES

1. Um catalisador acelera a reação, mas não aumenta o seu rendimento, isto é, ele produz a mesma quantidade de produto, mas num período de tempo menor.



2. O catalisador não altera o ΔH da reação.
3. Um catalisador acelera tanto a reação direta quanto a inversa, pois diminui a energia de ativação.

CATALISADORES AUTOMOTIVOS

A queima de gasolina nos motores dos automóveis produz, em maior quantidade, dióxido de carbono (CO_2) e água (H_2O). Como a queima não é total, ou seja, a gasolina não reage inteiramente com o oxigênio; há ainda a produção de monóxido de carbono (CO); óxidos de nitrogênio (NO_x) e dióxido de enxofre (SO_2), provenientes da queima das impurezas presentes na gasolina, vapores de hidrocarbonetos (C_xH_y) que não foram queimados, compostos de chumbo, quando a gasolina possui aditivos à base desse metal (como o chumbo-tetraetila) entre outros. Estes compostos são eliminados pelo escapamento do automóvel, poluindo, assim, a atmosfera. Com excessão do CO_2 e a H_2O , todos os demais são altamente nocivos à saúde humana.

Os motores movidos a óleo Diesel emitem menos monóxido de carbono, mas bastante óxidos de nitrogênio e enxofre, além da fuligem, que é a fumaça preta característica lançada pelos ônibus e caminhões; esta fumaça é o resultado da queima parcial do óleo, liberando partículas de carbono finamente dividido na atmosfera.

Já nos carros a álcool produzidos no Brasil, a quantidade de NO_x e de SO_2 é desprezível, mas há a eliminação de aldeídos, que também constituem uma ameaça à saúde da população. De qualquer maneira, o carro movido a álcool é bem menos poluente que o movido a gasolina; daí vem a técnica usada no Brasil de se adicionar cerca de 15% de álcool na gasolina, afim de evitar altos índices de poluição. Contudo, se a percentagem do álcool for maior que 20%, haverá separação de duas fases, uma de gasolina e outra de álcool, já que o álcool é hidratado (contém água) e a gasolina não é solúvel em água.

Se considerarmos a existência de mais de 500 milhões de veículos automotivos no mundo inteiro e também o fato do consumo mundial de petróleo ter aumentado cerca de três vezes a partir de 1960, concluiremos o quanto é importante lutar contra as emissões poluentes dos veículos em questão.

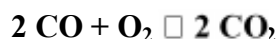
A situação agrava-se potencialmente nas grandes cidades, com condições meteorológicas que dificultam a progressiva dispersão destes agentes nocivos, como é o caso da cidade do México. Em tais situações, o risco é maior para pessoas idosas com insuficiência cardíaca e/ou pulmonar e para crianças asmáticas ou que sofrem de ataques de pneumonia. Na maior cidade da América Latina, São Paulo (no Brasil), onde circulam cerca de 1/3 dos 18 milhões de veículos existentes no país, já se

registrou centenas de casos de "Atenção" e até mesmo "Alerta", no que diz respeito à poluição atmosférica, divulgados pela Companhia de Tecnologia e Saneamento Ambiental de São Paulo (CETESB), através de painéis instalados em diversos pontos da cidade.

Para que se possa reduzir a concentração de substâncias nocivas lançadas na atmosfera, são necessários aperfeiçoamentos nos motores dos automóveis, principalmente na substituição do sistema de carburação por injeção eletrônica e o uso de catalisadores nos escapamentos nos automóveis.

O catalisador é formado por uma "colméia" metálica ou feita de cerâmica, formada por minúsculos canais que perfazem uma superfície total do tamanho equivalente a quatro campos de futebol. Sobre essa colméia são impregnados aproximadamente 1,5 gramas de metais preciosos, os quais constituem o catalisador propriamente dito; emprega-se uma mistura de paládio-ródio (para veículos a gasolina) e paládio-molibdênio (para veículos a álcool). A seguir o catalisador é enrolado em uma manta termoexpansiva, que fixa, veda, isola termicamente e dá proteção mecânica ao componente. Por fim, o catalisador é montado dentro de uma carcaça de aço inoxidável, dando origem ao "conversor catalítico". Esse conjunto é instalado no cano de escape do automóvel.

Os catalisadores, em geral, são substâncias que aceleram determinadas reações ou tornam-nas possíveis, sem reagirem (isto é, eles não reagem, apenas aceleram). No caso dos catalisadores automotivos, as reações que são aceleradas, são as que transformam poluentes (CO , NO_x e C_xH_y) em compostos menos prejudiciais à saúde (CO_2 , H_2O e N_2); essas reações são, por exemplo:



Tal como acontece com qualquer catalisador, também os automotivos podem sofrer "envenenamento" e, em consequência, perder sua ação catalítica; sendo assim, devem ser utilizadas gasolinas sem compostos de chumbo ou outros aditivos prejudiciais ao catalisador, além de se empregarem somente óleos lubrificantes recomendados pelo fabricante do veículo. Também impactos, superaquecimento, furos etc. no conversor podem comprometer o desempenho do catalisador ou, até mesmo inutilizá-lo completamente.

Outro problema delicado quanto ao catalisador é o fato dele ser fabricado para um determinado tipo de combustível. Se houver variações consideráveis na percentagem de álcool na gasolina, além do motor do veículo exigir regulagens constantes, o catalisador também terá o seu funcionamento comprometido.

Quando estudamos a cinética de uma reação, adotamos como exemplo, a reação entre $H_2(g)$ e $I_2(g)$ formando $HI(g)$, numa equação representada por:



A seta indica que a reação está se processando no sentido da esquerda para a direita, numa certa velocidade, que poderemos denominar de v_d , velocidade da reação direta.

Esta velocidade da reação direta (v_d) poderá ser calculada levando-se em conta a concentração dos reagentes:

$v_d = k_d \cdot [H_2(g)] \cdot [I_2(g)]$, sendo k_d a constante de velocidade da reação direta.

Num experimento, foram colocados em um balão de 1ℓ, 0,05mol de $H_2(g)$ e 0,05mol de $I_2(g)$. Com o passar do tempo, essas quantidades de matéria foram caindo até estabelecerem-se, ambas, numa quantidade de 0,01mol.

EXERCÍCIOS

1 - (Adaptado de Atkins) – Ao dobrarmos a concentração de NO , a velocidade da reação $2NO(g) + O_2(g) \rightarrow 2NO_2(g)$ aumenta quatro vezes. Ao dobrarmos as concentrações de NO e de O_2 , a velocidade aumenta 8 vezes. Quais são (a) a ordem dos reagentes, (b) a ordem total da reação e (c) as unidades de k , se a velocidade for expressa em mols por litro por segundo?

2 - A reação $A \rightarrow 2B$ é de ordem zero. Sabe-se que, em determinadas condições, operando em um reator a volume constante, após 1 hora do início da reação, 60% de A reagiu. Que quantidade de B será formada depois de mais $\frac{1}{2}$ hora de reação?

3 - A reação $Z \rightarrow P + 2Q$ é de ordem zero e ocorre a volume constante. Partindo de Z puro a uma pressão de 5 atm, verifica-se que, 20 minutos depois de iniciada a reação, a pressão total do sistema atinge 5,7 atm. Qual será a pressão total do sistema 150 minutos depois de iniciada a reação?

03) Na reação de combustão do metano, se duplicarmos a concentração molar do metano, qual o aumento de velocidade previsto pela Lei de Guldberg-Waage?

04) Na reação: $\text{Al(OH)}_3 + \text{HBr} \rightleftharpoons \text{AlBr}_3 + \text{H}_2\text{O}$, se triplicarmos a concentração molar do ácido bromídrico, qual será o aumento de velocidade?

05) Na reação: $\text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4$, se triplicarmos a concentração molar do NO_2 como varia a velocidade da reação?

06) Na reação: $\text{N}_2 + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{NH}_3$, se dobrarmos a concentração molar de N_2 e dividir por 2 a concentração de H_2 , qual a alteração sofrida pela velocidade da reação?

07) Na reação: $\text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{SO}_3$, o que acontecerá com a velocidade da reação se dividir por 2 a concentração de dióxido de enxofre e quadruplicar a concentração de oxigênio?

08) Na reação: $\text{CO (g)} + \text{O}_2 \text{ (g)} \rightleftharpoons \text{CO}_2 \text{ (g)}$, o que acontecerá com a velocidade da reação se duplicarmos a pressão parcial do monóxido?

09) No processo: $\text{HBr (g)} \rightleftharpoons \text{H}_2 \text{ (g)} + \text{Br}_2 \text{ (g)}$, como a velocidade irá variar, se triplicarmos a pressão parcial do gás HBr ?

10) Na reação: $\text{C}_2\text{H}_4 \text{ (g)} + \text{O}_2 \text{ (g)} \rightleftharpoons \text{CO}_2 \text{ (g)} + \text{H}_2\text{O (g)}$, o que ocorrerá com a velocidade, se quadruplicarmos a pressão parcial do C_2H_4 e reduzirmos à metade a do O_2 ?

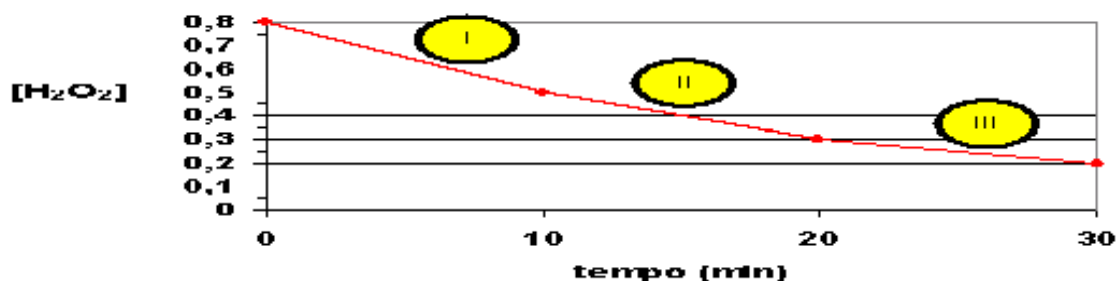
11. Realizou-se a reação de decomposição do ácido carbônico: $\text{H}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$. Mediu a concentração em quantidade de matéria de gás carbônico nos tempos 10s e 20s e obteve o seguinte resultado em mol/L:

10s : 0,2 M

20s : 0,8 M

Qual a velocidade média dessa reação no intervalo de 10s a 20s?

12. (UESC) A água oxigenada – H_2O_2 – se decompõe, produzindo água e gás oxigênio, de acordo com a equação: $\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \frac{1}{2} \text{O}_2$. O gráfico abaixo foi construído a partir de dados experimentais e mostra a variação da concentração de água oxigenada em função do tempo.



Qual será a velocidade média de decomposição da água oxigenada nos intervalos I, II e III?

13. (UnB) Assinale as opções corretas:

01. O catalisador afeta a velocidade de uma reação porque aumenta o número de moléculas com energia cinética maior ou igual à energia de ativação da reação.

02. A temperatura afeta a velocidade de uma reação porque muda a energia de ativação da reação.

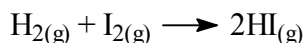
04. A concentração dos reagentes afeta a velocidade de uma reação porque há alteração no número de colisões efetivas.

08. Uma reação ocorre quando há colisão efetiva entre as moléculas reagentes, numa orientação apropriada.

08. Justifique sua RESPOSTA ao item 08 da questão anterior.

Equilíbrio Químico

Quando estudamos a cinética de uma reação, adotamos como exemplo, a reação entre $H_2(g)$ e $I_2(g)$ formando $HI(g)$, numa equação representada por:



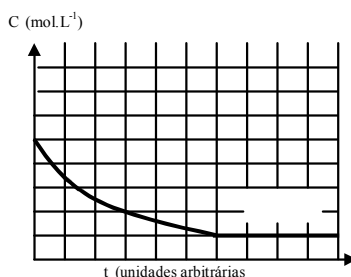
A seta indica que a reação está se processando no sentido da esquerda para a direita, numa certa velocidade, que poderemos denominar de v_d , velocidade da reação direta.

Esta velocidade da reação direta (v_d) poderá ser calculada levando-se em conta a concentração dos reagentes:

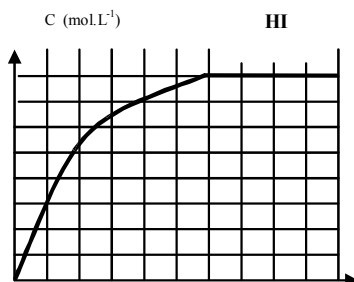
$v_d = k_d \cdot [H_2(g)] \cdot [I_2(g)]$, sendo k_d a constante de velocidade da reação direta.

Num experimento, foram colocados em um balão de 1ℓ, 0,05mol de $H_2(g)$ e 0,05mol de $I_2(g)$. Com o passar do tempo, essas quantidades de matéria foram caindo até estabelecerem-se, ambas, numa quantidade de 0,01mol.

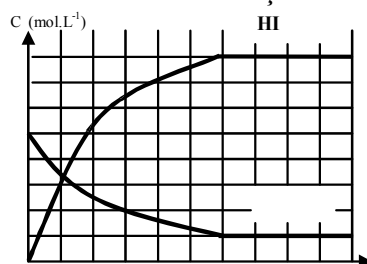
Graficamente teríamos:



Entretanto, para que haja consumo de $H_2(g)$ e de $I_2(g)$, torna-se necessário que também haja a produção de $HI(g)$, o que foi percebido pela anotação da quantidade de matéria de $HI(g)$ que se formou ao se notar que as quantidades, tanto de reagentes quanto de produtos não mais se alteravam, permanecendo constantes com a variação do tempo. A quantidade de matéria medida de $HI(g)$, nessas condições foi igual a 0,16mol.



Juntando os dois gráficos, percebemos que, à medida que o $\text{H}_2(\text{g})$ reage com o $\text{I}_2(\text{g})$, a concentração dos mesmos vão diminuindo, enquanto a concentração do $\text{HI}(\text{g})$ vai aumentando, até estabelecerem num valor tal que não mais se observa mudança.

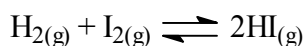


Se os reagentes têm suas concentrações diminuídas, a velocidade da reação direta, vai diminuindo com o tempo. Mas um fato é curioso, por que a concentração de $H_2(g)$ e de $I_2(g)$ não diminui até tornar-se zero?

Isto se torna evidente devido ao fato de que o $HI(g)$ formado se decompõe, formando novamente $H_2(g)$ e $I_2(g)$, caracterizando uma reação paralela, que denominamos de reação inversa. Esta reação, inicialmente, tem velocidade zero, uma vez que no início tínhamos apenas os reagentes $H_2(g)$ e $I_2(g)$. A velocidade dessa reação inversa depende tão somente da concentração do $HI(g)$ e poderá ser calculada através da expressão:

$$v_i = k_i \cdot [HI(g)], \text{ sendo } k_i \text{ a constante de velocidade da reação inversa}$$

Num determinado momento, a velocidade com que $H_2(g)$ e $I_2(g)$ reagem (v_d) torna-se exatamente igual à velocidade com que $HI(g)$ reage (v_i), estabelecendo um equilíbrio químico dinâmico na reação direta e inversa, uma vez que não notamos mais nenhuma alteração na concentração, tanto dos produtos, quanto dos reagentes. Esta constância nas concentrações não significa que as reações cessaram; indicam apenas que as velocidades das reações, tanto direta, quanto inversa ocorrem na mesma velocidade. A essa característica dinâmica das reações, dá-se o nome de Equilíbrio Químico Dinâmico e a equação assim representada



recebe o nome de reação reversível, sendo que a seta de ida e volta indica uma reação ocorrendo de forma direta e outra ocorrendo de forma inversa.

Todas as reações atingem o estado de equilíbrio, embora em alguns casos isto nem sempre seja evidente. Não existem reações que consumam todos os reagentes, o que ocorre é que em certas reações, o equilíbrio se estabelece com pequenas quantidades de reagentes, impossíveis de se medir.

Se explodirmos uma mistura de H_2 e O_2 na proporção 2:1 ($2H_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2H_2O(g)$) certamente parece ter reagido totalmente, porque não são detectadas quantidades remanescentes de H_2 e O_2 . Na realidade, a reação se processa rapidamente para um estado de equilíbrio: no sentido de formar quantidade muito maior de água.

A Constante de Equilíbrio

Considerando a nossa reação exemplo, o equilíbrio químico estabelece-se quando $v_d = v_i$, como $v_d = k_d[H_2][I_2]$ e $v_i = k_i[HI]^2$, no equilíbrio:

$$V_d = v_i \text{ (equilíbrio químico dinâmico)}$$

$$K_d [H_2] [I_2] = K_i [HI]^2$$

Colocando termos semelhantes do mesmo lado da igualdade, teremos:

$$K_d / K_i = [HI]^2 / [H_2] [I_2]$$

k_i e k_d são constantes, isto é, são números fixos, invariáveis. Uma divisão entre números dá outro número. Em outras palavras, uma divisão entre constantes dá outra constante, que no caso de uma reação reversível, é denominada de constante de equilíbrio da reação (k_{eq}).

$$K_{eq} = [HI]^2 / [H_2] [I_2]$$

Poderíamos ter feito K_i / K_d . Então, porque escolher K_i / K_d ?

O valor de uma constante de equilíbrio procura informar ao químico uma idéia do quanto de produto se forma. Por essa razão, adota-se o numerador sendo característica dos produtos, que será, então, diretamente proporcional ao valor da constante de equilíbrio.

Quanto maior o valor da K_{eq} , mais produto será formado. Quanto menor, menos produto se tem no equilíbrio.

Então, para a reação $H_2 + I_2 \rightleftharpoons 2 HI$, a constante do equilíbrio em função das concentrações (k_C) é determinada por:

$$K_C = [P] / [R] = [HI]^2 / [H_2] [I_2]$$

Essa relação matemática é a aplicação da Lei da Ação das Massas de Guldberg-Waage que obedece ao seguinte princípio:



A constante de equilíbrio será: $K_C = [C]^c [D]^d / [A]^a [B]^b$

Se $K > 1$, temos o numerador maior que o denominador, isto é, temos formação de uma quantidade considerável dos produtos.

A reação, nesse caso tende a ser mais fácil para a direita (no sentido de formação dos produtos).

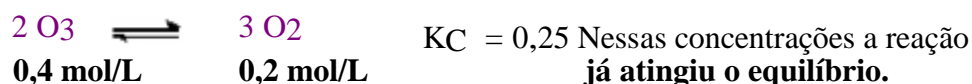
Se $K < 1$, temos o numerador menor que o denominador, isto é, temos uma quantidade maior de reagentes em relação aos produtos, no equilíbrio, demonstrando que a reação é mais fácil para a esquerda (no sentido de permanência dos reagentes).

Cada reação possui um valor de K que é característico de cada reação a uma dada temperatura.

Apenas a variação na temperatura afeta o valor de K

Observe o exemplo:

A uma dada temperatura, obtiveram-se dados da reação entre O₃ e O₂:



Devemos verificar através da lei de ação das massas:

$$Q = [\text{O}_2]^3 / [\text{O}_3]^2 = 0,2^3 / 0,4^2 = 0,05$$

O valor de Q é menor do que o K_C (0,05 < 0,25). O equilíbrio ainda não foi atingido.

Na verdade podemos ter três possibilidades de análise:

Q > K _C	Q = K _C	Q < K _C
A quantidade de produtos é maior que a desejada para o	As concentrações obedecem a lei de ação das massas	A quantidade de reagentes é maior que a desejada para o
EQUILÍBRIO NÃO ATINGIDO	EQUILÍBRIO ATINGIDO	EQUILÍBRIO NÃO ATINGIDO
A reação inversa tem maior velocidade	Reação inversa e direta com a mesma velocidade	A reação direta tem maior velocidade

CONSTANTE DE EQUILÍBRIO EM FUNÇÃO DAS PRESSÕES PARCIAIS (K_p)

Além da constante de equilíbrio das concentrações (K_C), existe uma outra constante denominada constante de equilíbrio das pressões parciais (K_p), que se aplica a equilíbrios envolvendo gases:

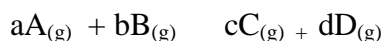


$$K_p = (P_C)^c (P_D)^d / (P_A)^a (P_B)^b$$

onde P_C, P_D, P_A, P_B são as pressões parciais no equilíbrio dos gases A, B, C e D.

Podemos relacionar K_C com K_p através da expressão: $K_p = K_C \cdot (RT)^n$, sendo $n = (c + d) - (a + b)$.

Esta expressão foi originada através das seguintes substituições e adaptações matemáticas:



$$K_c = [\text{C}]^c [\text{D}]^d / [\text{A}]^a [\text{B}]^b$$

$$K_p = (P_C)^c (P_D)^d / (P_A)^a (P_B)^b$$

$$P_x V = n_x RT \quad P_x = n_x RT / V \quad P_x = [X]RT$$

$$\text{Então: } K_p = P_c^c P_d^d / P_a^a P_b^b \quad K_p = ([C]RT)^c [D] RT^d / ([A]RT)^a [B] RT^b$$

$$K_p = K_c (RT)^{(c+d) - (a+b)} \quad K_p = K_c (RT)^{-n}$$

Exercício resolvido

1. O seguinte sistema de equilíbrio é estabelecido quando se misturam os gases monóxido de carbono e cloro: $\text{CO(g)} + \text{Cl}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{COCl}_2(\text{g})$. Verifica-se que ao se colocar 1mol de CO(g) e 1mol de $\text{Cl}_2(\text{g})$ em um recipiente de 10 l, havia se formado 0,20mol de $\text{COCl}_2(\text{g})$ no equilíbrio. A constante de equilíbrio em função das concentrações em mol/l (Kc) deve ser aproximadamente:

	$\text{CO}_{(g)}$	$\text{Cl}_{2(g)}$	$\text{COCl}_{2(g)}$
	1mol	1mol	0
VARIACÃO	-0,2mol	-0,2mol	+0,2mol
NO EQUILÍBRIO $v_1 = v_2$	0,8mol	0,8mol	0,2mol
ATENÇÃO: Todas essas quantidades em mol estão num volume de 10l, conforme se observa pelo enunciado da questão.			

$$K_c = 3,125 \text{ mol/L.}$$

DESLOCAMENTOS DE EQUILÍBRIOS QUÍMICOS

Uma reação reversível atinge o equilíbrio químico quando a velocidade da reação direta torna-se exatamente igual à velocidade da reação inversa.

Qualquer fator que modifique essa condição desequilibra momentaneamente a reação; em seguida, atinge-se uma nova posição de equilíbrio em que as concentrações dos reagentes e produtos se modificam em relação aos valores anteriores.

Se na nova posição de equilíbrio a concentração de um dos produtos é maior do que aquela da situação anterior, dizemos que houve deslocamento no sentido da formação desse produto (deslocamento para a direita).

Ao contrário, se a concentração de um dos reagentes torna-se maior do que na situação anterior, dizemos que ocorreu deslocamento no sentido da formação desse reagente (deslocamento para a esquerda).

PRINCÍPIO DE Le Chatelier

"Qualquer ação que se exerça sobre um sistema em equilíbrio (mudança de concentração, pressão ou temperatura) provoca um deslocamento no sentido de neutralizar essa ação."

Influência da concentração: Num sistema em equilíbrio, as concentrações dos produtos e dos reagentes permanecem inalteradas. Se aumentarmos uma dessas concentrações, maior número de colisões ocorrerá, fazendo com que a velocidade desta reação aumente, deslocando o equilíbrio para o lado de menor concentração a fim de diminuir a concentração aumentada, até que se estabilize novamente no equilíbrio dinâmico ($v_d = v_i$).



Adição de N_2O_4 deslocará o equilíbrio para a direita
Retirada de NO_2 deslocará o equilíbrio para a direita

Adição de NO_2 deslocará o equilíbrio para a esquerda
Retirada de N_2O_4 deslocará o equilíbrio para a esquerda

Influência da pressão: a pressão influi apenas nas reações de equilíbrio em que participam gases se houver contração ou expansão do volume. Quando a pressão sobre o sistema aumenta, ocorre uma diminuição do volume, do espaço ocupado pelos gases reagentes, fazendo com que o número de colisões aumente, acelerando a reação no sentido de formar aquele produto que ocupe menos espaço. O contrário também é mais do que verdadeiro.



A diminuição da pressão desloca o equilíbrio para a direita, uma vez que as moléculas de NO_2 ocupam o dobro do volume de N_2O_4 .

O aumento da pressão desloca o equilíbrio para a esquerda, pois, diminuindo o espaço (volume), menor quantidade de gás ocupará o local, no caso, o N_2O_4 que ocupa metade do espaço que o NO_2 .

Influência da temperatura: Um sistema pode reagir absorvendo calor (endotérmico - $H > 0$). Então, sua reação reversa, terá de perder calor (exotérmico - $H < 0$). Se alterarmos a temperatura das vizinhanças do sistema, o calor tende a “entrar” na reação, acelerando a reação que absorve calor (endotérmica), deslocando o equilíbrio nesse sentido. Se as vizinhanças forem resfriadas, a reação tende a fornecer calor para elas, favorecendo e acelerando a reação exotérmica.



O aumento da temperatura desloca o equilíbrio para a direita, isto é, desloca o equilíbrio para o sentido endotérmico.

A diminuição da temperatura desloca o equilíbrio para o lado a esquerda, isto é, desloca o equilíbrio para o sentido exotérmico.

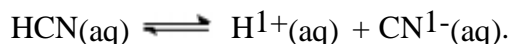
ATENÇÃO: O catalisador não desloca o equilíbrio de uma reação, pois ele aumenta tanto a velocidade da reação direta, quanto a velocidade da reação inversa

EQUILÍBRIOS ENVOLVENDO ÁCIDOS E BASES

EQUILÍBRIO DA IONIZAÇÃO DE UM ÁCIDO

Os ácidos, segundo Arrhenius, são substâncias que liberam íons H^{1+} em meio aquoso. Quando esses íons são liberados com facilidade, dizemos que o ácido é forte, quando não são liberados com facilidade, dizemos que o ácido é fraco. Assim, alguns ácidos preferem ter seus hidrogênios ligados à sua estrutura (ácidos fracos) ao invés de ionizá-los na presença de água. Para esses ácidos classificados como fracos, existirá a formação de equilíbrio químico dinâmico entre a sua parte ionizada e a não-ionizada, por exemplo: $H_2S \rightleftharpoons 2 H^{1+} + S^{2-}$.

No equilíbrio que se estabelece entre a parte ionizada e parte não-ionizada de um ácido fraco existem uma constante que rege esse processo dinâmico. Ela é denominada K_a , ou seja, constante de equilíbrio da ionização do ácido e é calculada segundo a lei de ação das massas:



$$K_a = \frac{[CN^{1-}][H^+]}{[HCN]} = 4,9 \times 10^{-10} \quad (\text{valor experimental})$$

$$[HCN]$$

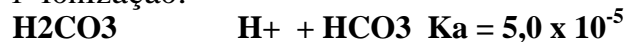
Observe que o valor de K_a é muito pequeno, indicando que o denominador é bem maior que o numerador, isto é, que existe, no equilíbrio, uma quantidade bem maior de HCN do que de H^{1+} e CN^{1-} .

CONCLUSÃO: QUANTO MAIOR O VALOR DE K_a , MAIS FORTE SERÁ O ÁCIDO.
Geralmente valores de K_a menores que 10^{-5} caracterizam ácido fraco.

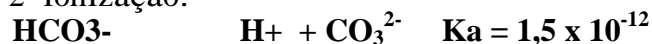
Constante de ionização de alguns ácidos em água a 25°C		
Ácido	Fórmula	K _a
Acético	CH ₃ CO ₂ H	1,8.10 ⁻⁵
Carbônico	H ₂ CO ₃	K ₁ = 5,0.10 ⁻⁵ K ₂ = 1,5.10 ⁻¹²
Cianídrico	HCN	4,9.10 ⁻¹⁰
Cloroso	HClO ₂	1,1.10 ⁻²
Fluorídrico	HF	6,7.10 ⁻⁴
Fosfórico	H ₃ PO ₄	K ₁ = 7,6.10 ⁻³ K ₂ = 6,3.10 ⁻⁸ K ₃ = 4,4.10 ⁻¹³
Hipobromoso	HBrO	2,0.10 ⁻⁹
Hipocloroso	HClO	3,2.10 ⁻⁸
Hipiodoso	HIO	2,3.10 ⁻¹¹
Iódico	HIO ₃	1,7.10 ⁻¹
Nitroso	HNO ₂	4,3.10 ⁻⁴
Sulfúrico	H ₂ SO ₄	K ₁ (muito grande) K ₂ = 1,2.10 ⁻²
Sulfuroso	H ₂ SO ₃	K ₁ = 1,3.10 ⁻² K ₂ = 6,3.10 ⁻⁸

Observe que na tabela acima, os ácidos polipróticos, isto é, ácidos com mais de um hidrogênio ionizável, possuem mais de uma constante k_a. Isto se deve ao fato de que a ionização ocorre em etapas, liberando cada hidrogênio, consecutivamente. Assim, para o ácido, temos:

1ª ionização:



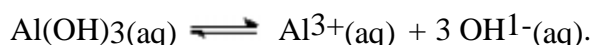
2ª ionização:



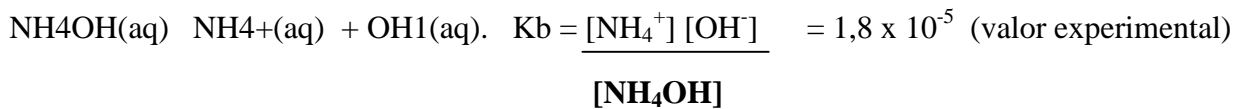
Pelo valor das constantes notamos que a saída do H⁺ da 1ª ionização é mais fácil do que a saída do segundo H⁺.

EQUILÍBRIO DA DISSOCIAÇÃO DE UMA BASE

As bases, segundo Arrhenius, são substâncias que liberam íons OH¹⁻ em meio aquoso. Quando esses íons são liberados com facilidade, dizemos que a base é forte, quando não são liberados com facilidade, dizemos que a base é fraca. Assim, algumas bases preferem ter suas hidroxilas ligadas à sua estrutura (bases fracas) ao invés de dissociá-las na presença de água. Para essas bases classificadas como fracas, existirá a formação de equilíbrio químico dinâmico entre a sua parte dissociada e a não-dissociada, por exemplo:



No equilíbrio que se estabelece entre a parte dissociada e parte não-dissociada de uma base fraca existem uma constante que rege esse processo dinâmico. Ela é denominada k_b, ou seja, constante de equilíbrio da dissociação da base e é calculada segundo a lei de ação das massas:



Observe que o valor de K_b é muito pequeno, indicando que o denominador é bem maior que o numerador, isto é, que existe, no equilíbrio, uma quantidade bem maior de NH_4OH do que de NH_4^+ e OH^- .

CONCLUSÃO: QUANTO MAIOR O VALOR DE K_b , MAIS FORTE SERÁ A BASE.

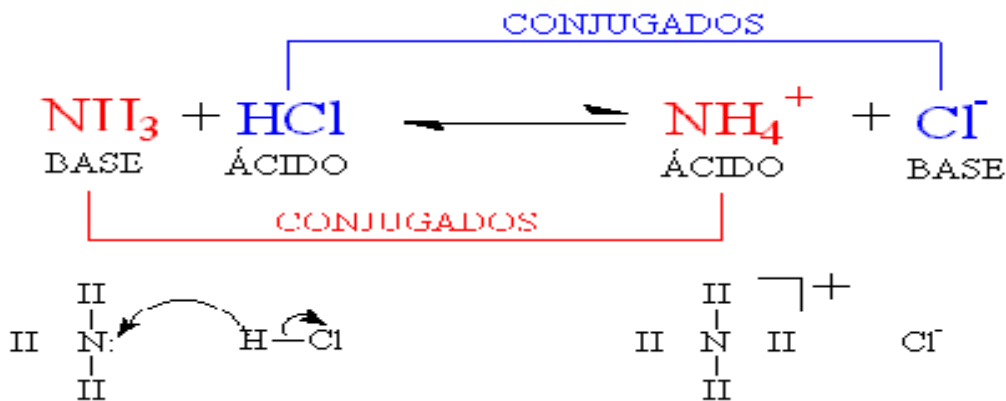
Geralmente valores de K_a menores que 10^{-5} caracterizam BASE fraca

TEORIAS MODERNAS PARA DEFINIR ÁCIDOS E BASES

Teoria Protônica De Brønsted-Lowry

Ácido é toda substância capaz de doar próton (H^+).

Base é toda substância capaz de receber próton.

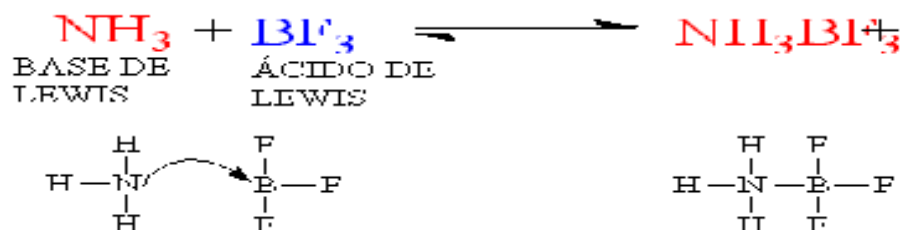


Obs.: Quando uma base é forte, o seu ácido conjugado é fraco. Quando uma base é fraca, o seu ácido conjugado é forte e vice-versa.

Teoria Eletrônica De Lewis

Ácido é toda substância capaz de receber par de elétrons.

Base é toda substância capaz de doar par de elétrons.



OS PARES CONJUGADOS E A FORÇA RELATIVA DE ÁCIDOS E BASES DE BRÖNSTED-LOWRY

Ao examinarmos mais atentamente o conceito de Brønsted-Lowry, vemos que ácidos e bases não precisam ser espécies neutras. No equilíbrio do ácido acético em água, por exemplo, vemos que $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ doa um H^+ para a água. Dizemos que o primeiro tem um comportamento de ácido e o segundo de base. Entretanto, como a seta dupla indica, no sistema em equilíbrio estão ocorrendo duas reações opostas, em iguais velocidades. Assim, no sentido oposto, o íon CH_3CO_2^- recebe um H^+ , agindo como base frente ao íon H_3O^+ .

Ao examinarmos mais atentamente o conceito de Brønsted-Lowry, vemos que ácidos e bases não precisam ser espécies neutras. No equilíbrio do ácido acético em água, por exemplo, vemos que $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ doa um H^+ para a água. Dizemos que o primeiro tem um comportamento de ácido e o segundo de base. Entretanto, como a seta dupla indica, no sistema em equilíbrio estão ocorrendo duas reações opostas, em iguais velocidades. Assim, no sentido oposto, o íon CH_3CO_2^- recebe um H^+ , agindo como base frente ao íon H_3O^+ .



O ácido acético e o íon acetato, neste caso, formam um par ácido-base conjugado. Este equilíbrio só se estabelece porque o acetato é uma base forte capaz de receber íons H^+ . Veja o caso da dissolução de HCl em água.



A base conjugada do HCl é o íon cloreto, que deve ser um receptor de próton extremamente fraco (ao ponto de não se estabelecer o equilíbrio).

Assim, pode-se concluir que quanto mais forte o ácido, mais fraca será sua base conjugada. O mesmo raciocínio pode ser usado para as bases: quanto mais forte a base, mais fraco deve ser seu ácido conjugado.

As forças relativas dos ácidos e bases não são tão fáceis de se prever pois envolvem uma série de fatores como, energia livre, entropia, natureza do solvente, etc. Entretanto, podem-se examinar tendências em relação a pequenas variações entre espécies com estruturas semelhantes.

Como a força dos ácidos está relacionada a maior ou menor facilidade de quebra da ligação H-A (e a formação da ligação H-OH²⁺ em solução aquosa), pode-se iniciar a análise das forças destas ligações. Quanto mais polar for a ligação H-A, maior será a carga parcial positiva sobre o hidrogênio e, conseqüentemente, mais forte a ligação de hidrogênio AH---OH₂, o que favorece a ionização do ácido.

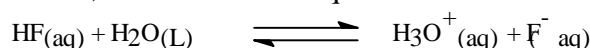
Um dos fatores que determina a polarização da ligação H-A é a eletronegatividade de A. Isto explica por que em água, o HF age como ácido e o NH₃, não. A ligação H-Fé mais polarizada que a ligação H-N, devido à diferença de eletronegatividade mais acentuada no primeiro caso.

Entretanto, na série HF, HCl, HBr e HI, ocorre o inverso. O HI é o ácido mais forte ($k_a = 10^{-10}$) e o HF é, inclusive, um ácido fraco ($k_a = 6,7 \cdot 10^{-4}$). De fato, a energia necessária para quebrar a ligação H-A decresce do HF ao HI:

Substância	Momento de dipolo (debye)	Energia de dissociação da ligação (kJ/mol)
HF	1,91	543
HCl	1,08	419
HBr	0,80	354
HI	0,42	287

Assim, o fator determinante é a força da ligação (que esta relacionada, nestes casos, ao raio atômico e, portanto, ao comprimento da ligação).

Além disso, a estabilidade da base conjugada de cada um destes ácidos interfere no estabelecimento de um equilíbrio. Em íons maiores, mais polarizáveis, a carga negativa está menos concentrada. Assim, entre F^- , Cl^- , Br^- e I^- , o iodeto será a base mais fraca e, em soluções aquosas diluídas desses ácidos, somente o fluoreto agirá como base, estabelecendo o equilíbrio:



A alta polarização da ligação H-O nos oxiácidos é dos principais fatores de sua acidez. O $HClO_3$ e o $HClO_4$ são ácidos fortes. Aliás, o ácido perclórico é um dos ácidos mais fortes. Os valores de K_a para os oxiácidos do cloro são:

$$HClO = 3,2 \cdot 10^{-8}$$

$$HClO_2 = 1,1 \cdot 10^{-2}$$

$$HClO_3 =$$

$$HClO_4 =$$

Podemos perceber que o aumento no número de oxigênios implica no aumento da acidez dos oxiácidos. Isto pode ser explicado pelo aumento da polarização da ligação H-O devido à atração da nuvem eletrônica pelos átomos de oxigênio, mais eletronegativos.

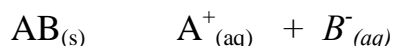
Raciocínio semelhante pode ser feito para a avaliação das forças relativas das bases. Quanto mais disponível for o par de elétrons da espécie, mais facilmente se ligará o H^+ e mais forte será, então, a base. Grupos mais eletronegativos diminuem a força das bases, enquanto grupos menos eletronegativos terão efeito contrário.

Outros fatores interferem na força de um ácido, principalmente nos ácidos orgânicos que serão estudados no último livro dessa coleção.

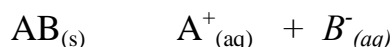
EQUILÍBRIO DE DISSOLUÇÃO: A CONSTANTE DE EQUILÍBRIO DO PRODUTO DE SOLUBILIDADE K_{PS}

O estudo dos equilíbrios de dissolução enfoca a solubilidade de substâncias iônicas (todos os sais e todas as bases exceto as amínicas e NH_3).

Suponha uma substância iônica do tipo A^+B^- sofrendo dissociação iônica na água:



Agora suponha uma quantidade de substância “AB” acima no limite de solubilidade, sendo adicionada à água:



Ocorre equilíbrio dinâmico entre o corpo de chão (sólido) e seus íons dissociados em solução saturada (fase aquosa).

$$K_c = [A^+] [B^-]$$

Mas atenção, não existe concentração de AB, uma vez que, sendo sólido, não está dissolvido, não tendo como expressar sua concentração. Portanto, quando levamos em consideração apenas o efeito da dissolução do material iônico em água, calculamos a constante de equilíbrio do produto de solubilidade K_{ps}.

$$K_{ps} = [A^+] [B^-]$$

Chamando a concentração de A⁺ de S e a concentração de B⁻ também de S, teremos:

$$K_{ps} = S \times S = S^2 \quad S = \sqrt{K_{ps}} \text{ /mol;L}^{-1}$$

Nos sais pouco solúveis (solubilidade menor que 0,01mol/L) o produto da concentração molar de íons é uma constante a uma determinada temperatura, esse produto (K_{ps}) é chamado produto de solubilidade.

Supersaturação e formação de precipitados

A solução de um eletrólito dificilmente solúvel fica saturada quando o produto das concentrações (ou mais rigorosamente das atividades) dos seus íons atinge um dado valor constante a uma dada temperatura, chamado produto de solubilidade (K_{ps}).

Ex: $PbSO_4 \rightleftharpoons Pb^{++} + SO_4^{--}$ $K_{ps} = [Pb^{++}] [SO_4^{--}] = 2,2 \times 10^{-8}$
 solução diluída $[Pb^{++}] [SO_4^{--}] < 2,2 \times 10^{-8}$ não ocorre precipitação
 solução saturada $[Pb^{++}] [SO_4^{--}] = 2,2 \times 10^{-8}$ não ocorre precipitação
 solução supersaturada $[Pb^{++}] [SO_4^{--}] > 2,2 \times 10^{-8}$ ocorre precipitação

só há formação de precipitado quando o produto das concentrações (ou mais rigorosamente das atividades) dos íons correspondentes ultrapassar o valor do produto de solubilidade do precipitado a uma dada temperatura.

Exercício resolvido:

A uma solução de nitrato de chumbo adicionou-se sulfato de sódio 0,0001M. Há formação de precipitado? A partir de que concentração do sulfato de sódio isto ocorre?

$$[\text{Pb}^{++}] = [\text{SO}_4^{--}] = 0,0001\text{M}$$

$$[\text{Pb}^{++}] \cdot [\text{SO}_4^{--}] > 2,2 \times 10^{-8}$$

$$0,0001 \times 0,0001 > 2,2 \times 10^{-8}$$

$$1 \times 10^{-8} \text{ não é } > \text{ que } 2,2 \times 10^{-8}$$

R - não há formação de precipitado nessa concentração do sulfato de sódio

Cálculo da concentração em que ocorre a precipitação

$$[\text{Pb}^{++}] = [\text{SO}_4^{--}] = X$$

$$X \cdot X = 2,2 \times 10^{-8}$$

$$X^2 = 2,2 \times 10^{-8}$$

$$X = \sqrt{2,2 \times 10^{-8}}$$

$$X = 1,48 \times 10^{-4}$$

A medida que a substância precipita diminuem progressivamente as concentrações dos íons correspondentes.

Logo que seu produto atinja o valor do K_{ps} do precipitado estabelecerá um equilíbrio dinâmico entre o precipitado e a solução e terminará a precipitação.

A fase líquida será constituída por uma solução de PbSO_4 saturada a uma dada temperatura.

Considera-se uma precipitação completa quando a quantidade do composto a precipitar que ainda fica em solução for inferior ao limite de precisão da pesagem ou seja quando não ultrapassar 0,0002g

Solubilidade dos precipitados

Influência do excesso de agente precipitante

-a precipitação será mais completa se aumentarmos a quantidade do agente precipitante. O excesso poderá ser até 1,5 vezes a quantidade mínima calculada.

Ex: precipitação do PbSO_4 com H_2SO_4 se aumentarmos o fator $[\text{SO}_4^{--}]$ diminuiremos o fator $[\text{Pb}^{++}]$

-o método exige cuidados um grande excesso de precipitante pode causar:

.aumento na solubilidade do precipitado.

Ex: precipitação do HgI_2 pelo KI com um excesso de KI forma-se o sal complexo $\text{K}[\text{HgI}_4]$ solúvel.

.a precipitação do agente precipitante

Ex: precipitação da dimetilglioxima na precipitação do níquel

Tabela - Produto de solubilidade

Substância	Fórmula	K_{ps}
hidróxido de alumínio	$Al(OH)_3$	2×10^{-32}
carbonato de bário	$BaCO_3$	$8,1 \times 10^{-9}$
cromato de bário	$BaCrO_4$	$2,4 \times 10^{-10}$
fluoreto de bário	BaF_2	$1,7 \times 10^{-6}$
iodato de bário	$Ba(IO_3)_2$	$1,5 \times 10^{-9}$
permanganato de bário	$BaMnO_4$	$2,5 \times 10^{-10}$
oxalato de bário	BaC_2O_4	$2,3 \times 10^{-8}$
sulfato de bário	$BaSO_4$	$1,0 \times 10^{-10}$
hidróxido de berílio	$Be(OH)_2$	$7,0 \times 10^{-22}$
hipoclorito de bismuto	$BiClO$	$7,0 \times 10^{-9}$
sulfeto de bismuto	Bi_2S_3	$1,0 \times 10^{-97}$
carbonato de cádmio	$CdCO_3$	$2,5 \times 10^{-14}$
oxalato de cádmio	CdC_2O_4	$1,5 \times 10^{-8}$
sulfeto de cádmio	CdS	$1,0 \times 10^{-28}$
carbonato de cálcio	$CaCO_3$	$8,7 \times 10^{-9}$
fluoreto de cálcio	CaF_2	$4,0 \times 10^{-11}$
hidróxido de cálcio	$Ca(OH)_2$	$5,5 \times 10^{-6}$
oxalato de cálcio	CaC_2O_4	$2,6 \times 10^{-9}$
sulfato de cálcio	$CaSO_4$	$1,9 \times 10^{-4}$
brometo de cobre I	$CuBr$	$5,2 \times 10^{-9}$
cloreto de cobre I	$CuCl$	$1,2 \times 10^{-6}$
iodeto de cobre I	CuI	$5,1 \times 10^{-12}$
tiocianeto de cobre I	$CuSCN$	$4,8 \times 10^{-15}$
hidróxido de cobre II	$Cu(OH)_2$	$1,6 \times 10^{-19}$
sulfeto de cobre II	CuS	$9,0 \times 10^{-36}$
hidróxido de ferro II	$Fe(OH)_2$	$8,0 \times 10^{-16}$
hidróxido de ferro	$Fe(OH)_3$	$4,0 \times 10^{-38}$

III	iodato de lantânio	$\text{La}(\text{IO}_3)_3$	$6,0 \times 10^{-10}$
	cloreto de chumbo	PbCl_2	$1,6 \times 10^{-5}$
II	cromato de chumbo	PbCrO_4	$1,8 \times 10^{-14}$
II	iodeto de chumbo	PbI_2	$7,1 \times 10^{-9}$
II	oxalato de chumbo	PbC_2O_4	$4,8 \times 10^{-10}$
II	sulfato de chumbo	PbSO_4	$1,6 \times 10^{-8}$
II	sulfeto de chumbo	PbS	$8,0 \times 10^{-28}$
	fosfato de amônio-magnésio	MgNH_4PO_4	$2,5 \times 10^{-13}$
	carbonato de magnésio	MgCO_3	$1,0 \times 10^{-5}$
	hidróxido de magnésio	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	$1,2 \times 10^{-11}$
	oxalato de magnésio	MgC_2O_4	$9,0 \times 10^{-5}$
	hidróxido de manganês	$\text{Mn}(\text{OH})_2$	$4,0 \times 10^{-14}$
II	sulfeto de manganês	MnS	$1,4 \times 10^{-15}$
	brometo de mercúrio I	Hg_2Br_2	$5,8 \times 10^{-23}$
	cloreto de mercúrio I	Hg_2Cl_2	$1,3 \times 10^{-18}$
	iodeto de mercúrio I	Hg_2I_2	$4,5 \times 10^{-29}$
	sulfeto de mercúrio II	HgS	$4,0 \times 10^{-53}$
	arseniato de prata	Ag_3AsO_4	$1,0 \times 10^{-22}$
	brometo de prata	AgBr	$4,0 \times 10^{-13}$
	carbonato de prata	Ag_2CO_3	$8,2 \times 10^{-12}$
	cloreto de prata	AgCl	$1,0 \times 10^{-10}$
	cromato de prata	Ag_2CrO_4	$1,1 \times 10^{-12}$
	cianeto de prata	$\text{Ag}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$	$5,0 \times 10^{-12}$
	iodato de prata	AgIO_3	$3,1 \times 10^{-8}$

iodeto de prata	AgI	$1,0 \times 10^{-16}$
fosfato de prata	Ag ₃ PO ₄	$1,3 \times 10^{-20}$
sulfeto de prata	Ag ₂ S	$2,0 \times 10^{-49}$
tiocianeto de prata	AgSCN	$1,0 \times 10^{-12}$
oxalato de estrôncio	SrC ₂ O ₄	$1,6 \times 10^{-7}$
sulfato de estrôncio	SrSO ₄	$3,8 \times 10^{-7}$
cloreto de talio I	TlCl	2×10^{-4}
sulfeto de talio I	Tl ₂ S	5×10^{-22}
ferrocianeto de zinco	Zn ₂ Fe(CN) ₆	$4,1 \times 10^{-16}$
oxalato de zinco	ZnC ₂ O ₄	$2,8 \times 10^{-8}$
sulfeto de zinco	ZnS	$1,0 \times 10^{-21}$

Exercícios – reações de precipitação

1. Cálculo do Kps a partir da solubilidade

- 1.1. Um litro de solução saturada, a 25 °C de oxalato de cálcio é evaporado à secura e dá resíduo de 0,0061 g de CaC₂O₄. Calcular a solubilidade do sal a 25 °C.
- 1.2. É possível recuperar o íon prata de chapas fotográficas usadas precipitando-o na forma de AgCl. A solubilidade do AgCl é $1,0 \times 10^{-3}$ g/L. Calcular o Kps.
- 1.3. Encontra-se experimentalmente que $1,2 \times 10^{-3}$ mol de iodeto de chumbo PbI₂, se dissolve em 1 L de solução aquosa a 25 °C. Qual o Kps a essa temperatura?
- 1.4. Uma solução saturada de hidróxido de cálcio tem pH 12,35. Qual o pH do Ca(OH)₂?
- 1.5. Calcule o Kps do iodeto de cobre. A solubilidade do Cu(IO₃)₂ em água é 0,13 g/mL.

2. Cálculo da solubilidade a partir do Kps.

- 2.1. Calcular a solubilidade em g/L do fluoreto de cálcio, sabendo que o Kps do CaF₂ é $3,4 \times 10^{-11}$.
- 2.2. Qual a solubilidade do sulfato de cálcio em g/L, sabendo que o Kps do CaSO₄ é $2,4 \times 10^{-5}$.
- 2.3. Calcule a solubilidade do sulfato de estrôncio. Kps SrSO₄ é $2,5 \times 10^{-7}$.
- 2.4. A barita é mineral comum do bário. Pelo produto de solubilidade encontre a solubilidade em g/L do BaSO₄.
- 2.5. Qual a solubilidade do PbF₂ em água? Kps do fluoreto de chumbo é $2,7 \times 10^{-8}$.
- 2.6. A solubilidade molar do Ba₃(PO₄)₂ em água é $1,4 \times 10^{-8}$ mol/L. Qual o valor do Kps para o sal?

3. Cálculo da solubilidade de sal pouco solúvel em solução com um íon comum.

3.1 Qual a solubilidade em g/L e mg/L dos seguintes sais:

- Sulfato de chumbo na presença de uma solução 2×10^{-3} M de sulfato de sódio.
- Carbonato de níquel na presença de uma solução de carbonato de potássio 1 M

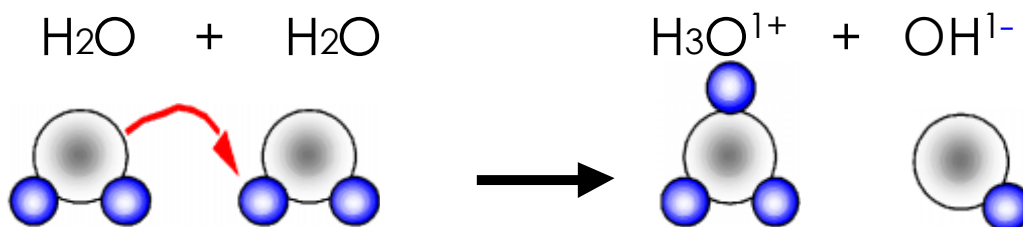
3.2 Qual a solubilidade do oxalato de cálcio em presença de cloreto de cálcio 0,15 M. $K_{ps} \text{CaC}_2\text{O}_4 = 2,3 \times 10^{-9}$.

3.3 Calcule a solubilidade em g/L de SrSO_4 em sulfato de sódio 0,15 M. $K_{ps} \text{SrSO}_4$ é $2,5 \times 10^{-7}$.

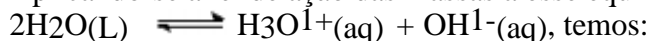
3.4 A solubilidade do sulfato de prata em água foi determinada como 8 g/L. Qual a solubilidade deste sal em solução de sulfato de sódio 0,75 M?

EQUILÍBRIO IÔNICO DA ÁGUA: pH e pOH

Verificou-se experimentalmente que a cada 560 milhões de moléculas de água, uma delas sofre auto ionização, sendo que uma molécula transfere um H^{1+} para a outra. Portanto, na água não encontramos apenas moléculas de H_2O , encontramos, também, em menor quantidade, moléculas de H_3O^{1+} e de OH^{1-} em equilíbrio. A esse processo, dá-se o nome de auto-ionização e esquematizamos conforme a ilustração:



Aplicando-se a lei de ação das massas a esse equilíbrio da água, dada pela reação:

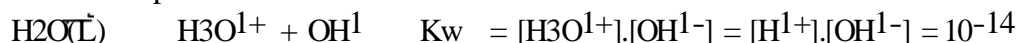


$$K_w = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]}$$

Porém, a parte líquida presente no sistema não participa do equilíbrio químico, uma vez que apresentará concentração constante. Assim, esse valor invariável da concentração do solvente é incorporado pela constante de equilíbrio K_w .

A maneira correta de se aplicar a lei de ação das massas ao equilíbrio iônico da água é: $K_w = [\text{H}_3\text{O}^{1+}][\text{OH}^{1-}]$. Como se costuma representar o íon hidrônio na forma de próton, o equilíbrio iônico da água, também poderia ser representado por $K_w = [\text{H}^{1+}][\text{OH}^{1-}]$.

Tanto num caso, quanto no outro a constante de equilíbrio K_w valerá 10^{-14} , numa temperatura de 25°C .



O K_w sofre influência da temperatura, assim como qualquer constante de equilíbrio:

T ($^\circ\text{C}$)	$k_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$
10	$0,29 \cdot 10^{-14}$
20	$0,68 \cdot 10^{-14}$
25	$1,008 \cdot 10^{-14}$
30	$1,47 \cdot 10^{-14}$
40	$2,92 \cdot 10^{-14}$
50	$5,48 \cdot 10^{-14}$
60	$9,62 \cdot 10^{-14}$
100	$51,3 \cdot 10^{-14}$

ESCALAS DE pH e pOH

As escalas de pH (potencial hidrogeniônico) e pOH (potencial hidroxiliônico) visam definir valores que determinem a acidez, a basicidade ou a neutralidade das soluções diluídas.

Tudo começou quando o químico dinamarquês Sørensen iniciou suas pesquisas sobre métodos de controle de qualidade da cerveja. A cerveja apresentava uma certa acidez, mínima, em decorrência de quantidades ínfimas de íons H^{1+} na solução. Na grande maioria das vezes, esses valores de acidez, ou concentração dos íons H^{1+} em solução, era representado por potência de 10 negativas (10^{-6} , 10^{-5} , etc.). Por que não indicar esses valores tão pequenos através de uma escala de valores positivos?? Assim, ele definiu:

$$\text{pH} = -\log [\text{H}^+] \quad \text{pOH} = -\log [\text{OH}^-]$$

Como conseqüência da definição podemos calcular os valores de pH e pOH para a auto-ionização da água:

$$[\text{H}^+] = 10^{-7} \text{ mol/L} \quad \text{pH} = -\log [\text{H}^+] = -\log 10^{-7} = 7$$

$$[\text{OH}^-] = 10^{-7} \text{ mol/L} \quad \text{pOH} = -\log [\text{OH}^-] = -\log 10^{-7} = 7$$

pH = pOH = 7 indica meio neutro, onde $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$ a 25°C

Somando-se o pH com o pOH, encontramos o pKa. Isto é, a soma do pH com o pOH dá sempre 14. Com essa característica, conhecendo o pH ou o pOH de uma solução podemos determinar a concentração tanto de H^+ quanto de OH^- .

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14$$

Sistemas onde a $[\text{H}^+]$ é igual à $[\text{OH}^-]$ é definido como NEUTRO. Sistemas onde a $[\text{H}^+]$ é maior do que a $[\text{OH}^-]$ é definido como ÁCIDO. Sistemas onde a $[\text{H}^+]$ é menor do que a $[\text{OH}^-]$ é definido como BÁSICO.

Para transformar pH, ou pOH, em concentrações em quantidade de matéria (mol.^{-1}), basta elevar o valor do pH ou do pOH à potência de 10, com o expoente negativo:

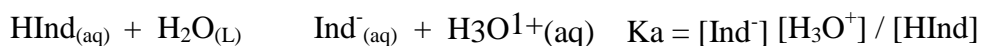
$$\text{pH} = 5 \quad [\text{H}^+] = 10^{-5} \text{mol.}^{-1} \text{ de } \text{H}^+.$$

$$\text{pOH} = 12 \quad [\text{OH}^-] = 10^{-12} \text{mol.}^{-1} \text{ de } \text{OH}^-.$$

ESCALA DE pH	
	14
	13
	12
	11
	10
	9
	8
p H	7 $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$ Meio Neutro
	6
	5
	4
	3 $[\text{H}^+] > [\text{OH}^-]$ Meio Ácido
	2
	1

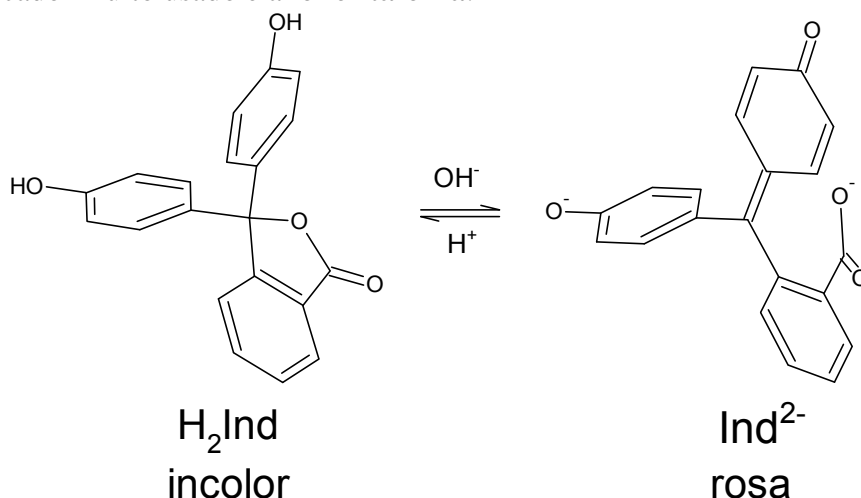
INDICADORES ÁCIDO-BASE

Uma maneira bastante simples de indicar o caráter ácido-base de uma solução, é a adoção de corantes que geram cores diferentes dependendo do pH. Esses compostos são ácidos orgânicos fracos. Assim, suas soluções aquosas envolverão o seguinte equilíbrio:



Na equação acima, HInd representa a molécula neutra do indicador e, Ind⁻, sua base conjugada. Se HInd e Ind⁻ apresentam cores distintas, alterações neste equilíbrio poderão ser detectadas visualmente. Por exemplo, a adição de ácido ao sistema causaria aumento na concentração de HInd e diminuição na concentração de Ind⁻. Com isto, na cor observada predominam tons característicos do HInd. Já a adição de base deslocaria o equilíbrio no sentido contrário, fazendo prevalecer a cor de Ind⁻.

Um indicador muito usado é a fenolftaleína:



Ao perder o segundo H⁺, o par de elétrons fica deslocalizado nos anéis, sendo este o principal fator para a mudança de cor para rosa. A mudança de incolor para rosa é percebida em pH = 8,2. A coloração torna-se intensa a partir de pH = 10.

A tabela abaixo mostra alguns outros exemplos de indicadores com as respectivas faixas de pH em que são observadas mudanças de cores. Observe que há indicadores que apresentam mais de uma faixa de viragem (faixa de pH onde ocorre a mudança de cor). São ácidos polipróticos em que cada espécie iônica derivada apresenta uma coloração diferente. Por exemplo, o azul-de-timol, muda da cor vermelha (H_2Ind) para a amarela ($HInd^-$) entre pH 1,2 e 2,8, da amarela para a azul (Ind^{2-}), entre pH 8,0 e 9,6.

Mudanças de cor de alguns indicadores ácido-base		
Indicador	Mudança de cor	Faixa de pH em que ocorre a mudança de cor
Azul-de-timol	Vermelha para amarela	1,2 – 2,8
Vermelho-do-congo	Azul para vermelha	3,0 – 5,0
Alaranjando-de-metil	Vermelha para amarela	3,2 – 4,4
Vermelho-de-metila	Vermelha para amarela	4,8 – 6,0
Azul-de-bromotimol	Amarela para azul	6,0 – 7,6
Vermelho-de-cresol	Amarela para vermelha	7,0 – 8,8
Azul-de-timol	Amarela para azul	8,0 – 9,6
Fenolftaleína	Incolor para rosa	8,2 – 10,0
Timolftaleína	Incolor para azul	9,4 – 10,6
alizarina	Amarela para vermelha	10,1 – 12,0

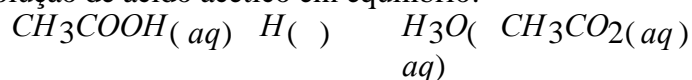
Os indicadores são, em geral, obtidos de extratos vegetais. A cor das hortênsias por exemplo, depende do pH de sua seiva, que está diretamente relacionado à acidez do solo. Em solo ácido observam-se flores azuis e em solo alcalino as flores são cor-de-rosa. O repolho roxo contém uma gama de corantes indicadores. Seu extrato varia da cor vermelha em meio fortemente ácido a amarela em meio fortemente básico, passando por tonalidades de azul, roxo e verde, em valores de pH intermediários.

SOLUÇÃO TAMPÃO

Solução tampão é aquela que tem a propriedade de sofrer variação desprezível no pH quando receber pequena quantidade de ácido ou base. Na verdade, um tampão é uma mistura de ácidos e bases conjugadas fracas que estabilizam o pH de uma solução fornecendo uma fonte ou um sumidouro de prótons.

Tampão ácido: é a solução preparada a partir da adição de um ácido fraco e o sal de sua base conjugada, tamponando sistemas em $pH < 7,0$ ($25^\circ C$).

Imagine uma solução de ácido acético em equilíbrio:



Se adicionarmos um ácido forte a esta solução, os H^+ recém-chegados migrarão para o CH_3CO^- , deslocando o equilíbrio para a esquerda, formando maior quantidade de CH_3COOH e H_2O . Como resultado, os íons H^+ adicionados são consumidos, fazendo com que a quantidade inicial de H^+ se mantenha, não alterando o pH.

Adicionando uma base forte, os íons OH^- removerão prótons do ácido acético (CH_3COOH),² produzindo CH_3CO^- e H_2O , fazendo com que a concentração de OH^- fique inalterada e, conseqüentemente, a de H^+ também, não modificando o pH.

Nos tampões ácidos, o ácido fraco, HA, transfere prótons para os íons OH^- fornecidos pela base forte. A base conjugada, A^- , do ácido fraco, aceita prótons dos íons H_3O^+ fornecidos por um ácido forte, não alterando a concentração de H^+ , bem como o pH.

Tampão básico: é a solução preparada adicionando uma base fraca e um sal de seu ácido conjugado, tamponando sistemas em $pH > 7,0$ ($25^\circ C$).

Nos tampões básicos o efeito é muito similar aos tampões ácidos.

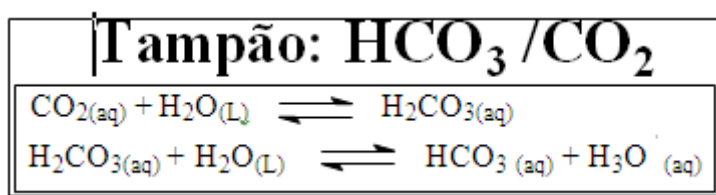
Para os cálculos envolvendo as soluções tampões, utilizamos a equação de Henderson-Hasselbach:

$$pH = pK_a - \log \frac{[ácido]}{[sal]}$$

Sangue: Um Sistema Tamponado

Em condições normais, o sangue humano tem o pH entre 7,35 e 7,45. Quando o pH do sangue cai abaixo dessa faixa, ocorre o que chamamos de acidose e, acima dela, a alcalose, resultando em morte em questão de minutos. Este pH é controlado por um sistema de tampões.

A razão entre o íon hidrogenocarbonato (HCO_3^-) e o ácido carbônico (H_2CO_3) no sangue é de aproximadamente 20:1. Na verdade o H_2CO_3 está presente em pequenas quantidades (não é estável), sendo que esta proporção de 20:1 inclui também o CO_2 dissolvido no sangue:



A concentração de ácido carbônico é controlada pela respiração. Respirando com dificuldade, num episódio de asma, por exemplo, eliminamos menos CO_2 e a concentração de H_3O^+ aumenta, podendo gerar a acidose respiratória. A liberação excessiva de ácido lático na corrente sanguínea, após exercícios físicos pesados por exemplo, pode causar acidose metabólica (abaixamento do pH do sangue). A reação normal neste caso é aumentar a taxa de respiração (por isso ficamos ofegantes quando corremos) de modo a eliminar o CO_2 , consumindo parte do ácido lático que está em excesso.

Exercício

01. Suponha que estejamos cultivando bactérias que requeiram um ambiente ácido e que desejamos preparar um tampão com pH aproximadamente igual a 4. Como primeira tentativa, preparamos uma solução-tampão adicionando $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na}(\text{aq})$

$0,040\text{mol/l}$ a $\text{CH}_3\text{COOH}(\text{aq})$ $0,080\text{mol/l}$. Qual o pH desta solução tampão preparada sabendo-se que o pK_a do ácido é igual a 4,75? (Considere $\log 2 = 0,30$)

02. Qual a massa de Na_2CO_3 deve ser adicionada a 124g de ácido carbônico dissolvidos e

formando uma solução tampão de 1 l e pH de 9,5? (Considere $\text{pK}_{a2} \text{H}_2\text{CO}_3 = 10,25$ e $10^{-0,75} = 0,18$)

PROCESSO HABER-BOSCH DE PRODUÇÃO DA AMÔNIA



Fritz Haber (1868-1934) em colaboração com o engenheiro químico Carl Bosh (1874-1940).

Para se obter um bom rendimento em processos industriais, os químicos freqüentemente alteram o equilíbrio químico em vários fatores ao mesmo tempo. A síntese da amônia pelo método Haber é um bom exemplo.

Considere que o equilíbrio abaixo apresenta baixo rendimento e velocidade quase nula, a 25°C e 1 atm:



Para aumentar a quantidade de NH_3 no menor tempo possível (lembre-se que os processos industriais precisam de bons rendimentos e baixos custos), Haber pensou em dois fatores: pressão e catalisador.

Um aumento da pressão deslocaria o equilíbrio para a direita, no sentido de menor volume. E, o catalisador faria com que o equilíbrio fosse alcançado no menor tempo possível.

Mais tudo isso ainda não era suficiente. Como proceder para aumentar a velocidade do processo?

A melhor alternativa seria aumentar a temperatura, mas nesse ponto havia um problema sério: como a reação direta é exotérmica, um aumento da temperatura aumentaria a velocidade do processo, mas deslocaria o equilíbrio para a esquerda e isso não era conveniente.

Analisando a tabela abaixo, note que:

Quanto maior a temperatura, menor o rendimento; quanto maior a pressão, maior o rendimento.

Os efeitos da temperatura e da pressão na produção de amônia pelo método Haber (% NH_3 no equilíbrio)

°C	K	10 atm	50 atm	100 atm	300 atm	1000 atm
200	0,4	51	74	82	90	98
300	$4 \cdot 10^{-3}$	15	39	52	71	93
400	$2 \cdot 10^{-4}$	4	15	25	47	80
500	$2 \cdot 10^{-5}$	1	6	11	26	57
600	$3 \cdot 10^{-6}$	0,5	2	5	14	31

Como conciliar, então, esses dois fatores antagônicos?

É neste ponto que se destaca o mérito de Haber, pois, através de seu método, ele descobriu condições economicamente aceitáveis para produzir amônia e conciliar esses dois fatores: pressão de 200 a 600 atm, 450°C e catalisadores (uma mistura de Fe, K_2O e Al_2O_3).

Atingindo um rendimento de aproximadamente 50%, seu método permitia ainda que as sobras de N_2 e H_2 fossem recicladas para produzir mais amônia.

O processo Haber é mais um exemplo do impacto que a Química pode provocar na sociedade.

Em 1914, no início da Primeira Guerra Mundial, a Alemanha era dependente dos depósitos de nitrato de sódio que existiam no Chile, usados na fabricação de explosivos.

Durante a guerra, navios da marinha adversária bloquearam os portos da América do Sul e a Alemanha passou a utilizar exaustivamente o processo Haber pra produzir amônia e seus derivados usados em explosivos. Muitos analistas afirmam que a guerra teria durado menos tempo se a Alemanha não conhecesse o processo desenvolvido por Haber, um convicto patriota, que também pesquisou o uso do gás cloro como arma química de guerra. Devido a esse envolvimento com os esforços de guerra, seu prêmio Nobel de Química foi muito criticado. Interessante – e irônico – também é o fato de que Haber foi expulso da Alemanha, em 1933, por ser judeu. Certamente ele não viveu o suficiente para ver seu método contribuir na produção de alimentos para bilhões de pessoas e todas as raças.

Texto extraído do livro “Química: Realidade e contexto”, Antônio Lembo

Uma Curiosidade Mais do Que Interessante

Em 1914, no início da Primeira Guerra Mundial, a Alemanha era dependente dos depósitos de nitrato de sódio que existiam no Chile, usados na fabricação de explosivos.

Durante a Guerra, navios da marinha adversária bloquearam os portos da América do Sul, e a Alemanha passou a utilizar exaustivamente o processo Haber para produzir amônia e seus derivados usados em explosivos. Muitos analistas afirmam que a Guerra teria durado menos tempo se a Alemanha não conhecesse o processo desenvolvido por Haber, um convicto patriota, que também pesquisou o uso de gás cloro como arma química de guerra. Devido a esse envolvimento com os esforços de guerra, seu prêmio Nobel de Química foi muito criticado. Interessante – e irônico – também é o fato de que Haber foi expulso da Alemanha, em 1933, por ser judeu. Certamente ele não viveu o suficiente para ver seu método contribuir para a produção de alimentos para bilhões de pessoas de todas as raças. (Química – Realidade e Contexto – LEMBO. Editora Ática. Vol. Único)

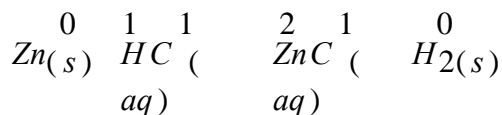
ELETROQUÍMICA

A eletroquímica é a parte da química que aborda os fenômenos relacionados à movimentação de elétrons em fenômenos químicos, gerando eletricidade, ou possibilitando a realização de reações não-espontâneas.

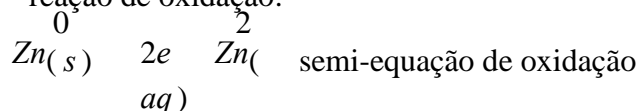
A eletroquímica utiliza reações espontâneas para produzir eletricidade e também, usa a eletricidade para forçar reações químicas não-espontâneas a ocorrerem.

Na eletroquímica, elementos se oxidam (perdem elétrons) enquanto outros se reduzem (recebem elétrons), de maneira que representaremos tais fenômenos através de equações denominadas de equações eletroquímicas, seja de oxidação, de redução, ou se agrupadas numa só, de oxirredução.

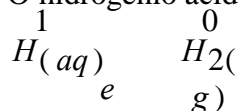
Vimos no estudo das reações inorgânicas que as reações classificadas como de “simples troca” são na verdade reações de oxirredução como se observá abaixo:



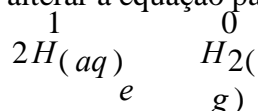
O zinco alterou seu nox de 0 para 2+. Para tanto teve que perder elétrons (2), numa semi-reação de oxidação:



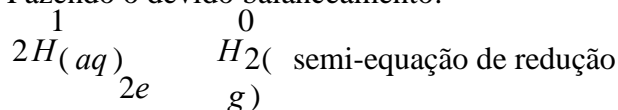
O hidrogênio ácido (H⁺) alterou seu nox de 1+ para 0. Para tanto teve que receber elétron (1):



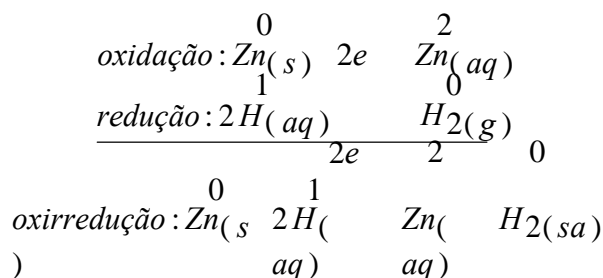
Como não existe hidrogênio atômico na natureza e sim hidrogênio molecular (H₂), devemos alterar a equação para:



Fazendo o devido balanceamento:



Somando-se as duas semi-equações, obteremos a equação de oxirredução:



Desse comentário podemos extrair
3 afirmações:

- 1) Não existe oxidação sem redução, e vice-versa.
Para que um átomo possa perder elétron(s) é necessário que outro o(s) receba. Para que um átomo receba elétron(s) é necessário que outro o(s) perca. Assim, não existe semi-reação de oxidação nem semi-reação de redução. Esta análise é puramente conceitual, uma vez que os elétrons nunca estão livres por completo.
- 2) O total de elétrons perdidos tem de ser exatamente igual ao total de elétrons recebidos.
- 3) Elétrons perdidos são indicados à direita da flecha. Elétrons recebidos, à esquerda.

Na reação do zinco metálico e ácido clorídrico analisada, o íon cloreto (Cl^-) é um espectador.

Como Saber se um Elemento se Oxida ou se Reduz?

Uma das maneiras é analisar a fila de reatividade dos metais mostrada no tópico sobre reações inorgânicas de simples-troca e que apresentaremos novamente abaixo:

FILA DE REATIVIDADE DOS METAIS

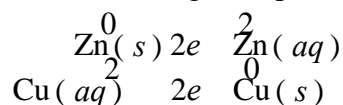
Família 1 > Família 2 > A > Mn > Zn > Cr > Fe > Ni > Sn > Pb > H >
Cu > Hg > Ag > Pt > Au

Macete: Aluno Maneiro Zincado Cromado Ferra Ninfeta Safada Chumbada Hidrogenando seu
Cobre, Mercurando sua Prata e PlatinandoseuOuro.

Elementos à esquerda são mais reativos que os da direita e, portanto, aqueles fornecem elétrons para estes.

Analisando a localização do zinco (Zn) e do cobre (Cu) na fila de reatividade, percebemos que o zinco é bem mais reativo que o cobre. Portanto, numa possível reação entre zinco e cobre, por oxirredução, o zinco sofrerá oxidação, enquanto o cobre será obrigado a sofrer redução.

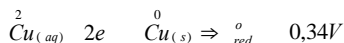
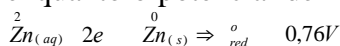
Contudo, o cobre só poderá receber tais elétrons se estiver na forma de cátion. Então, só ocorrerá reação entre zinco e cobre se houver a seguinte procedência:



A segunda possibilidade será analisando o potencial de redução dos elementos químicos, cujos valores são tabelados e tomados segundo uma comparação com o eletrodo padrão de hidrogênio (EPH) que, por convenção, possui potencial padrão igual a zero ($E^\circ = 0\text{Volt}$), conforme se observa:

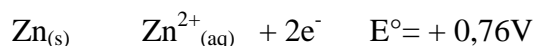
Tabela de Alguns Potenciais-padrão de redução E°_{red} em solução aquosa (condições padrão: $T = 25^\circ\text{C}$, $P = 1\text{atm}$, $M = 1\text{mol/L}$)		
$\text{Li}^+(\text{aq}) + e^-$	$\text{Li}(\text{s})$	- 3,05
$\text{K}^+(\text{aq}) + e^-$	$\text{K}(\text{s})$	- 2,93
$\text{Ba}^{2+}(\text{aq}) + 2 e^-$	$\text{Ba}(\text{s})$	- 2,90
$\text{Ca}^{2+}(\text{aq}) + 2 e^-$	$\text{Ca}(\text{s})$	- 2,87
$\text{Na}^+(\text{aq}) + e^-$	$\text{Na}(\text{s})$	- 2,71
$\text{Mg}^{2+}(\text{aq}) + 2 e^-$	$\text{Mg}(\text{s})$	- 2,37
$\text{Al}^{3+}(\text{aq}) + 3 e^-$	$\text{Al}(\text{s})$	- 1,66
$\text{Mn}^{2+}(\text{aq}) + 2 e^-$	$\text{Mn}(\text{s})$	- 1,18
$\text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2 e^-$	$\text{Zn}(\text{s})$	- 0,76
$\text{Cr}^{3+}(\text{aq}) + 3 e^-$	$\text{Cr}(\text{s})$	- 0,74
$\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + 2 e^-$	$\text{Fe}(\text{s})$	- 0,44
$\text{Cr}^{3+}(\text{aq}) + e^-$	$\text{Cr}^{2+}(\text{aq})$	- 0,41
$\text{Co}^{2+}(\text{aq}) + 2 e^-$	$\text{Co}(\text{s})$	- 0,28
$\text{Ni}^{2+}(\text{aq}) + 2 e^-$	$\text{Ni}(\text{s})$	- 0,25
$\text{Sn}^{2+}(\text{aq}) + 2 e^-$	$\text{Sn}(\text{s})$	- 0,14
$\text{Pb}^{2+}(\text{aq}) + 2 e^-$	$\text{Pb}(\text{s})$	- 0,13
$2 \text{H}^+(\text{aq}) + 2 e^-$	$\text{H}_2(\text{s})$	0,00
$\text{AgBr}(\text{s}) + e^-$	$\text{Ag}(\text{s}) + \text{Br}^-(\text{aq})$	+ 0,07
$\text{Sn}^{4+}(\text{aq}) + 2 e^-$	$\text{Sn}^{2+}(\text{aq})$	+ 0,15
$\text{O}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O} + 4e^-$	4OH^-	+0,40
$\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + e^-$	$\text{Cu}^+(\text{aq})$	+ 0,15
$\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2 e^-$	$\text{Cu}(\text{s})$	+ 0,34
$\text{I}_2(\text{aq}) + e^-$	$\text{I}^-(\text{aq})$	+ 0,52
$\text{I}_2(\text{s}) + 2 e^-$	$2 \text{I}^-(\text{aq})$	+ 0,53
$\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + e^-$	$\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$	+ 0,77
$\text{Hg}_2^{2+}(\text{aq}) + 2 e^-$	$2 \text{Hg}(\text{l})$	+ 0,79
$\text{Ag}^+(\text{aq}) + e^-$	$\text{Ag}(\text{s})$	+ 0,80
$\text{Br}_2(\text{l}) + 2e^-$	$2 \text{Br}^-(\text{aq})$	+ 1,07
$\text{O}_2(\text{g}) + 4\text{H}^+(\text{aq}) + 4e^-$	$2 \text{H}_2\text{O}$	+ 1,23
$\text{Cl}_2(\text{g}) + 2 e^-$	$2 \text{Cl}^-(\text{aq})$	+ 1,36

Pela tabela, observa-se que o potencial de redução-padrão do zinco é igual a $-0,76\text{ Volt}$, enquanto o potencial de redução do cobre é $+0,34\text{ Volt}$:

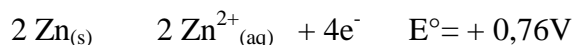


Como o maior valor de potencial de redução está para o cobre, este, na presença do zinco, tende a sofrer redução, enquanto o zinco, cujo potencial de redução é bem menor que o do cobre, será forçado a oxidar.

Obs.1: Invertendo-se a redução, obteremos a oxidação. Nesse caso, o potencial será o mesmo, exceto que terá seu valor modificado:



Obs.2: O valor do potencial é uma característica do material e não da quantidade deste. Caso uma equação eletroquímica esteja multiplicada por algum valor, o seu potencial será o mesmo:



O zinco só oxida, porque o cobre reduz. O cobre só se reduz, porque o zinco se oxida. Devido a isso, o elemento que se oxida é chamado de agente redutor, isto é, o elemento que se oxida (perde elétrons) obriga o outro elemento a receber seus elétrons. Já o elemento que se reduz, obriga o outro a se oxidar e, por isso, o elemento que sofre redução é chamado de agente oxidante.

Agente oxidante: aquele que sofre redução.
Agente redutor: aquele que sofre oxidação

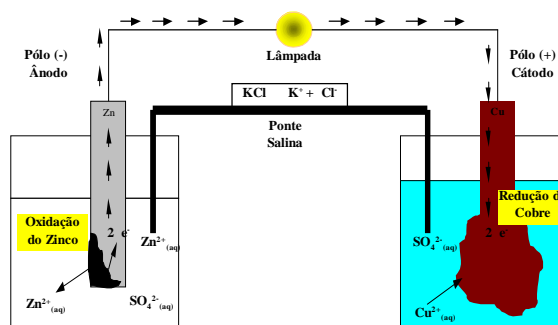
CÉLULAS GALVÂNICAS – PILHAS

Uma célula galvânica é uma célula eletroquímica na qual uma reação química espontânea é usada para gerar uma corrente elétrica.

Consiste em dois eletrodos, ou condutores¹ metálicos, mergulhados ou em contato com o conteúdo da célula, uma solução aquosa de um composto iônico.

A corrente elétrica é entendida como sendo o movimento ordenado de elétrons de um pólo doador (-) em direção a um pólo receptor (+)². Como vimos, nas reações de oxirredução ocorre transferência de elétrons do agente redutor para o agente oxidante. Então, podemos "canalizar" esses elétrons em benefício próprio.

Uma pilha é montada com 2 eletrodos, cada um constituindo uma célula ou cela eletroquímica, sendo que num dos eletrodos ocorrerá a oxidação e no outro a redução.



<p>A barra de Zn⁰ libera 2 elétrons por átomo, passando o Zn²⁺ para a solução.</p> $\text{Zn}^0 \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$ <p>(oxidação)</p> <p>Esses elétrons migram para a barra de cobre através do fio condutor, passando pelo filamento da lâmpada e acende-a.</p> <p>Com o tempo, a barra de Zn⁰ diminui (sofre corrosão), pois Zn²⁺ passa para a solução.</p>	<p>A ponte salina restabelece o equilíbrio de cargas nas soluções dos eletrodos. Caso ela seja retirada, o excesso de íons acumulados nos eletrodos rapidamente bloqueia o fluxo de elétrons, cessando a reação de oxirredução.</p>	<p>A barra de Cu⁰ recebe os elétrons provenientes do Zn⁰ e transfere-os para o Cu²⁺ da solução, passando-os a Cu⁰ que ficam depositados na superfície da barra de Cu⁰.</p> $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}^0$ <p>(redução)</p> <p>Com o tempo, a barra de Cu⁰ aumenta, pois Cu²⁺ que antes estava na solução deposita-se sobre ela na forma de Cu⁰, devido ao recebimento dos elétrons que chegam do Zn⁰.</p>
<p>Cela de OXIDAÇÃO (Pólo Negativo) Ânodo Zn_(s) / Zn²⁺_(aq)</p>	<p>// Este sinal simboliza a ponte salina</p>	<p>Cela de REDUÇÃO (Pólo Positivo) Cátodo Cu²⁺_(aq) / Cu_(s)</p>
<p>REPRESENTAÇÃO DE UMA PILHA SEGUINDO AS RECOMENDAÇÕES DA IUPAC</p> $\text{Zn}_{(s)} / \text{Zn}^{2+}_{(aq)} // \text{Cu}^{2+}_{(aq)} / \text{Cu}_{(s)}$ <p>Oxidação Redução</p>		

POTENCIAL DE CÉLULA ou FORÇA ELETROMOTRIZ ou DIFERENÇA DE POTENCIAL

O potencial de célula é uma indicação do poder de empurrar e puxar elétrons de uma reação em uma célula eletroquímica.

1/2 Condutores metálicos incluem metais e o não-metal grafite. Os físicos consideram a corrente elétrica como um fluxo de cargas positivas. Assim, a corrente elétrica fluiria do pólo positivo para o negativo. A essa convenção dá-se o nome de corrente convencional, enquanto a outra, via elétrons, dá-se o nome de corrente real.

Uma reação com alto poder em empurrar e puxar elétrons gera um alto potencial de célula (uma alta voltagem). Uma pilha descarregada é uma célula na qual a reação está no equilíbrio, de modo que perdeu o poder de mover elétrons e tem potencial igual a zero.

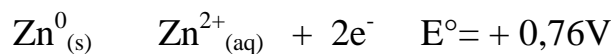
A unidade do potencial de célula é o volt (V) e são medidos com equipamentos denominados de voltímetros. Através dos potenciais de redução tabelados, podemos antever qual será o potencial de célula da pilha.

No nosso exemplo, onde a pilha foi construída com eletrodos de zinco e de cobre, verificamos que o cobre sofreu redução

($\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}^0$), enquanto o zinco sofreu oxidação ($\text{Zn}^0 \rightarrow 2\text{e}^- + \text{Zn}^{2+}$):

Equação oxidação observada na pilha	$\text{Zn}^0 \rightarrow 2\text{e}^- + \text{Zn}^{2+}$
Equação oxidação observada na pilha	$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}^0$
Equação/potencial tabelado (Zn)	$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Zn}$ $E^\circ_{\text{red}} = -0,76\text{V}$
Equação/potencial tabelado (Cu)	$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$ $E^\circ_{\text{red}} = +0,34\text{V}$

Como a equação de oxidação está invertida, o potencial terá apenas o sinal invertido. Depois é só somar os potenciais para encontrar o potencial da célula:

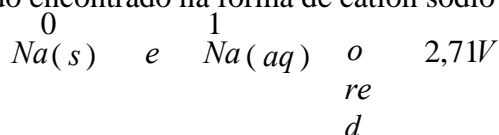


Portanto, o potencial da célula será igual a +1,10V.

Se a ddp der um valor positivo, a reação ocorre de forma espontânea. Mas, se der um valor negativo, a reação não ocorrerá espontaneamente.

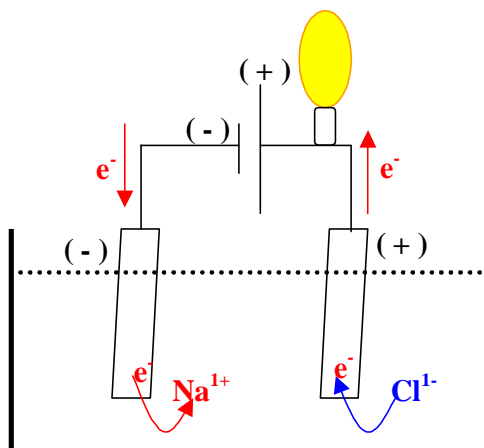
ELETRÓLISE

O sódio atômico, sódio metálico, (Na) não é encontrado na natureza. Como vimos, ele é bastante reativo, apresenta potencial padrão de redução igual a $-2,71V$ e portanto, oxida-se espontânea e facilmente, sendo encontrado na forma de cátion sódio (Na^+).



Para forçar a reação acima ocorrer no sentido contrário usa-se o processo de eletrólise, que consta de um gerador de corrente elétrica com potencial suficiente para possibilitar tal fenômeno.

Na eletrólise, os eletrodos, ligados aos pólos positivo e negativo do gerador, estão mergulhados numa única célula eletrolítica contendo, geralmente, um único tipo de eletrólito, cuja concentração e pressões são normalmente distantes do padrão considerado para a célula galvânica (pilha).

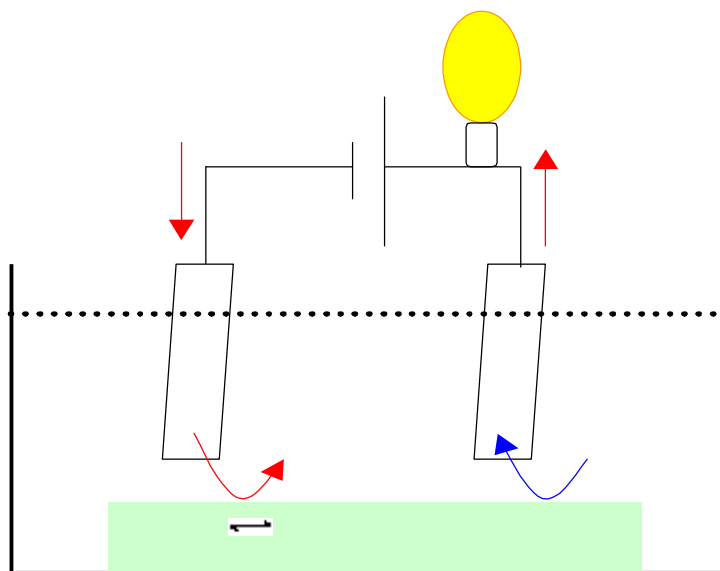


**Cela Eletrolítica contendo NaCl
fundido (t.f. 800°C)**

Acima percebemos a eletrólito do sal de cozinha, cloreto de sódio – NaC , uma substância iônica que, nas condições ambientais apresenta-se sob a forma sólida, não possibilitando a condução de corrente elétrica. Portanto, para que haja eletrólise é necessário que a mesma encontre-se fundida ou dissolvida em água, fazendo com que os íons Na^+ e C^- tornem-se livres e capazes de conduzirem corrente elétrica.

Acima percebemos a eletrólito do sal de cozinha, cloreto de sódio – NaCl , uma substância iônica que, nas condições ambientais apresenta-se sob a forma sólida, não possibilitando a condução de corrente elétrica. Portanto, para que haja eletrólise é necessário que a mesma encontre-se fundida ou dissolvida em água, fazendo com que os íons Na^+ e Cl^- tornem-se livres e capazes de conduzirem corrente elétrica.

Durante a passagem de corrente elétrica através do material fundido ocorrem reações químicas nos eletrodos. Esse processo é denominado “eletrólise ígnea”, que nada mais é do que a passagem de corrente elétrica através de um composto iônico fundido.



Cela Eletrolítica contendo NaCl dissolvido em água

Neste outro processo, denominado “eletrólise aquosa”, que nada mais é do que a passagem de corrente elétrica por meio de uma solução aquosa de um eletrólito, não se usa material fundido e portanto, haverá o interferente água, pelo que deveremos analisar o processo reacional para prever a formação dos produtos.

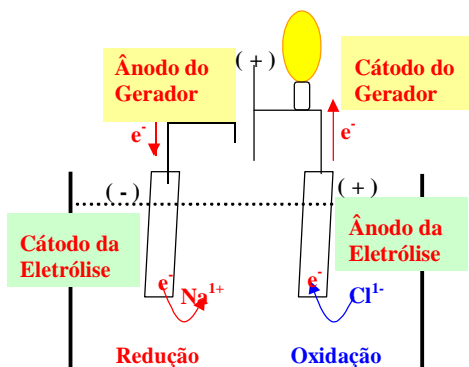
A fonte externa, tanto na eletrólise ígnea, quanto na eletrólise aquosa, deve gerar uma diferença de potencial maior que a diferença de potencial que deveria ser produzida pela reação inversa. Assim, na deposição de sódio metálico, é necessário que se forneça uma diferença de potencial, no mínimo, com valor igual a +2,71V. Na prática este valor é um pouco maior devido a características intrínsecas a cada eletrodo utilizado. Contudo adotaremos a informação teórica apresentada.

DETALHAMENTO DA ELETRÓLISE ÍGNEA

A eletrólise ígnea é realizada em compostos iônicos fundidos.

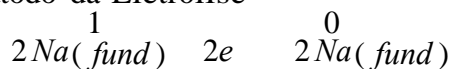
Nunca existirá água na eletrólise ígnea, uma vez que os compostos iônicos possuem elevadas temperaturas de fusão.

Sendo a eletrólise um fenômeno de oxirredução, o total de elétrons perdidos no pólo positivo deve ser igual ao total de elétrons recebidos no pólo negativo.



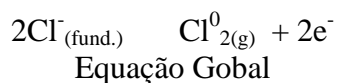
O cátion sódio (Na^{1+}) fundido recebe um elétron que está vindo do gerador, reduzindo-se a sódio metálico, fazendo com que o eletrodo aumente em massa, em consequência da deposição do sódio metálico sobre ele.

Semi-reação no pólo (-) - Cátodo da Eletrólise



O ânion cloreto (C^{1-}) fundido é obrigado a ceder 1 elétron ao pólo positivo do gerador, ocorrendo a formação do gás cloro (C_2). Nesse processo, o cloreto se oxida a cloro gasoso e é eliminado do sistema.

Semi-reação no polo (+) Ânodo da Eletrólise



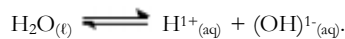
Como a eletrólise não é uma reação espontânea, a reação inversa será espontânea, por isso, os produtos da eletrólise precisam ser separados; caso contrário, eles reagem novamente.

Como a eletrólise não é uma reação espontânea, a reação inversa será espontânea, por isso, os produtos da eletrólise precisam ser separados; caso contrário, eles reagem novamente

DETALHAMENTO DA ELETRÓLISE AQUOSA

A eletrólise aquosa é uma reação química provocada pela passagem de corrente elétrica através de uma solução aquosa de um eletrólito.

Nesse caso, usa-se um eletrodo inerte, isto é, um eletrodo que não toma parte da reação (por exemplo, grafite). Na eletrólise aquosa pode ocorrer formação de H_2 e O_2 provenientes do equilíbrio iônico da água:



Para se saber quem reagirá, basta observar a fila de reatividade durante uma eletrólise aquosa:

Fila de Reatividade dos Metais Durante Uma Eletrólise Aquosa		
Não Reagem		Reagem
Metais alcalinos (1/1A), metais alcalino-terrosos (2/2A) e Alumínio (Al^{3+})	H^{1+}	Os demais metais reagem, sendo que o próton (H^{1+}) TEM a preferência na reação.
Fila de Reatividade dos Ametais Durante Uma Eletrólise Aquosa		
Não Reagem		Reagem
Fluoreto (F^{1-}) e ânions oxigenados	$(OH)^{1-}$	Os demais ametais reagem, sendo que a hidroxila TEM a preferência na reação.

Para prever uma eletrólise aquosa, siga os passos dados abaixo:

- 1: Escrever todos os íons presentes, inclusive os íons H^{1+} e $(OH)^{1-}$
- 2: Consultar as listas de reatividade para verificar quem reagirá.
- 3: Escrever as semi-reações de oxidação e redução, balanceadas.

EXEMPLO

1: íons presentes: K^{1+} , I^{1-} , H^{1+} e $(OH)^{1-}$.

2: reagirão: H^{1+} e I^{1-} . (observar a fila de reatividade)

3: Pólo (+): $2 I^{1-}(aq) \rightarrow I_2(s) + 2e^-$
 Pólo(-): $2 H^{1+} + 2e^- \rightarrow H_2$

Como os íons H^{1+} estão sendo consumidos, o meio ficará básico em decorrência do aumento da concentração da hidroxila $(OH)^{1-}$.

2º EXEMPLO: ELETRÓLISE DE UMA SOLUÇÃO AQUOSA DE Na_2SO_4

1: íons presentes: Na^{1+} , $(SO_4)^{2-}$, H^{1+} e $(OH)^{1-}$.

2: reagirão: H^{1+} e $(OH)^{1-}$. (observar a fila de reatividade)

3: Pólo (+): $2(OH)^{1-}(aq) \rightarrow H_2O(l) + \frac{1}{2}O_2(s) + 2e^-$. Procure assimilar essa reação!

Pólo(-): $2H^{1+}(aq) + 2e^- \rightarrow H_2(g)$.

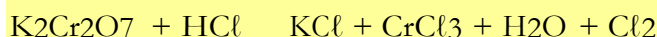
Eletrólise: $2(OH)^{1-}(aq) + 2H^{1+}(aq) \rightarrow H_2O(L) + \frac{1}{2}O_2(s) + H_2(g)$.
 $\frac{2H_2O(L)}{H_2O(L)}$ menos

Eletrólise: $H_2O(L) \rightarrow \frac{1}{2}O_2(s) + H_2(g)$

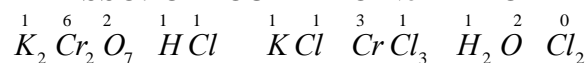
BALANCEAMENTO DAS EQUAÇÕES DE OXIRREDUÇÃO

O balanceamento das equações de oxirredução nem sempre são tão fáceis de se fazer. Por isso, adotaremos alguns procedimentos no intuito de igualar o total de elétrons perdidos com o total de elétrons recebidos por determinadas espécies participantes do processo.

EXEMPLO 1:



1º PASSO: CALCULAR O No_x DE CADA ELEMENTO



2º PASSO: DETERMINAR OS ELEMENTOS QUE SOFRERAM MUDANÇA NOS No_x E CALCULAR ESSA VARIAÇÃO ()



O Crômio diminuiu seu No_x de 6+ para 3+ (= 3), isto é, cada Crômio ganhou 3 elétrons, havendo redução do No_x .



O Cloro aumentou seu Nox de 1- para 0 (= 1), isto é, cada Cloro recebeu 1 elétron, oxidando-se.

Observações:

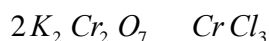
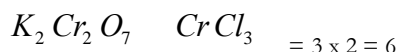
O HC causou a redução do $K_2Cr_2O_7$, então HC é denominado agente redutor.

O $K_2Cr_2O_7$ causou a oxidação do HC, então $K_2Cr_2O_7$ é denominado agente oxidante.

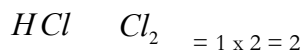
Agente oxidante e agente redutor são sempre reagentes numa reação de oxirredução.

3º PASSO: MULTIPLICAR O PELA MAIOR ATOMICIDADE DO ELEMENTO NA REAÇÃO E INVERTER OS VALORES OBTIDOS, COLOCANDO-OS COMO COEFICIENTES DAS SUBSTÂNCIAS COM MAIOR ATOMICIDADE, DESDE QUE O Nox NÃO SE REPITA.

3º PASSO: MULTIPLICAR O PELA MAIOR ATOMICIDADE DO ELEMENTO NA REAÇÃO E INVERTER OS VALORES OBTIDOS, COLOCANDO-OS COMO COEFICIENTES DAS SUBSTÂNCIAS COM MAIOR ATOMICIDADE, DESDE QUE O Nox NÃO SE REPITA.

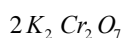


O "2" foi colocado como coeficiente do $K_2Cr_2O_7$ porque ele apresenta a maior atomicidade para o Crômio.



O "6" foi colocado como coeficiente do Cl_2 porque ele apresenta maior atomicidade para o C.

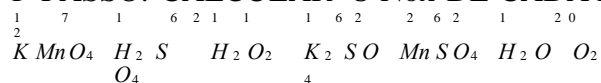
4º PASSO: TERMINAR O BALANCEAMENTO POR TENTATIVAS



EXEMPLO 2:



1º PASSO: CALCULAR O Nox DE CADA ELEMENTO



2º PASSO: DETERMINAR OS ELEMENTOS QUE SOFRERAM MUDANÇA NOS Nox E CALCULAR ESSA VARIAÇÃO ()



O Manganês diminuiu o Nox de 7+ para 2+ (= 5), indicando recebimento de elétrons e conseqüente redução do Nox.



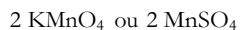
O Oxigênio aumentou seu Nox de 1- para 0 (= 1), indicando perda de elétron e conseqüente oxidação.

Observações:

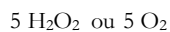
O H_2O_2 causou a redução do $KMnO_4$, então H_2O_2 é o agente redutor.

O KMnO_4 causou a oxidação do H_2O_2 , então KMnO_4 é o agente oxidante.

3º PASSO: MULTIPLICAR O PELA MAIOR ATOMICIDADE DO ELEMENTO NA REAÇÃO E INVERTER OS VALORES OBTIDOS, COLOCANDO-OS COMO COEFICIENTES DAS SUBSTÂNCIAS COM MAIOR ATOMICIDADE, DESDE QUE O NOX NÃO SE REPITA.

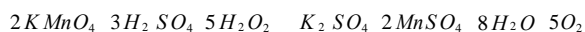


O "2" pode ser colocado como coeficiente de qualquer uma das substâncias, pois ambas têm a mesma atomicidade para o manganês.



O "5" pode ser colocado como coeficiente de qualquer uma das substâncias, pois ambas têm a mesma atomicidade para o oxigênio.

4º PASSO: TERMINAR O BALANCEAMENTO POR TENTATIVAS



Muitas vezes as semi-equações de oxidação e de redução não constam em tabelas, por isso, precisamos aprender escrevê-las.

SEMI-EQUAÇÕES EM MEIO ÁCIDO

Vamos considerar como exemplo a redução do íon iodato IO_3^- , que em meio ácido, pode converter-se em moléculas de iodo,

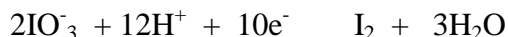


1) Escreva a conversão inicial, balanceando o iodo $2 \text{IO}_3^- \rightarrow I_2$

2) Para balancear os átomos de oxigênio, introduza moléculas de água no outro membro e H^+ no membro oposto para balancear os átomos de hidrogênio:



3) Introduza elétrons no primeiro membro, pois a semi-equação é de redução. A soma das cargas elétricas no primeiro membro deve ser igual à soma das cargas elétricas no segundo membro:



Para balancear os átomos de oxigênio usa-se moléculas de H_2O .

Para balancear os átomos de hidrogênio usa-se H^+ .

Para balancear as cargas elétricas usa-se elétrons.

SEMI-EQUAÇÕES EM MEIO BÁSICO

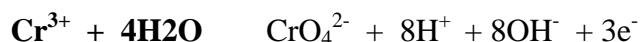
Vamos considerar como exemplo a oxidação do íon crômio(III) Cr^{3+} , que em meio básico, pode converter-se em íon cromato, CrO_4^{2-}

1) Escreva a conversão inicial, balanceando o crômio: $\text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{CrO}_4^{2-}$

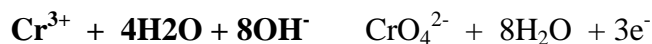
2) Para balancear os átomos de oxigênio, introduza moléculas de água no outro membro e H^+ no membro oposto para balancear os átomos de hidrogênio:



3) Introduza elétrons no segundo membro, pois a semi-equação é de oxidação. A soma das cargas elétricas no primeiro membro deve ser igual à soma das cargas elétricas no segundo membro:



4) Como o meio é básico, introduziremos OH^- em ambos os membros para neutralizar o H^+ . Depois transformamos H^+ e OH^- em água e cancelamos as moléculas de água que forem possíveis:



Para balancear os átomos de oxigênio usa-se moléculas de H_2O .

Para balancear os átomos de hidrogênio usa-se H^+ .

Para balancear as cargas elétricas usa-se elétrons.

Para transformar a equação para meio básico, adiciona-se OH^- em ambos os lados conforme a quantidade de H^+ , anulando as quantidades de água possíveis.

(-)
e⁻

PROTEÇÃO CATÓDICA

Uma forma eficiente de proteção contra a corrosão consiste em ligar placas de magnésio, ou zinco, à placa de ferro. Esses metais se oxidam mais facilmente que o ferro e são chamados de eletrodos de sacrifício.

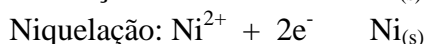
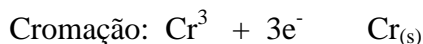
O mecanismo microscópico da proteção catódica é interessante: se um átomo de ferro se oxidar a Fe^{2+} , imediatamente outros átomos de Mg ou Zn também irão oxidar e enviar elétrons para reduzir o íon Fe^{2+} novamente a Fe^0 .

Portanto, o eletrodo de sacrifício terá de possuir menor potencial de redução que o ferro.

GALVANIZAÇÃO: UMA APLICAÇÃO DA ELETRÓLISE AQUOSA

Galvanização é o processo por meio do qual uma peça metálica recebe um revestimento de outro metal, através da eletrólise aquosa de um sal. A peça deve ser colocada no cátodo e o sal deve conter o íon metálico que se deseja depositar.

Os exemplos mais conhecidos são o revestimento por cromo (cromação) ou por níquel (niquelação)



Ferro galvanizado é o ferro que recebeu uma camada superficial de zinco por eletrólise.

SATURNISMO

O chumbo dissolve-se na presença de ácidos.

Acredita-se que os antigos nobres romanos sofriam envenenamentos por chumbo constantemente, devido ao fato de que usavam taças desse metal para tomar vinho, bebida que contém pequena quantidade de ácido acético, o mesmo contido no vinagre, porém em proporção maior.

O envenenamento por Pb^{2+} , que causa sérias lesões neurológicas, é conhecido como saturnismo, termo derivado de saturno, nome que os antigos alquimistas atribuíam ao elemento chumbo.

NÃO COMPRE PRODUTOS EM LATAS AMASSADAS

O aço de que são feitas as latas contém alto teor de ferro, que sofre oxidação muito rápida. Para impedir que tal “enferrujamento” ocorra, recobre-se a lata de aço com estanho, um metal que sofre oxidação mais lentamente.

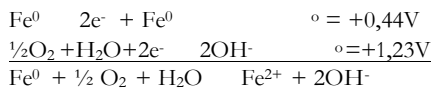
Quando a lata se amassa, a proteção de estanho é rompida, fazendo com que o ferro se oxide, podendo contaminar os alimentos em seu interior.

FERRUGEM: UM PROCESSO ELETROQUÍMICO

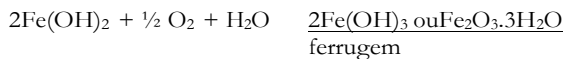
A ferrugem ocorre quando o ferro é inserido em ambiente úmido e rico em oxigênio molecular, O₂. As semi-equações abaixo demonstram o ocorrido:



Os valores dos potenciais nos permite concluir que o ferro sofrerá oxidação enquanto o oxigênio sofrerá redução:



Assim, o cátion ferro(II), juntamente com a hidroxila, formam uma base insolúvel em água, que é novamente oxidada pelo ar:

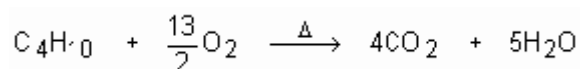


EXERCÍCIOS

01. Numa experiência envolvendo o processo: $N_2 + 3H_2 \rightarrow 2NH_3$, a velocidade da reação foi expressa como a razão entre a variação da concentração da amônia e a variação do tempo igual a 4,0 mol/L. Considerando a não-ocorrência de reações secundárias, qual a expressão dessa mesma velocidade, em termos de concentração de gás hidrogênio?

02. Apesar da dissolução da areia (SiO_2) em água ser um processo espontâneo, ela jamais foi observada por qualquer ser humano. Discuta essa afirmativa em termos de termodinâmica e cinética do processo.

03. A combustão do butano é representada pela equação:



Se houver um consumo de 4 mols de butano a cada 20 minutos de reação, qual o número de mols de dióxido de carbono produzido em uma hora?

04. Na reação $2H_2O_2 \rightarrow 2H_2O + O_2$, a velocidade média dessa reação num certo intervalo de tempo, é 8 mol/s em relação à água oxigenada. Qual a velocidade em relação ao oxigênio no mesmo intervalo de tempo?

05. A poluição pelo NO_2 é uma das causas de destruição da camada de ozônio. Uma das reações que pode ocorrer no ar poluído é a reação do dióxido de nitrogênio com o ozônio: $2NO_2 + O_3 \rightleftharpoons N_2O_5 + O_2$. Admita que a formação do O_2 tem uma velocidade média constante igual a 0,05 mol.L /s. A massa de ozônio consumida em 1 min é, em gramas:

a) 2,40 b) 144 c) 1,60 d) 96 e) 48

06. Considere a equação: $2NO_2 + 4CO \rightarrow N_2 + 4CO_2$. Admita que a formação do gás nitrogênio tem uma velocidade média constante igual a 0,05 mol/L.min. Qual a massa, em gramas, de gás carbônico formada em uma hora? 528g

07. Considere os seguintes processos: neutralização de leite de magnésia no estômago, oxidação de cobre, formando zinabre e ataque de ácido muriático (HCl) em pedaço de palha de aço. Quem apresenta alta energia de ativação?

08. O cobre metálico, para ser utilizado como condutor elétrico, precisa ser muito puro, o que se consegue por via eletrolítica. Neste processo os íons Cu^{+2} são reduzidos no cátodo a cobre metálico. Qual a massa de cobre que se obtém por mol de elétrons que atravessa a cuba eletrolítica? R=31,75g

09. Em uma eletrólise em série, temos em uma célula eletroquímica solução de nitrato de prata - $AgNO_3$ e, na outra, solução de sulfato cúprico - $CuSO_4$. Sabendo que na primeira cela eletroquímica há deposição de 21,6g de prata no cátodo, calcular a massa de cobre depositada na outra cela eletroquímica.

10. Foram colocados x mols de $\text{HCl}_{(g)}$ num recipiente e, a seguir, aquecidos a uma temperatura t . Atingida a temperatura t , estabelece-se o equilíbrio: $\text{HCl}_{(g)} \leftrightarrow \text{H}_{2(g)} + \text{Cl}_{2(g)}$. Sabendo que no equilíbrio existem 1,2 mols de HCl e que o seu grau de dissociação é de 30%, calcule o valor de x . $R=1,71 \text{ mol}$

11. Calcular o K_c da reação gasosa $\text{H}_2 + \text{S}_2 \leftrightarrow \text{H}_2\text{S}$, a 750°C , sabendo que num recipiente de 90L de capacidade estão em equilíbrio, 13,7g de H_2 , $9,2 \times 10^{-3}$ g de enxofre e 285,6g de sulfidreto. Calcular também o K_c da reação inversa na mesma temperatura. $R=9,4 \times 10^5 \text{ M}^{-1}$ e $1,06 \times 10^6 \text{ M}$

12. 2) (Marckenzie-SP) A combustão da gasolina pode ser equacionada por $\text{C}_8\text{H}_{18} + \text{O}_2 = \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ (equação não-balanceada). Considere que após uma hora e meia de reação foram produzidos 36 mols de CO_2 . Dessa forma, a velocidade de reação, expressa em número de mols de gasolina consumida por minuto, é de:

- 3,00 mol/min.
- 4,50 mol/min.
- 0,10 mol/min.
- 0,40 mol/min.
- 0,05 mol/min.

5) (Covest-98) Em qual das condições abaixo o processo de deterioração de 1kg de carne de boi será mais lento?

- peça inteira colocada em nitrogênio líquido.
- fatiada e colocada em gelo comum.
- fatiada e colocada em gelo seco (CO_2 sólido).
- peça inteira em gelo comum.
- fatiada, cada fatia envolvida individualmente em plástico e colocada em uma freezer de uso doméstico.

7) Considerando a seguinte reação elementar: $\text{N}_2(\text{g}) + 2 \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{NO}(\text{g})$, assinale a alternativa verdadeira.

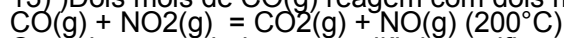
- Ao duplicarmos a concentração do $\text{O}_2(\text{g})$, a velocidade da reação torna-se duas vezes maior.
- A velocidade da reação não se altera se duplicarmos a concentração do $\text{N}_2(\text{g})$.
- A velocidade fica inalterada se variarmos igualmente as concentrações de $\text{N}_2(\text{g})$ e $\text{O}_2(\text{g})$.
- Ao duplicarmos a concentração de $\text{O}_2(\text{g})$ e reduzirmos a metade a concentração de $\text{N}_2(\text{g})$, a velocidade da reação torna-se duas vezes maior.
- A velocidade da reação não depende da temperatura.

8) O estudo de certa reação química é representada por $2 \text{A}(\text{g}) + 2 \text{B}(\text{g}) = \text{C}(\text{g})$ onde A, B e C significam as espécies químicas que são colocadas para reagir. Verificou-se experimentalmente, numa certa temperatura, que a velocidade dessa reação quadruplica com a duplicação da concentração da espécie A, mas não depende das concentrações das espécies B e C.

Assinale a opção que contém, respectivamente, a expressão correta da velocidade e o valor da ordem da reação:

- $v = k [\text{A}]^2[\text{B}]^2$ e 4.
- $v = k [\text{A}]^2[\text{B}]^2$ e 3.
- $v = k [\text{A}]^2[\text{B}]^2$ e 2.
- $v = k [\text{A}]^2$ e 4.
- $v = k [\text{A}]^2$ e 2.

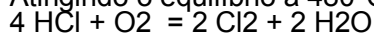
13) Dois mols de $\text{CO}(\text{g})$ reagem com dois mols de $\text{NO}_2(\text{g})$, conforme a equação:



Quando se estabelece o equilíbrio, verifica-se que $3/4$ de cada um dos reagentes foram transformados em $\text{CO}_2(\text{g})$ e $\text{NO}(\text{g})$. A constante de equilíbrio para a reação é:

- 0,11.
- 0,56.
- 1,77.
- 9,00.
- 10,50.

14) (UNIP-SP) Uma mistura, contendo inicialmente 0,070 mol/L de HCl e 0,035 mol/L de O_2 , reage atingindo o equilíbrio a 480°C de acordo com a equação:



No equilíbrio, a concentração de Cl_2 é 0,030 mol/L. A constante de equilíbrio em termos de concentração é igual a:

- 0,20.
- 41,0.
- 378,0.
- 889,0.
- 4050,0.

15) Na fabricação do ácido nítrico, uma das etapas é a oxidação da amônia:



Para aumentar o rendimento em monóxido de nitrogênio, pode-se usar:

- a) um catalisador.
- b) alta temperatura e elevada pressão.
- c) alta temperatura e baixa pressão.
- d) baixa temperatura e alta pressão.
- e) baixa temperatura e baixa pressão

17) Para a reação: $\text{SO}_2 + \text{NO}_2 = \text{SO}_3 + \text{NO}$, a uma dada temperatura, a constante de equilíbrio é 5, e

as

concentrações molares de SO_2 , NO_2 e NO são, respectivamente, iguais a 0,5 mol/L, 2,0 mol/L e 0,1 mol/L.

A concentração molar do SO_3 é:

- a) 1,0 mol/L.
- b) 5,0 mol/L.
- c) 50 mol/L.
- d) 20 mol/L.
- e) 30 mol/L.

19) Ao analisar um determinado suco de tomate, a 25°C, um técnico determinou que sua concentração

hidrogeniônica era igual a 0,001 mol / L. Assim o pH desse suco de tomate é de:

- a) 2.
- b) 3.
- c) 4.
- d) 9.
- e) 11.

20) Sabendo que a clara do ovo tem $[\text{OH}^-] = 1,0 \times 10^{-6}$ mol/L, pode-se afirmar que o valor de seu pH é:

- a) 8.
- b) 6.
- c) 4.
- d) 2.
- e) 1

24))O vinagre é uma solução de ácido acético que pode ser obtida pela oxidação do álcool etílico do vinho.

Sabendo que a análise de uma amostra de vinagre revelou ter $[\text{H}^+] = 4,5 \times 10^{-3}$ mol/L, pede-se o pH e o

pOH desta amostra, respectivamente:

Dado: $\log 4,5 = 0,65$.

- a) 2,35 e 11,65.
- b) 11,65 e 2,35.
- c) 3,00 e 11,00.
- d) 11,00 e 3,00.
- e) 4,50 e 9,50.

25) Uma solução de um monoácido fraco de concentração igual a 0,25 mol/L apresenta grau de ionização igual a 0,4%. O pH desta solução é igual a:

- a) 2.
- b) 3.
- c) 4.
- d) 5.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Reis, Martha – **Química 1 Química geral** - Volume 1, 1ª Edição, São Paulo, Editora FTD, 2007.
2. Reis, Martha- **Química 2 Físico Química** - Volume 2, 1ª Edição, São Paulo, Editora FTD, 2007.
3. Feltre, Ricardo – **Química Geral** – Volume 1, 6ª Edição, São Paulo, Editora Moderna, 2004.
4. Feltre, Ricardo – **Físico-Química** – Volume 2, 6ª Edição, São Paulo, Editora Moderna, 2004.
5. Atkins, Peter; Jones, Loreta – **Princípios de Química – Questionando a Vida Moderna** , 3ª Edição, Porto Alegre, Bookman - 2007.
6. SKOOG; WST; HOLLER; CROUCH – **Fundamentos de Química Analítica** 8ª Edição, São Paulo ,Pioneira - , 2005.
7. Atkins, Peter; de Paula, Júlio – **Físico-Química**, 8ª Edição, Rio de Janeiro, LTC- grupo GEN, 2008.
8. Lembo, Antônio – **Química-Realidade e Contexto**, 1ª Edição, São Paulo, Atica, 2001.

Hino Nacional

Ouviram do Ipiranga as margens plácidas
De um povo heróico o brado retumbante,
E o sol da liberdade, em raios fúlgidos,
Brilhou no céu da pátria nesse instante.

Se o penhor dessa igualdade
Conseguimos conquistar com braço forte,
Em teu seio, ó liberdade,
Desafia o nosso peito a própria morte!

Ó Pátria amada,
Idolatrada,
Salve! Salve!

Brasil, um sonho intenso, um raio vívido
De amor e de esperança à terra desce,
Se em teu formoso céu, risonho e límpido,
A imagem do Cruzeiro resplandece.

Gigante pela própria natureza,
És belo, és forte, impávido colosso,
E o teu futuro espelha essa grandeza.

Terra adorada,
Entre outras mil,
És tu, Brasil,
Ó Pátria amada!
Dos filhos deste solo és mãe gentil,
Pátria amada, Brasil!

Deitado eternamente em berço esplêndido,
Ao som do mar e à luz do céu profundo,
Fulguras, ó Brasil, florão da América,
Iluminado ao sol do Novo Mundo!

Do que a terra, mais garrida,
Teus risonhos, lindos campos têm mais flores;
"Nossos bosques têm mais vida",
"Nossa vida" no teu seio "mais amores."

Ó Pátria amada,
Idolatrada,
Salve! Salve!

Brasil, de amor eterno seja símbolo
O lábaro que ostentas estrelado,
E diga o verde-louro dessa flâmula
- "Paz no futuro e glória no passado."

Mas, se ergues da justiça a clava forte,
Verás que um filho teu não foge à luta,
Nem teme, quem te adora, a própria morte.

Terra adorada,
Entre outras mil,
És tu, Brasil,
Ó Pátria amada!
Dos filhos deste solo és mãe gentil,
Pátria amada, Brasil!

Hino do Estado do Ceará

Poesia de Thomaz Lopes
Música de Alberto Nepomuceno
Terra do sol, do amor, terra da luz!
Soa o clarim que tua glória conta!
Terra, o teu nome a fama aos céus remonta
Em clarão que seduz!
Nome que brilha esplêndido luzeiro
Nos fulvos braços de ouro do cruzeiro!

Mudem-se em flor as pedras dos caminhos!
Chuvas de prata rolem das estrelas...
E despertando, deslumbrada, ao vê-las
Ressoa a voz dos ninhos...
Há de florar nas rosas e nos cravos
Rubros o sangue ardente dos escravos.
Seja teu verbo a voz do coração,
Verbo de paz e amor do Sul ao Norte!
Ruja teu peito em luta contra a morte,
Acordando a amplidão.
Peito que deu alívio a quem sofria
E foi o sol iluminando o dia!

Tua jangada afoita enfune o pano!
Vento feliz conduza a vela ousada!
Que importa que no seu barco seja um nada
Na vastidão do oceano,
Se à proa vão heróis e marinheiros
E vão no peito corações guerreiros?

Se, nós te amamos, em aventuras e mágoas!
Porque esse chão que embebe a água dos rios
Há de florar em meses, nos estios
E bosques, pelas águas!
Selvas e rios, serras e florestas
Brotem no solo em rumorosas festas!
Abra-se ao vento o teu pendão natal
Sobre as revoltas águas dos teus mares!
E desfraldado diga aos céus e aos mares
A vitória imortal!
Que foi de sangue, em guerras leais e francas,
E foi na paz da cor das hóstias brancas!



**GOVERNO DO
ESTADO DO CEARÁ**
Secretaria da Educação