

Química Geral 2

Carlos Vital Paixão de Melo

Universidade Federal do Espírito Santo
Secretaria de Ensino a Distância

Biologia
Licenciatura



O livro de Química Geral 2 é dirigido aos estudantes de Química da modalidade à distância. Os conteúdos desse livro texto contêm informações essenciais para que o aluno possa compreender os conceitos básicos dessa Ciência e aplicá-los para entender os fenômenos químicos e físicos que ocorrem no seu dia a dia. O texto consiste em 7 módulos. O módulo 1 aborda as energias envolvidas nas transformações da matéria (Termoquímica), o módulo 2 estuda as velocidades das reações químicas (Cinética química), o módulo 3 desenvolve o conceito de equilíbrio químico, o módulo 4 e 5 estudam substâncias ácidas e básicas e seus equilíbrios, o módulo 6 aborda a solubilidade de sais pouco solúveis e os equilíbrios de íons complexos e o módulo 7 apresenta os conceitos da eletroquímica. Esperamos que com a realização da leitura e das atividades propostas o estudante desenvolva os princípios que o ajudarão em seus estudos posteriores dentro da área da Química.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO
Secretaria de Ensino a Distância

Química Geral 2

Carlos Vital Paixão de Melo

Vitória
2015

UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO

Presidente da República

Dilma Rousseff

Ministro da Educação

Renato Janine Ribeiro

Diretoria de Educação a Distância DED/CAPES/MEC

Jean Marc Georges Mutzig

Reitor

Reinaldo Centoducatte

Secretária de Ensino a Distância – SEAD

Maria José Campos Rodrigues

Diretor Acadêmico – SEAD

Júlio Francelino Ferreira Filho

Coordenadora UAB da UFES

Teresa Cristina Janes Carneiro

Coordenadora Adjunta UAB da UFES

Maria José Campos Rodrigues

Diretor do Centro de Ciências Humanas e Naturais (CCHN)

Renato Rodrigues Neto

Coordenador do Curso de Graduação Licenciatura em Biologia – EAD/UFES

Luciana Dias Thomaz

Revisor de Conteúdo

Virgínia Abrahão

Design Gráfico

LDI – Laboratório de Design Instrucional

SEAD

Av. Fernando Ferrari, nº 514
CEP 29075-910, Goiabeiras
Vitória – ES
(27) 4009-2208

Material produzido originalmente sob supervisão do coordenador do Curso de Química, Elias Meira da Silva.

Laboratório de Design Instrucional

LDI Coordenação

Heliana Pacheco
Hugo Cristo
José Otavio Lobo Name

Gerência

Verônica Salvador Vieira

Editoração

Bianca Trancoso

Ilustração

Lidiane Cordeiro

Capa

Bianca Trancoso
Lidiane Cordeiro

Impressão

Tavares & Tavares

Dados Internacionais de Catalogação-na-publicação (CIP)
(Biblioteca Central da Universidade Federal do Espírito Santo, ES, Brasil)

M528q Melo, Carlos Vital Paixão de.
Química geral 2 / Carlos Vital Paixão de Melo. - Vitória, ES : Universidade Federal do Espírito Santo, Secretaria de Ensino a Distância, 2009.
100 p. : il.

ISBN: 978-85-9951-055-1
Reimpressão, 2015.

1. Química. I. Título.

CDU: 54

Copyright © 2015. Todos os direitos desta edição estão reservados à SEAD. Nenhuma parte deste material poderá ser reproduzida, transmitida e gravada, por qualquer meio eletrônico, por fotocópia e outros, sem a prévia autorização, por escrito, da Secretária de Ensino a Distância da SEAD – UFES.

A reprodução de imagens nesta obra tem caráter pedagógico e científico, amparada pelos limites do direito de autor, de acordo com a lei nº 9.610/1998, art. 46, III (citação em livros, jornais, revistas ou qualquer outro meio de comunicação, de passagens de qualquer obra, para fins de estudo, crítica ou polêmica, na medida justificada para o fim a atingir, indicando-se o nome do autor e a origem da obra). Toda reprodução foi realizada com amparo legal do regime geral de direito de autor no Brasil.

Módulo 1	5
AULA 1 - 1. A primeira lei da termodinâmica / 2. Entalpia / 3. Capacidade calorífica / 4. Lei de Hess / 5. Reações de formação	5
AULA 2 - 6. A segunda lei da termodinâmica	11
AULA 3 - 7. Entropia e a terceira lei da termodinâmica	12
AULA 4 - 8. Energia livre de Gibbs	13
AULA 5 - 9. Energia livre de Gibbs, o equilíbrio químico e a constante de equilíbrio	16
EXERCÍCIOS	17
Módulo 2	21
AULA 6 - 10. Fatores que afetam as velocidades de reações / 11. Velocidades de reações	21
AULA 7 - 12. Concentração e velocidade / 13. Teoria das colisões	24
AULA 8 - 14. Temperatura e velocidade / 15. Mecanismo de reação / 16. Catálise	29
EXERCÍCIOS	31
Módulo 3	37
AULA 9 - 17. Conceito de equilíbrio e a constante de equilíbrio	37
AULA 10 - 18. Princípio de Le Châtelier e o equilíbrio químico	39
AULA 11 - 19. Equilíbrios químicos heterogêneos	41
AULA 12 - 20. Cálculos de equilíbrio	42
EXERCÍCIOS	44
Módulo 4	47
AULA 13 - 21. A definição de Arrhenius / 22. A definição de Brønsted-Lowry / 23. A definição de Lewis	47
AULA 14 - 24. Forças de ácidos e bases	49
EXERCÍCIOS	51

Módulo 5	55
AULA 15 – 25. A dissociação da água / 26. A escala de pH	55
AULA 16 – 27. Dissociação de eletrólitos fracos / 28. Ácidos polipróticos / 29. A hidrólise	59
AULA 17 – 30. Soluções tampões /	64
AULA 18 – 31. Titulação ácido-base e indicadores	66
EXERCÍCIOS	70
Módulo 6	73
AULA 19 – 32. Produto de solubilidade	73
AULA 20 – 33. Efeito do íon comum e solubilidade	75
AULA 21 – 34. Reações de precipitação	76
AULA 22 – 35. Íons complexos e solubilidade	77
EXERCÍCIOS	79
Módulo 7	79
AULA 23 – 36. Células galvânicas, tensão e espontaneidade	79
AULA 24 – 37. Células eletrolíticas, eletrólise e as Leis de Faraday	83
AULA 25 – 38. O eletrodo padrão de hidrogênio e os potenciais de redução padrão	87
AULA 26 – 39. Tensão da célula, a energia livre de Gibbs e a equação de Nernst	90
AULA 27 – 40. A medida de pH	96
AULA 28 – 41. Células galvânicas primárias e secundárias	97
EXERCÍCIOS	98

TERMOQUÍMICA

O estudo referente às transferências de calor que ocorrem durante uma transformação química ou física é realizado pela Termoquímica. Através desses estudos podemos avaliar se uma dada transformação é espontânea ou não, sob quais condições essa espontaneidade acontece. Como as reações químicas são acompanhadas de absorção ou liberação de energia a Termoquímica, tem um papel fundamental no estudo desses sistemas químicos.

1. A primeira lei da Termodinâmica

Para que possamos iniciar estudos sobre a primeira lei da Termodinâmica é necessário conceituarmos alguns termos importantes usados.

O **sistema** é aquela parte do universo físico cujas **propriedades** estão sendo investigadas.

A **fronteira** separa o sistema do resto do universo.

As **vizinhanças** é o que circunda o sistema e sua fronteira.

Calor, que é expresso em **Joule (J)**, é definido como uma quantidade de energia que escoar através da fronteira de um sistema, durante uma mudança de estado, em virtude de uma diferença de temperatura entre o sistema e suas vizinhanças, e escoar de um ponto de temperatura alta, para um ponto de temperatura baixa. A quantidade de calor que um sistema absorve ou libera, tem como símbolo a letra **q**. O sistema pode ganhar ou perder calor, portanto:

- se o sistema ganha calor, $q > 0$, o **processo** é chamado de endotérmico.
- se o sistema perde calor, $q < 0$, o **processo** é chamado de exotérmico.

Trabalho, que é expresso em **Joule (J)**, é definido como qualquer quantidade de energia, que escoar através da fronteira de um sistema, durante uma **mudança de estado**.

As propriedades de um sistema são aqueles atributos físicos, percebidos pelos sentidos ou passíveis de investigação por métodos experimentais.

Um processo é um método de operação pelo qual uma mudança de estado é efetuada.

Uma mudança de estado é definida quando os estados iniciais e finais de um sistema são especificados. O estado de um sistema fica caracterizado, quando cada uma das propriedades possui um valor definido.

A quantidade de trabalho realizado tem como símbolo a letra **w**. Realizar trabalho sobre um sistema é uma maneira de aumentar a energia desse sistema. O sistema e as vizinhanças podem realizar trabalho um sobre o outro, logo:

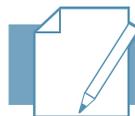
- se a vizinhança realiza trabalho sobre o sistema, $w > 0$.
- se o sistema realiza trabalho sobre as vizinhanças, $w < 0$.

Se não há calor transferido entre o sistema e suas vizinhanças, a quantidade de trabalho feita sobre o sistema é igual ao aumento da energia do sistema. Do mesmo modo, a quantidade de trabalho feita pelo sistema sobre as vizinhanças é igual à diminuição de energia do sistema.

Energia é representada pela letra **U** e apesar da medida absoluta da energia de um sistema não poder ser medida, as **variações na energia (ΔU)** de um sistema são passíveis de medida. A energia de um sistema pode ser aumentada adicionando calor a esse sistema ($q > 0$) ou realizando trabalho sobre ele ($w > 0$). Pelo mesmo raciocínio a energia de um sistema pode ser diminuída retirando calor dele ($q < 0$) ou com a realização de trabalho sobre as vizinhanças ($w < 0$). Se não há trabalho realizado sobre ou pelo sistema, a variação da energia é igual a quantidade de calor absorvido, ou seja, $\Delta U = q$. De maneira semelhante, se trabalho é realizado pelo ou sobre o sistema e não há calor absorvido ou liberado, $\Delta U = w$. Quando tanto calor e trabalho estão envolvidos, essas quantidades são relacionadas pela expressão abaixo:

$$\Delta U = q + w$$

Essa relação é conhecida como a **primeira lei da Termodinâmica** e tem como princípio a conservação da energia. O princípio da conservação da energia nos ajuda a estabelecer um equilíbrio entre o calor trocado e o trabalho realizado em um processo particular ou reação química.



Pesquisar como um sistema pode realizar trabalho nas suas vizinhanças, avaliando a expansão de um gás contra um pistão em um cilindro.

2. Entalpia

A **entalpia (H)** é uma propriedade de estado do sistema, e representa o calor absorvido pelo sistema sob condição de pressão constante. Sob essas condições a **variação de entalpia (ΔH)** é igual à quantidade de calor (q) absorvida, ou seja:

$$q = \Delta H \text{ (à pressão constante)}$$

pela primeira lei da termodinâmica, temos:

$$\Delta U = q + w$$

logo,

$$\Delta U = \Delta H + w \Rightarrow \Delta H = \Delta U - w$$

Para uma reação química que se processa a pressão constante, a quantidade de calor (q) liberado ou absorvido é expressa pela variação de entalpia do sistema. A essa variação dá-se o nome de **calor de reação (ΔH)** ou **entalpia da reação ($\Delta H_{\text{reação}}$)**, de maneira que:

- se a reação for endotérmica, $\Delta H > 0$.
- se a reação for exotérmica, $\Delta H < 0$.

3. Capacidade calorífica

A capacidade calorífica é a quantidade de calor necessária para elevar a temperatura de um sistema em 1°C. Para uma substância pura, a capacidade calorífica pode ser expressa pela quantidade de matéria da substância expressa em mol, sendo então chamada de **capacidade calorífica molar (C)** tendo unidades $\text{J} \cdot \text{C}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Relacionando a capacidade calorífica molar (C), quantidade de calor (q) absorvida pela substância, quantidade de matéria em mol dessa substância (n) e a variação de temperatura (ΔT), temos:

$$q = nC\Delta T$$

As capacidades caloríficas molares variam pouco com a temperatura, e dependem da pressão ou do volume serem constantes.

Para calcular a quantidade de calor liberada ou absorvida durante uma reação, é necessário saber a capacidade calorífica do interior do calorímetro. O **calorímetro**, é um instrumento utilizado na medição de calor envolvido numa mudança de *estado* de um *sistema*, que pode envolver uma mudança de *fase*, de *temperatura*, de *pressão*, de *volume*, de *composição química* ou qualquer outra propriedade associada com trocas de calor.



Pesquisar como o calorímetro pode ser usado na medição de calor envolvido numa mudança de estado de um sistema.

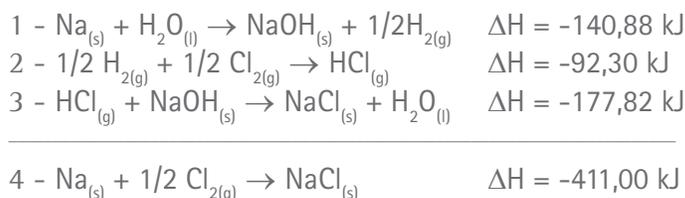
4. Lei de Hess

A lei de Hess, diz que a variação de entalpia para qualquer processo depende somente da natureza dos reagentes e produtos e independe do número de etapas do processo, ou da maneira como é realizada a reação.

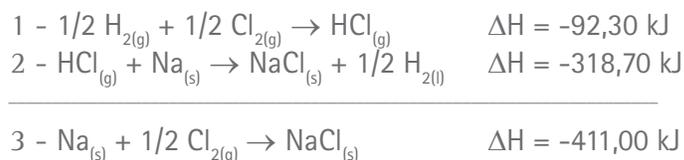
A mudança de estado de um sistema produzida por uma dada reação química, é bem definida. A correspondente variação de entalpia é definida também pois a entalpia é uma função de estado. Portanto se transformarmos um dado conjunto de reagentes em um dado conjunto de produtos por mais de uma sequência de reações, a variação total da entalpia é a mesma para cada sequência.

Vamos comparar dois métodos diferentes, para sintetizar o cloreto de sódio a partir do sódio metálico e dos gás cloro:

1º Método:



2º Método:



A reações químicas globais (4 e 3) são obtidas adicionando todas as reações na sequência. A variação da entalpia total, é obtida, adicionando todas as variações de entalpia para cada etapa. Qualquer etapa pode ser adicionada ou subtraída para fornecer a reação química global desejada.

5. Reações de formação

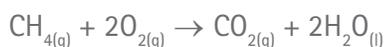
A reação de formação é aquela que fornece a quantidade de matéria, em mol de um único produto, que é formado a partir de seus elementos não-combinados. Os valores de ΔH das reações de formação são tabelados à temperatura de 25°C. Esses valores são denominados também como **calor padrão de formação** ou **entalpia-padrão de formação** (ΔH_f^0) e são obtidos quando as substância estão em seus **estados-padrão**.

O estado-padrão é caracterizado, quando uma substância está em sua forma mais estável, à 1 atmosfera de pressão.

Um exemplo de reação de formação é a síntese do dióxido de carbono, a partir da grafita e do gás oxigênio cujo o calor de formação pode ser obtido experimentalmente em um calorímetro.



Podemos calcular o calor padrão de formação de um composto a partir da medida do calor de combustão ($\Delta H_{\text{reação}}^0$) desse mesmo composto. Para a reação de combustão do gás metano, temos:



O calor de combustão obtido no calorímetro é de -890,35 kJ/mol, logo:

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{reação}}^0 &= \Delta H_f^0 \text{ CO}_2(\text{g}) + 2\Delta H_f^0 \text{ H}_2\text{O}(\text{l}) - \Delta H_f^0 \text{ CH}_4(\text{g}) \\ \Delta H_f^0 \text{ CH}_4(\text{g}) &= \Delta H_f^0 \text{ CO}_2(\text{g}) + 2\Delta H_f^0 \text{ H}_2\text{O}(\text{l}) - \Delta H_{\text{reação}}^0 \\ \Delta H_f^0 \text{ CH}_4(\text{g}) &= -393,51 \text{ kJ/mol} + 2(-285,84 \text{ kJ/mol}) - (-890,35 \text{ kJ/mol}) \\ \Delta H_f^0 \text{ CH}_4(\text{g}) &= -74,84 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

O calor padrão de formação da molécula de oxigênio não entrou na equação de obtenção do ΔH_f^0 $_{CH_4(g)}$, pois o calor padrão de formação de um elemento não-combinado é zero.

Como o calor da reação é igual à soma dos calores de formação dos produtos menos a soma dos calores de formação dos reagentes, logo:

$$\Delta H_{\text{reação}}^0 = \Sigma(\Delta H_f^0)_{\text{produtos}} - \Sigma(\Delta H_f^0)_{\text{reagentes}};$$

a letra grega Σ (sigma) significa “somatória”.

resumo

A primeira lei da Termodinâmica tem como princípio, a conservação da energia.

A entalpia é uma propriedade de estado do sistema, e representa o calor absorvido pelo sistema sob condição de pressão constante.

A capacidade calorífica é a quantidade de calor necessária para elevar a temperatura de um sistema em 1°C.

A lei de Hess, diz que a variação de entalpia para qualquer processo depende somente da natureza dos reagentes e produtos, e independe do número de etapas do processo ou da maneira como é realizada a reação.

A reação de formação é aquela que fornece a quantidade de matéria em mol, de um único produto que é formado a partir de seus elementos não-combinados.

6. A segunda lei da Termodinâmica

As transformações espontâneas em geral tendem a levar o sistema a um estado de energia menor com perda de energia para as vizinhanças, mas há processos espontâneos que ocorrem sem transferência de energia e ocorrem processos onde há absorção de energia pelo sistema.

Em muitos processos espontâneos, há uma tendência do sistema em ir para um estado mais desordenado, que supera a tendência de ir para um estado de energia menor, logo, há de se avaliar a **tendência à desordem** e a **tendência à diminuição de energia**. Os sistemas tendem a adquirir estados mais desordenados por causa da probabilidade desses estados ser maior do que a de um estado mais ordenado. Observe o seguinte exemplo: Se imaginarmos um recipiente com dois bulbos contendo o número de Avogadro de moléculas, a probabilidade de essas moléculas estarem em um único bulbo será

$$\left(\frac{1}{2}\right)^{6,02 \times 10^{23}}$$

que é um número muito pequeno, o que mostra a tendência em alcançar um estado mais desordenado.



Tendo um recipiente com dois bulbos, verificar a distribuição e a probabilidade de 01 molécula de gás, 02 moléculas de gás e 04 moléculas de gás ocupar um único bulbo. Após isso, concluir sobre a tendência do sistema em adquirir um estado mais desordenado.

A segunda lei da termodinâmica, expressa que um **sistema isolado** tende a adquirir um estado de maior desordem.

Um **sistema isolado** é aquele que não ocorre troca de matéria ou energia com suas vizinhanças.

r e s u m o

A segunda lei da termodinâmica, expressa que um sistema isolado tende a adquirir um estado de maior desordem.

Há processos espontâneos, que ocorrem sem transferência de energia e há processos que ocorrem com absorção de energia.

7. Entropia e terceira lei da termodinâmica

A **entropia (S)** expressa o grau de desordem de um sistema. É uma propriedade de estado. Em um sistema isolado a entropia aumenta com qualquer transformação espontânea, ou seja:

$$\Delta S > 0 \text{ (sistema isolado e transformação espontânea)}$$

Para um sistema que não é isolado, as variações na entropia do sistema e das vizinhanças têm que ser consideradas, de maneira que:

$$\Delta S_{\text{total}} = \Delta S_{\text{sistema}} + \Delta S_{\text{vizinhanças}} > 0 \text{ (transformação espontânea)}$$

Por ser uma função de estado, a variação de entropia depende somente dos estados iniciais e finais e independe do caminho ou sequência de etapas que leva para outro estado, portanto:

$$\Delta S = S_2 - S_1$$

Onde os subíndices, 1 e 2 correspondem respectivamente aos estados inicial e final.

No zero absoluto, o grau de ordenação dos átomos de um cristal puro e perfeito é máximo, ou seja, a entropia é mínima. A **terceira lei da termodinâmica** estabelece que a entropia de um sólido cristalino, puro e perfeito é igual a zero no zero absoluto. Logo, se a entropia de uma substância é zero no zero absoluto, a entropia de uma substância, a qualquer temperatura mais alta, é numericamente igual ao aumento da entropia que ocorre, quando a substância é aquecida do zero absoluto até a temperatura mais elevada. Algumas entropias no estado padrão de algumas substâncias foram determinadas e são denominadas **entropias-padrão absolutas (S°)**. As entropias-padrão absolutas são utilizadas para calcular as **variações de entropia-padrão (ΔS°)** das reações químicas que é expressa como:

$$\Delta S^{\circ}_{\text{reação}} = \Sigma(S^{\circ}_{\text{produtos}}) - \Sigma(S^{\circ}_{\text{reagentes}})$$

resumo

A entropia, expressa o grau de desordem de um sistema.

A terceira lei da termodinâmica estabelece que a entropia de um sólido cristalino, puro e perfeito é igual a zero no zero absoluto.

8. Energia livre de Gibbs

A espontaneidade de um processo depende da variação da entropia total do sistema, e de suas vizinhanças. Estimar a variação da entropia nas vizinhanças leva a uma complexidade grande, pois a vizinhança é todo o universo.

Para contornarmos essa dificuldade, é necessário impormos uma consideração que nos leva a estudar transformações a **temperatura e pressão constantes**. A temperatura constante, a variação da entropia das vizinhanças ($\Delta S_{\text{vizinhanças}}$), irá depender somente da quantidade de calor (q) absorvida pelas vizinhanças, e da temperatura (T) das vizinhanças durante essa transferência de calor, logo:

$$\Delta S_{\text{vizinhanças}} = \frac{q_{\text{vizinhanças}}}{T_{\text{vizinhanças}}}$$

Na aula 01, vimos que $q = \Delta H_{\text{sistema}}$ a pressão constante e T é a temperatura em Kelvin, portanto podemos escrever:

$$\Delta S_{\text{vizinhanças}} = \frac{-\Delta H_{\text{sistema}}}{T_{\text{vizinhanças}}} \quad (T \text{ e } P \text{ constantes}) \quad \text{— equação 1,}$$

pois o calor absorvido pelas vizinhanças é igual a $-q$, onde q é o calor absorvido pelo sistema. Na aula 03, vimos às variações da entropia do sistema e das vizinhanças:

$$\Delta S_{\text{total}} = \Delta S_{\text{sistema}} + \Delta S_{\text{vizinhanças}}$$

Substituindo o termo $\Delta S_{\text{vizinhanças}}$ na equação 1 por $\Delta S_{\text{total}} - \Delta S_{\text{sistema}}$, teremos:

$$\Delta S_{\text{total}} - \Delta S_{\text{sistema}} = \frac{-\Delta H_{\text{sistema}}}{T_{\text{vizinhanças}}} \quad (T \text{ e } P \text{ constantes})$$

Como estamos à temperatura constante, $T_{\text{vizinhanças}} = T_{\text{sistema}}$, logo:

$$\Delta S_{\text{total}} = \Delta S_{\text{sistema}} - \frac{\Delta H_{\text{sistema}}}{T} \quad (T \text{ e } P \text{ constantes})$$

Se multiplicarmos a equação acima por $-T$ teremos:

$$-T\Delta S_{\text{total}} = -T\Delta S_{\text{sistema}} - \left(-T \frac{\Delta H_{\text{sistema}}}{T} \right) \quad (T \text{ e } P \text{ constantes})$$

Rearranjando a equação:

$$-T\Delta S_{\text{total}} = \Delta H_{\text{sistema}} - T\Delta S_{\text{sistema}} \quad (T \text{ e } P \text{ constantes})$$

Com isso, um novo parâmetro termodinâmico foi definido, a **energia livre de Gibbs (G)** que é uma função de estado e só depende dos estados iniciais e finais do sistema, ou seja:

$$G = H - TS$$

A variação da energia de Gibbs (ΔG) é então definida:

$$\begin{aligned}\Delta G &= G_2 - G_1 \\ \Delta G &= (H_2 - H_1) - (T_2 S_2 - T_1 S_1) \\ \Delta G &= \Delta H - \Delta(TS)\end{aligned}$$

Para uma transformação à temperatura constante

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

Todos os parâmetros expressos na equação acima estão relacionados ao sistema, e não as vizinhanças. Podemos agora estabelecer critérios para uma transformação espontânea, de um sistema a pressão e temperatura constantes, portanto:

- quando $\Delta G < 0$, a transformação é espontânea,
- quando $\Delta G > 0$, a transformação não é espontânea.



Avaliar como as quantidades ΔH , ΔS e T influenciam na variação da energia livre de Gibbs (ΔG).

Quando um sistema está em sua temperatura de equilíbrio, como por exemplo, em uma mudança de fase, a variação da energia livre de Gibbs é igual a zero.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = 0$$

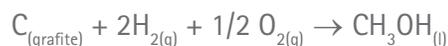
logo,

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T}$$

Podemos estimar a variação da energia livre de Gibbs de uma reação de formação, utilizando o conceito de **energia livre de Gibbs – padrão de formação (ΔG°)**. Substâncias possuem energia livre de Gibbs – padrão de formação diferentes para cada temperatura e a energia livre de Gibbs – padrão de formação de um elemento não-combinado, em sua forma mais estável, é zero em todas as temperaturas. A energia livre de Gibbs – padrão de formação é em geral, tabelada a temperatura de 25°C.

Exemplo: Calcular a energia livre de Gibbs – padrão de formação do metanol (CH₃OH) a partir de seus elementos a 25°C.

A equação de formação do CH₃OH a partir de seus elementos é



A literatura nos fornece os seguintes valores que são tabelados a 25°C:

$$\Delta H_f^0 \text{ CH}_3\text{OH}(\text{l}) = -239,0 \text{ kJ/mol}$$

$$S^0_{\text{H}_2(\text{g})} = 130 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$$

$$S^0_{\text{C}(\text{grafite})} = 5,74 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$$

$$S^0_{\text{O}_2(\text{g})} = 205 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$$

$$S^0_{\text{CH}_3\text{OH}(\text{l})} = 126,3 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$$

Portanto, a variação de entropia-padrão de formação (ΔS_f^0) da reação química é:

$$\Delta S_f^0 = \Sigma(S^0_{\text{produtos}}) - \Sigma(S^0_{\text{reagentes}})$$

$$\Delta S_f^0 = S^0_{\text{CH}_3\text{OH}(\text{l})} - (S^0_{\text{C}(\text{grafite})} + S^0_{\text{H}_2(\text{g})} + S^0_{\text{O}_2(\text{g})})$$

$$\Delta S_f^0 = 126,3 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1} - [5,74 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1} + 2(130 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}) + 1/2(205 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1})]$$

$$\Delta S_f^0 = -241,94 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$$

A energia livre de Gibbs – padrão de formação do metanol pode então ser calculado:

$$\Delta G_f^0 = \Delta H_f^0 - T\Delta S_f^0$$

$$\Delta G_f^0 = -239,0 \times 10^3 \text{ Jmol}^{-1} - [298,2\text{K} (-241,94 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1})]$$

$$\Delta G_f^0 = -166.853,49 \text{ Jmol}^{-1} \text{ ou } 166,8 \text{ kJmol}^{-1}$$

r e s u m o

A espontaneidade de um processo depende da variação da entropia total do sistema, e de suas vizinhanças.

A energia livre de Gibbs é uma função de estado, e só depende dos estados iniciais e finais do sistema.

Quando $\Delta G < 0$, a transformação é espontânea e quando $\Delta G > 0$, a transformação não é espontânea.

A variação da energia livre de Gibbs é igual à zero quando um sistema está em sua temperatura de equilíbrio.

9. Energia livre de Gibbs, o equilíbrio químico e a constante de equilíbrio

A energia livre de Gibbs diminui durante uma transformação espontânea. Mas durante o transcorrer da reação química, esse decréscimo ocorre até atingir um valor mínimo. Nesse ponto, o sistema atingiu um estado de menor energia livre de Gibbs e a reação está em equilíbrio. Como a energia livre de Gibbs diminui, $\sum \Delta G^0_{\text{reagentes}} > \sum \Delta G^0_{\text{produtos}}$, e comparativamente a energia no ponto de equilíbrio, possui valor inferior a $\sum \Delta G^0_{\text{reagentes}}$ e a $\sum \Delta G^0_{\text{produtos}}$. Esse valor mínimo, significa que a reação não se processou completamente e pode estar próximo do lado dos produtos, o que significa que no equilíbrio os produtos estão mais favorecidos em relação aos reagentes. Em uma outra situação, o equilíbrio pode estar próximo do lado dos reagentes, significando que o equilíbrio foi atingido rapidamente ou pode estar em uma posição intermediária ao longo do eixo da extensão da reação química.

A constante de equilíbrio (K) pode ser relacionada com a variação da energia livre de Gibbs-padrão (ΔG^0). Em sistemas gasosos essa relação é expressa pela equação

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_p$$

Para reações que se processam em solução de concentração 1,0 mol/L, a constante de equilíbrio é escrita em termos de concentrações em quantidade de matéria. Se a solução for ideal a equação é expressa como:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_c$$

resumo

A energia livre de Gibbs, diminui durante uma transformação espontânea.

Quando o sistema atingiu um estado de menor energia livre de Gibbs, dizemos que a reação se encontra em um estado de equilíbrio.



01) Sabemos que a termoquímica é à parte da química responsável pelo estudo da troca de energia através de reações que liberam ou absorvem calor. As reações que ocorrem com absorção de calor são chamadas de:

- a) exotérmicas.
- b) exógenas.
- c) endotérmicas.
- d) caloríficas.
- e) higroscópicas.

02) Indicar qual dos processos abaixo ocorre com liberação de calor:

- a) Derreter um pedaço de gelo.
- b) Queima da glicose pelo nosso organismo.
- c) Produção de glicose pelas plantas.
- d) Formação de vapor de água.
- e) Derreter uma barra de ferro.

03) A entalpia da reação química abaixo, à temperatura de 25°C e pressão normal é igual a:

Dados as entalpias de formação:



- a) 50 kcal/mol
- b) 42 kcal/mol
- c) 37 kcal/mol
- d) 60 kcal/mol
- e) 80 kcal/mol

04) Analisando as reações e os dados da tabela abaixo:

	REAÇÃO	ΔH (kcal)	$T\Delta S$ (kcal)
1	$\text{HCl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$	-17,9	+9,4
2	$\text{NH}_3 + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow$	-12,4	+0,2
3	$\text{OH}^- + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow$	-13,4	+5,6
4	$\text{HCO}_3^- + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow$	-1,8	+4,33
5	$\text{F}^- + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow$	0	+4,33

Podemos afirmar que:

- I – Todas as reações são espontâneas;
- II – A reação n° 1 ocorrerá com maior facilidade;
- III – Todas as reações são acompanhadas de efeito térmico;
- IV – A reação n° 5 ocorrerá com menor facilidade.

- a) somente a alternativa I está correta;
- b) somente as alternativas I e II estão corretas;
- c) somente as alternativas II e IV estão corretas;
- d) somente as alternativas I, II e IV estão corretas;
- e) todas as alternativas estão corretas.

05) Uma amostra de 1,011g de fenantreno, $\text{C}_{14}\text{H}_{10}$, é colocada num calorímetro e queimada em oxigênio. O calorímetro tem uma capacidade calorífica de 1,626 kJ/°C e contém 1,250 kg de água. A temperatura aumenta de 23,125 °C para 37,666°C, calcule o calor molar de combustão do fenantreno em kJ/mol, sabendo que a capacidade calorífica molar da água é 75,29 J.°C⁻¹ x mol⁻¹.

Dados as massas molares:

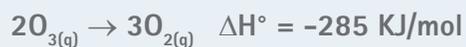
C (12,0107 g/mol)

H (1,00794 g/mol)

O (15,9994 g/mol)

- a) 20634,4
- b) 982,78
- c) 74561,9
- d) 17511,6
- e) 5055,3

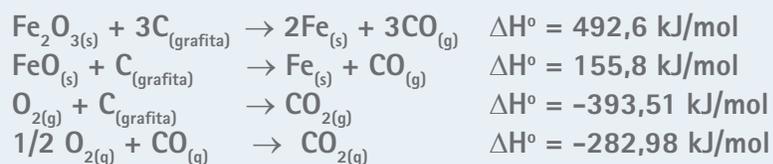
06) A equação química e a variação de entalpia para a decomposição do ozônio a 298K estão mostradas abaixo.



Sabendo que a energia de dissociação da ligação covalente O – O é igual a 498 KJ/mol, calcule a energia de dissociação da ligação O – O a 298 K para a reação $\text{O}_3 \rightarrow \text{O}_2 + \text{O}$:

- a) 391,5 KJ/mol
- b) 783,0 KJ/mol
- c) 104,5 KJ/mol
- d) 983,0 KJ/mol
- e) 213,0 KJ/mol

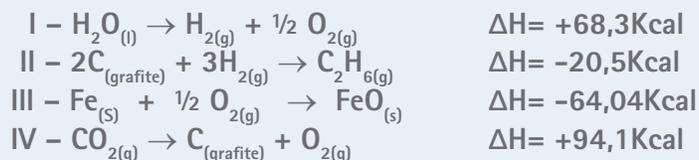
07) Dos seguintes dados a 25°C:



Marque a alternativa para o calor de formação do FeO e do Fe_2O_3 , respectivamente em kJ/mol.

- a) -266,3 e -950,4
- b) -266,3 e -824,2
- c) -122,5 e -824,2
- d) -122,5 e -950,4
- e) -302,5 e -742,3

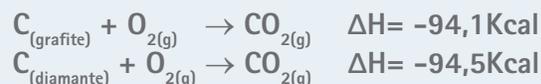
08) Quando há calor envolvido numa reação química, consideramos esse calor como um dos reagentes ou um dos produtos dessa reação. Entretanto, essa não é a forma absolutamente correta de fazer essa representação e, sim, utilizar a equação termoquímica, que deve conter todas as informações referentes à reação e as condições que ela ocorre. Assim, observando as equações termoquímicas:



São endotérmicas as reações indicadas nas equações:

- a) I e II
- b) I e III
- c) II e III
- d) I e IV
- e) II e IV

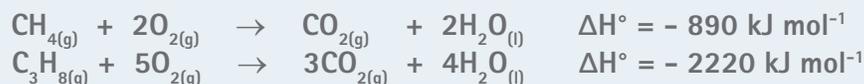
09) Dadas às equações químicas abaixo:



Calcule a quantidade de calor, em quilocalorias, necessária para transformar 1,2 kg de grafite em diamante:

- a) 12
- b) 20
- c) 40
- d) 80
- e) 10

10) Considere as equações das reações de combustão do metano e do propano:



A combustão completa de 44 g de metano libera:

- a) menos energia que a combustão completa de 44 g de propano.
- b) mais gás carbônico que a combustão completa de 44 g de propano.
- c) mais energia que a combustão completa de 1,0 mol de propano.
- d) a mesma quantidade de energia que a combustão completa de 44 g de propano.
- e) a mesma quantidade de gás carbônico que a combustão completa de 1,0 mol de propano.

CINÉTICA QUÍMICA

As reações químicas ocorrem com certa velocidade. No dia a dia, por exemplo, temos a oxidação dos metais, a degradação dos alimentos ou o cozimento de alguma carne ou legumes. Em cada uma dessas situações ocorrem transformações que acontecem a uma certa velocidade. Entender como ocorrem e quais são os fatores que influenciam as velocidades de reação, é de suma importância, seja do ponto de vista acadêmico-científico, ambiental ou industrial.

10. Fatores que afetam as velocidades de reações

A velocidade de uma reação química pode ser influenciada por vários fatores, tais como:

- a natureza dos reagentes e produtos;
- a concentração das espécies reagentes;
- a temperatura;
- a área de superfície de contato;
- a presença de catalisadores.

11. Velocidades de reações

O estudo das velocidades e mecanismos das reações químicas é feito pela **Cinética Química**. A descrição das etapas individuais, que conduzem os reagentes aos produtos nos fornece o **mecanismo** da reação. A **velocidade média de reação** mede o consumo de um reagente, ou a formação de um produto em um determinado intervalo de tempo. Vamos considerar a reação química hipotética: $A + B \rightarrow C$, na qual iremos estudar a velocidade dessa reação no intervalo de temperatura, de $t = 0,0 \text{ min}$ a $t = 16,0 \text{ min}$, onde a concentração do reagente A diminui de $10,00 \text{ mol/L}$ a $0,50 \text{ mol/L}$. A velocidade média, seria:

$$\text{velocidade média} = -\frac{\Delta C_A}{\Delta t} = -\frac{0,50 \text{ mol/L} - 10,00 \text{ mol/L}}{16,0 \text{ min} - 0,0 \text{ min}} = 0,59 \text{ mol} \times \text{L}^{-1} \times \text{min}^{-1}$$

O sinal negativo na fórmula expressa o consumo do reagente A. A Figura 01, mostra o gráfico da variação da concentração do reagente A, em função do tempo.

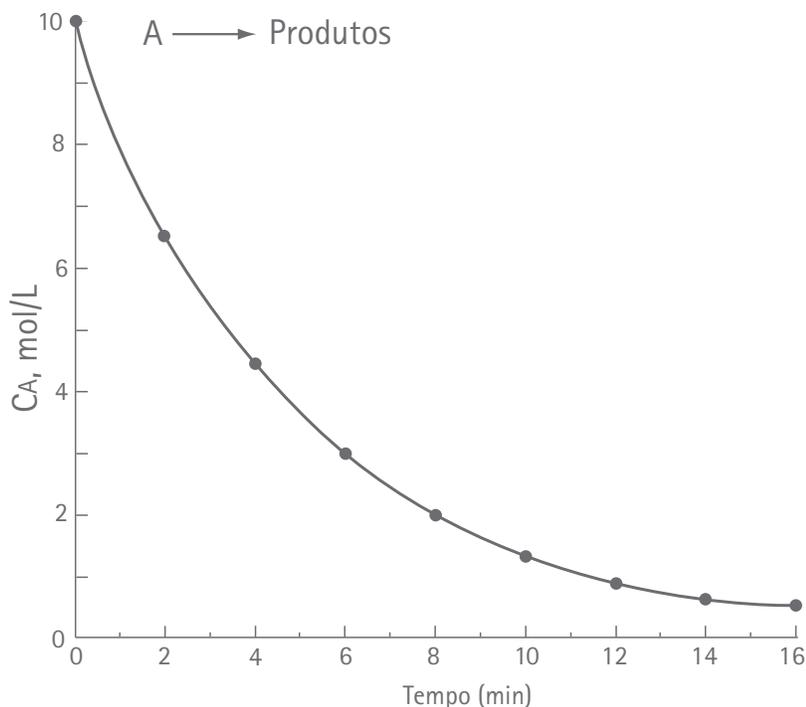


Figura 01: Gráfico da variação da concentração do reagente A em função do tempo.

A **velocidade instantânea**, é um outro parâmetro importante quando se mensura o consumo, ou a formação de um determinado composto em uma reação química. A velocidade instantânea é a inclinação da reta tangente à curva da variação da concentração em função do tempo no ponto desejado. Portanto, se quisermos saber qual seria a velocidade instantânea, referente ao consumo do reagente A no tempo de 8 min, devemos calcular a inclinação da reta no tempo de 8 min, na curva do gráfico representado na Figura 01. Para tanto, traçamos a reta tangente ao ponto, que corresponde ao tempo desejado, sobre a curva, e escolhemos dois pontos coordenados (t, C_A) sobre a reta tangente, então a velocidade instantânea a 8 min tendo os pontos coordenados (2,0; 4,3) e (12,0; 0,30) será:

$$\text{velocidade instantânea} = - \text{inclinação} = - \frac{[C_A]_2 - [C_A]_1}{t_2 - t_1} = - \frac{0,30 \text{ mol/L} - 4,3 \text{ mol/L}}{12,0 \text{ min} - 2,0 \text{ min}}$$

$$\text{velocidade instantânea} = 0,40 \text{ mol} \times \text{L}^{-1} \times \text{min}^{-1}$$

O símbolo para representar a velocidade instantânea é $-\frac{dC_A}{dt}$. A Figura 02 mostra a curva da variação da concentração do reagente A, em função do tempo e a reta tangente no ponto de interesse.

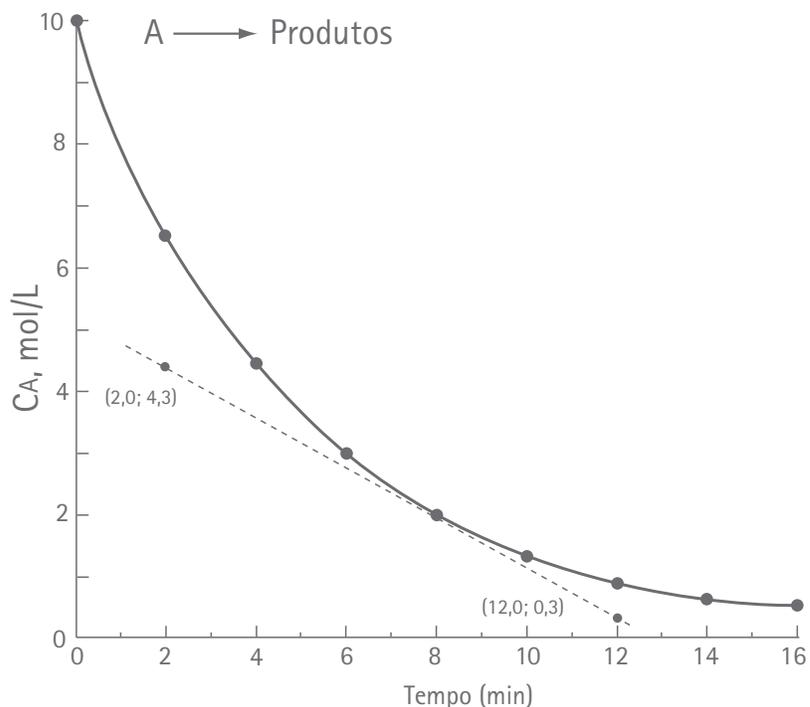


Figura 02: Variação da concentração do reagente A em função do tempo e a reta tangente.

Para a reação química genérica abaixo:



As velocidades dos reagentes e produtos podem ser relacionadas da seguinte maneira:

$$-\frac{1}{a} \times \frac{dC_A}{dt} = -\frac{1}{b} \times \frac{dC_B}{dt} = \frac{1}{c} \times \frac{dC_C}{dt} = \frac{1}{d} \times \frac{dC_D}{dt}$$

resumo

A velocidade de uma reação química pode mostrar dependência com relação à concentração das espécies envolvidas.

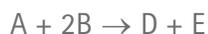
A velocidade de uma reação química pode ser influenciada por vários fatores, que em geral são: a natureza dos reagentes e produtos; a concentração das espécies reagentes; a temperatura; a área de superfície de contato e a presença de catalisadores.

A velocidade média de reação mede o consumo de um reagente, ou a formação de um produto em um determinado intervalo de tempo.

A velocidade instantânea é a inclinação da reta tangente à curva da variação da concentração, em função do tempo no ponto desejado.

12. Concentração e velocidade

A velocidade de uma reação química pode mostrar dependência com relação à concentração das espécies envolvidas, podendo ocorrer uma proporcionalidade entre a velocidade da reação e a concentração das substâncias. Trabalhando com a reação química hipotética abaixo:



Mantendo a concentração dos demais reagentes e as condições iniciais do experimento constantes, foi verificado que ao dobrar a concentração do reagente A, a velocidade de reação dobrou, e ao triplicar a concentração a velocidade triplicou, logo podemos dizer que:

$$-\frac{dC_A}{dt} \propto C_A$$

Se a velocidade de reação for proporcional à concentração do reagente B, mas independente das concentrações de D e E, podemos dizer que:

$$-\frac{dC_A}{dt} \propto C_B$$

logo,

$$-\frac{dC_A}{dt} = k C_A C_B$$

onde k é a constante de proporcionalidade, que expressa a relação entre a velocidade da reação e as concentrações das espécies e possui valor fixo a uma dada temperatura, mas seu valor varia com a temperatura.

Ordem de reação global da reação química

É a soma dos expoentes aos quais as concentrações das substâncias estão elevadas. Portanto, para a equação de velocidade abaixo:

$$-\frac{dC_X}{dt} = k C_X C_Y^2$$

A equação global da reação é de terceira ordem, mas de primeira ordem em relação a C_X e de segunda ordem em relação a C_Y .

Reação de primeira ordem

Ocorre quando ao duplicar a concentração de um reagente a velocidade da reação duplica. Ao triplicar a concentração desse reagente a velocidade triplica. Há uma proporcionalidade direta entre a concentração desse reagente e a velocidade da reação. A equação de velocidade é expressa como:

$$-\frac{dC_A}{dt} = k C_A$$

As constantes de velocidade de primeira ordem têm sempre as dimensões do inverso do tempo: s^{-1} , min^{-1} , h^{-1} , etc...



Pesquisar pelo método gráfico, como determinar a velocidade inicial e como é o perfil da curva $\ln C_A \times$ Tempo de uma reação de primeira ordem.

Reação de segunda ordem

Ocorre quando ao duplicar a concentração de um reagente a velocidade da reação quadruplica. A equação de velocidade é expressa como:

$$-\frac{dC_B}{dt} = k C_B^2$$



Pesquisar pelo método gráfico como é o perfil da curva $\ln C_A \times$ Tempo de uma reação de segunda ordem.

Reação de ordem zero

Ocorre quando a velocidade de reação independe da concentração dos reagentes. A equação de velocidade é expressa como:

$$-\frac{dC_X}{dt} = k$$

Existem reações de outras ordens e algumas reações, podem possuir ordem fracionária.

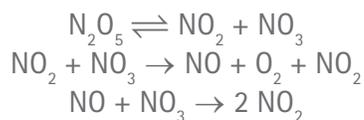
O tempo de meia-vida

A meia-vida, de uma reação é definida como o período de tempo em que a concentração de um reagente diminua à metade, do seu valor inicial. Para uma reação de primeira ordem, o tempo de meia-vida independe da concentração inicial do reagente. Podemos então fazer o seguinte resumo:

Ordem da reação	Meia-Vida
0	$\frac{C_{A \text{ inicial}}}{2K}$
1	$\frac{\ln 2}{k}$
2	$\frac{1}{kC_{A \text{ inicial}}}$

13. Teoria das colisões

As reações químicas se processam em certo número de etapas, com uma sequência, denominada mecanismo de reação. Cada etapa individual é denominada processo elementar. O número de moléculas que reagem em um processo elementar é denominado **molecularidade**. Então para a reação de decomposição do N_2O_5 abaixo, temos:



Diferentemente da ordem de reação, a molecularidade é expressa com número inteiro.

O primeiro processo elementar é unimolecular. O segundo e o terceiro processos elementares são bimoleculares. Processos trimoleculares são raros, pois a probabilidade de ocorrer uma colisão entre três moléculas ao mesmo instante é pequena.

Processos bimoleculares em fase gasosa

Para ocorrer uma reação, é necessário que ocorra colisão entre as moléculas, logo, a velocidade de reação depende da **frequência de colisões (Z)**, que representa o número de colisões por segundo. Quanto maior a frequência de colisões, maior a velocidade de reação, logo:

$$\text{velocidade} \propto Z$$

A frequência de colisões depende das concentrações dos reagentes, e quanto maior a concentração maior Z, portanto para a reação química hipotética abaixo:



temos,

$$Z \propto C_{A_2} \text{ e } Z \propto C_{B_2}$$

logo,

$$Z \propto C_{A_2} C_{B_2}$$

Retirando a proporcionalidade, temos:

$$Z = Z_0 C_{A_2} C_{B_2}; \text{ onde } Z_0 \text{ é a frequência de colisões quando } C_{A_2} = C_{B_2} = 1.$$

Portanto, a velocidade pode ser expressa como:

$$\text{velocidade} \propto Z_0 C_{A_2} C_{B_2}$$

Para que as moléculas possam colidir de maneira efetiva é necessária uma energia de ativação (E_a), e para um grande número de moléculas reagentes, a fração de moléculas que possuem energia pelo menos igual à energia de ativação molar E_a , é:

$$e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

onde e é a base dos logaritmos naturais, R é a constante dos gases ideais e T a temperatura absoluta.

Para que as colisões sejam eficientes é necessário também que haja uma perfeita orientação entre as moléculas, e isso é denominado **efeito estérico**. O **fator estérico** (p) é a fração de colisões, que ocorrem com orientação favorável. Combinando os três fatores, frequência de colisões (Z), fração de colisões ($e^{-\frac{E_a}{RT}}$) e fator estérico (p) a equação de velocidade fica:

$$\text{velocidade} = p \left(e^{-\frac{E_a}{RT}} \right) Z_0 C_{A_2} C_{B_2}$$

resumo

A constante de proporcionalidade (k) expressa a relação entre a velocidade da reação, e as concentrações das espécies e possui valor fixo, a uma dada temperatura.

Ordem de reação global, da reação química é a soma dos expoentes aos quais as concentrações das substâncias estão elevadas.

Reação de primeira ordem ocorre quando ao duplicar a concentração de um reagente, a velocidade da reação duplica.

Reação de segunda ordem ocorre quando ao duplicar a concentração de um reagente, a velocidade da reação quadruplica.

Reação de ordem zero ocorre quando a velocidade de reação, independe da concentração dos reagentes.

O número de moléculas que reagem em um processo elementar é denominado molecularidade.

Frequência de colisões representa o número de colisões por segundo.

Fator estérico é a fração de colisões que ocorrem com orientação favorável.

14. Temperatura e velocidade

Em geral, a velocidade de reação aumenta com o aumento da temperatura e isto se deve, pois a constante de proporcionalidade k variar com a temperatura e essa relação é descrita abaixo:

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}$$

Essa é a equação de Arrhenius, onde:

A = Fator de frequência

E_a = Energia de ativação

R = Constante dos gases ideais

T = Temperatura (em Kelvin)

Conforme a equação de Arrhenius, o valor de k aumenta com a temperatura, logo aumenta a velocidade de reação. Para qualquer temperatura, há uma distribuição de energias cinéticas moleculares, denominada de distribuição de Maxwell-Boltzmann, e essa distribuição a temperaturas elevadas, se desloca no sentido de se obter um maior número de moléculas com alta energia cinética. Pela equação de Arrhenius é possível calcular a energia de ativação de uma reação partindo de dados cinéticos a várias temperaturas, e pelo método gráfico temos que:

$$\ln k = -\frac{E_a}{R} \frac{1}{T} + \ln A$$

Essa equação se assemelha à equação da reta:

$$y = mx + b$$

onde:

$$y = \ln k, m = -\frac{E_a}{R}, x = \frac{1}{T} \text{ e } b = \ln A$$

Sabendo os dois valores de constantes de velocidade (k_1 e k_2) e das duas temperaturas (T_1 e T_2), logo:

$$\ln \frac{k_1}{k_2} = -\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

Complexo ativado

Complexo ativado, é uma partícula altamente instável e de curta duração que é gerada quando, em um processo bimolecular, ocorre uma colisão de orientação favorável e com energia no mínimo igual à energia de ativação. O processo pode ser representado de maneira hipotética como:



A decomposição do complexo ativado acontece, pois sua energia potencial é elevada sendo maior do que as dos reagentes e produtos. A energia necessária para se obter o complexo ativado, é a energia de ativação da reação.

15. Mecanismo de reação

Uma reação química pode ser realizada em várias etapas, e frequentemente uma dessas etapas é a mais lenta, logo a velocidade da reação global é expressa pela velocidade da etapa mais lenta. Essa etapa mais lenta é denominada **etapa determinante da velocidade**.

16. Catálise

Catalisador é uma substância que altera a velocidade de uma reação química, participando do mecanismo da reação, diminuindo a energia de ativação e conseqüentemente aumentando a constante de velocidade da reação, sendo regenerado no final da reação química. A energia de ativação é diminuída, pois o catalisador propõe um novo caminho reacional de energia menor, se comparada à reação não catalisada.

Catálise homogênea ocorre quando o catalisador, e os reagentes formam uma única fase. Um exemplo de catálise homogênea é a oxidação do dióxido de enxofre (SO₂), a trióxido de enxofre (SO₃), onde o catalisador é o óxido nítrico (NO).

Quando há a formação de fases distintas, a catálise é denominada heterogênea. Um exemplo é a produção de amônia gasosa (NH₃), a partir dos gases nitrogênio (N₂) e oxigênio (O₂), tendo como catalisador ferro, que é obtido por óxidos metálicos na fase sólida.

resumo

A equação de Arrhenius permite calcular a energia de ativação de uma reação, partindo de dados cinéticos a várias temperaturas.

Complexo ativado é uma partícula altamente instável e de curta duração, que é gerada quando, em um processo bimolecular, ocorre uma colisão de orientação favorável e com energia no mínimo igual à energia de ativação.

A velocidade da reação global é expressa pela velocidade, da etapa mais lenta. Essa etapa mais lenta é denominada etapa determinante da velocidade.

Catalisador é uma substância que altera a velocidade de uma reação química, participando do mecanismo da reação, diminuindo a energia de ativação sendo regenerado ao término da reação da reação química.



01) Considerando-se o papel do catalisador numa reação reversível, é CORRETO afirmar que:

- a) a velocidade da reação é independente da concentração do catalisador.
- b) o catalisador acelera apenas a reação direta.
- c) o catalisador desloca o equilíbrio no sentido de formar mais produtos, à mesma temperatura.
- d) o catalisador aumenta a energia de ativação de uma dada reação, conseqüentemente aumenta a velocidade da reação.
- e) o catalisador é consumido e regenerado durante a reação.

02) A reação $4\text{HBr} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{Br}_2$ possui as seguintes etapas:

- 1ª) etapa (lenta): $\text{HBr} + \text{O}_2 \rightarrow \text{HOOBr}$
- 2ª) etapa (rápida): $\text{HOOBr} + \text{HBr} \rightarrow 2\text{HBrO}$
- 3ª) etapa (rápida) $2\text{HBrO} + 2\text{HBr} \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{Br}_2$

A velocidade instantânea, a ordem global de reação e a molecularidade respectivamente, corresponde a:

- a) $V = k[\text{HBr}]^4[\text{Br}_2]^2$, 6, 6
- b) $V = k[\text{O}_2][\text{H}_2\text{O}]^2$, 3, 3
- c) $V = k[\text{HBr}][\text{O}_2]$, 2, 2
- d) $V = k[\text{HBr}]^4[\text{O}_2]$, 5, 5
- e) $V = k[\text{H}_2\text{O}]^2[\text{Br}_2]^2$, 4, 4

03) A tabela abaixo foi montada medindo a concentração de ácido clorídrico na seguinte reação:



TEMPO (min)	CONCENTRAÇÃO HCl (mol/L)
5	0,115
0	0,200
8	0,100

Calcule a velocidade média de consumo de ferro no intervalo de 5 minutos a 8 minutos.

- a) 0,005 mol/L x min
- b) 0,05 mol/L x min
- c) 0,025 mol/L x min
- d) 0,0025 mol/L x min
- e) $2,5 \times 10^{-4}$ mol/L x min

04) A reação de formação do NO_2 obedece a seguinte velocidade de reação

$$v = k[\text{N}_2][\text{O}_2]^2$$

Reduzindo a 25% a concentração de N_2 e duplicando a concentração de O_2 , mantendo as demais condições constantes, determine o efeito destas alterações na velocidade da reação.

- a) a velocidade se mantém constante
- b) a velocidade diminui 50%
- c) a velocidade duplica
- d) a velocidade quadruplica
- e) a velocidade aumenta 6 vezes

05) Uma reação química, que é representada pela equação genérica: $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{produtos}$ apresenta a velocidade v_1 à temperatura de 20°C : $v_1 = k[\text{A}][\text{B}]$. A velocidade v_2 a 50°C , de acordo com a regra de Van't Hoff, mantidas as mesmas concentrações será de:

- a) $v_2 = 5k[\text{A}] \times [\text{B}]$;
- b) $v_2 = 6k[\text{A}] \times [\text{B}]$;
- c) $v_2 = 7k[\text{A}] \times [\text{B}]$;
- d) $v_2 = 7,5k[\text{A}] \times [\text{B}]$;
- e) $v_2 = 8k[\text{A}] \times [\text{B}]$.

06) Considere as seguintes afirmações:

I – Podemos afirmar que com a adição de um catalisador, a ordem de uma reação química é sempre zero.

II – A temperatura é um dos únicos fatores que não influenciam na constante de velocidade da reação

III – Um catalisador heterogêneo está em fase diferente da fase das moléculas dos reagentes.

IV – Para que um sistema se encontre em equilíbrio, a velocidade nas quais os produtos são formados a partir dos reagentes é igual à velocidade nas quais os reagentes são formados a partir dos produtos.

Estão incorretas as afirmações:

- a) II e III
- b) I e II
- c) I, II e III
- d) I, II e IV
- e) II, III e IV

07) Um químico em um laboratório aumentou a temperatura de uma mistura reacional contida em um balão de fundo redondo, usando uma manta de aquecimento, para acelerar a reação química. Sobre este procedimento é **incorreto** afirmar que:

- a) a temperatura atuou como catalisador da reação química.
- b) o aquecimento aumentou a energia cinética média das moléculas dos reagentes.
- c) o tempo de reação diminuiu.
- d) no transcorrer da reação química as concentrações dos reagentes diminuem.
- e) o número de choques efetivos entre os reagentes aumenta com o aumento da temperatura.

08) Em uma reação de decomposição de água oxigenada, observou-se a seguinte variação de mols de água oxigenada em função do tempo:

TEMPO (min)	Qtde DE ÁGUA OXIGENADA (mol)
0	15
2	11
4	8
6	6
8	5

Calcule a velocidade média de decomposição da água oxigenada nesta reação no intervalo 2 – 6 minutos.

- a) 17 mol/min
- b) 24 mol/min
- c) 2 mol/min
- d) 9,5 mol/min
- e) 1,3 mol/min

09) Em cinética química o termo molecularidade significa:

- a) tipos de moléculas que participam da reação química.
- b) grau de interação entre as moléculas que participam da reação química.
- c) O número de moléculas que reagem em cada etapa individual da reação química.
- d) etapa de menor energia de uma reação química.
- e) grau de degradação que ocorre na etapa final da reação química.

10) O termo fator estérico significa:

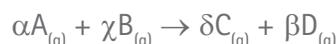
- a) tamanho da reação química.
- b) fração de colisões que ocorrem com orientação favorável.
- c) quantidade de moléculas de tamanho suficiente que participam na etapa determinante.
- d) correção estatística necessária para determinar o número de moléculas que participam na etapa determinante.
- e) etapa mais lenta da reação química.

EQUILÍBRIO QUÍMICO

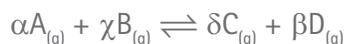
Na medida em que se inicia uma reação química, haverá uma diminuição na concentração dos reagentes, e também haverá um aumento na concentração dos produtos dessa reação. Dizemos que um sistema atingiu o equilíbrio químico, quando num determinado tempo t , a velocidade de consumo dos reagentes for igual à velocidade formação dos produtos. O sistema se encontra em equilíbrio dinâmico, ou seja, as velocidades de consumo dos reagentes e de formação dos produtos e vice-versa se igualam, uma neutralizando a outra.

17. Conceito de equilíbrio e a constante de equilíbrio

Tomando como exemplo a reação química hipotética abaixo:



No início somente a reação direta ocorre com a diminuição das concentrações dos reagentes A e B e aumento das concentrações de C e D. O consumo dos reagentes ocorre com certa velocidade (v_1), mas a partir de certo momento já foi formada certa quantidade de produtos, e a reação inversa ocorre com certa velocidade (v_2). Até antes do equilíbrio $v_1 > v_2$, mas no equilíbrio $v_1 = v_2$ e a equação química pode ser expressa da seguinte forma:



Quando $v_1 = v_2$, não há mais variação das concentrações das espécies envolvidas, uma vez que reagentes e produtos são formados e consumidos com a mesma velocidade.

Expressão da lei da ação das massas

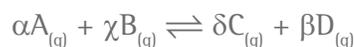
Se quisermos saber o quanto que um equilíbrio se desloca, é necessário estabelecer uma relação entre as concentrações dos reagentes e produtos. Essa relação é denominada **expressão da lei da ação das massas (Q)**, que para a reação química acima fica:

$$Q = \frac{C_C^\delta C_D^\beta}{C_A^\alpha C_B^\chi}$$

Cada concentração é elevada a uma potência igual ao coeficiente estequiométrico na equação balanceada. A expressão da lei da ação das massas pode ter qualquer valor positivo, pois depende da extensão da reação, mas irá ter um valor constante assim que o sistema atingir o equilíbrio.

Constante de equilíbrio

O valor de Q , irá sempre variar enquanto a reação química estiver fora do equilíbrio, mas no equilíbrio o valor é uma constante. Logo pode ser feita uma generalização chamada **lei de equilíbrio químico**. Essa lei diz que a uma dada temperatura, o valor da expressão da lei da ação das massas para certa reação química em equilíbrio é uma constante, ou seja, $Q = K$. A ordem de grandeza de uma constante de equilíbrio, fornece a indicação da posição do equilíbrio de uma reação química. Então, se para o equilíbrio abaixo:



K for muito grande isto significa que as concentrações dos produtos estão altas em relação à dos reagentes. Vamos ver agora o que ocorre quando:

$$K < \frac{C_C^\delta C_D^\beta}{C_A^\alpha C_B^\chi}$$

Nessa situação, a reação irá se comportar aumentando as concentrações dos reagentes A e B e diminuindo as concentrações de C e D, para restituir a situação de equilíbrio. Agora quando:

$$K > \frac{C_C^\delta C_D^\beta}{C_A^\alpha C_B^\chi}$$

a reação irá se comportar aumentando as concentrações dos reagentes C e D e diminuindo as concentrações de A e B, para restituir a situação de equilíbrio.

resumo

A expressão da lei da ação das massas, estabelece uma relação entre as concentrações dos reagentes e produtos.

A lei de equilíbrio químico, diz que a uma dada temperatura o valor da expressão da lei da ação das massas para certa reação química em equilíbrio é uma constante, ou seja, $Q = K$.

18. Princípio de Le Châtelier e o equilíbrio químico

Quando uma reação química em equilíbrio sofre alguma perturbação exterior, o equilíbrio se desloca no sentido de minimizar essa perturbação. Considerando o equilíbrio químico abaixo a temperatura constante:



Efeito da concentração no deslocamento de equilíbrio

Se aumentarmos a quantidade do reagente A (ou B) ao sistema em equilíbrio, (segundo o princípio de Le Châtelier) o mesmo irá responder se deslocando para a direita consumindo A e B e formando C, entretanto as mudanças ocorridas, estarão na proporção de 1:1:3 que está em concordância com a estequiometria da reação. A adição de um dos reagentes altera as concentrações desses reagentes e a resposta do sistema em equilíbrio é devido a essa mudança nas concentrações.

Efeito do volume no deslocamento de equilíbrio

Se diminuirmos o volume do recipiente à temperatura constante, de imediato as concentrações de todas as substâncias aumentam e o equilíbrio será deslocado para a esquerda formando mais A e B. Dessa maneira o número de moléculas é reduzido fazendo com que a pressão total seja minimizada.

Se o número de moléculas for igual em ambos os lados, o sistema não responderá a redução do volume e não ocorrerá a diminuição da pressão total.

Efeito da pressão no deslocamento de equilíbrio

A adição de um gás inerte aumenta a pressão total do sistema, mas não altera a concentração das substâncias, pois não há aumento da quantidade de matéria das substâncias envolvidas no equilíbrio, logo o equilíbrio não é deslocado, pois o volume é mantido constante.

Efeito da temperatura no deslocamento de equilíbrio

A reação acima é endotérmica no sentido da formação do produto e exotérmica no sentido de formação dos reagentes, logo um aumento da temperatura fará que o equilíbrio seja deslocado na direção da formação do produto C, pois o calor adicionado será utilizado pela reação para produzir mais C consumindo mais A e B.

Variação da constante de equilíbrio (K) com a temperatura

O princípio de Le Châtelier nos permite estudar como a mudança de temperatura afeta o equilíbrio químico. Para uma reação exotérmica um aumento da temperatura desloca o equilíbrio para a esquerda favorecendo a formação dos reagentes, ou seja, há uma diminuição da constante de equilíbrio. Já para uma reação endotérmica o aumento da temperatura desloca o equilíbrio para a direita favorecendo a formação dos produtos e aumentando o valor da constante de equilíbrio.

Uma análise quantitativa da influência da temperatura sobre a constante de equilíbrio é feita pela **equação de van't Hoff** que permite determinar os valores de constantes de equilíbrio a uma dada temperatura a partir dos valores em outras temperaturas bem como estimar o calor de reação quando os reagentes e produtos estão em seus estados padrões. A equação de equação de van't Hoff é expressa por:

$$\ln \frac{(K_p)_1}{(K_p)_2} = \frac{-\Delta H^0}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

onde:

$(K_p)_1$ é a constante de equilíbrio para pressões, à temperatura T_1 , $(K_p)_2$ é a constante de equilíbrio para pressões, à temperatura T_2 . R é a constante dos gases e ΔH^0 é o calor de reação.

r e s u m o

O **Princípio de Le Châtelier**, diz que quando uma reação química em equilíbrio sofre alguma perturbação externa, o equilíbrio se desloca no sentido de minimizar essa perturbação.

Uma análise quantitativa, da influência da temperatura sobre a constante de equilíbrio é feita pela equação de van't Hoff.

19. Equilíbrios químicos heterogêneos

Até o momento as substâncias envolvidas nos equilíbrios estavam em uma mesma fase. Mas há reações em que as substâncias podem se apresentar em fases diferentes. O exemplo abaixo mostra essa situação:



A condição de equilíbrio seria escrita, da seguinte maneira:

$$\frac{C_D}{C_A C_B} = K$$

A concentração está relacionada à quantidade de matéria em uma determinada fase ocupando um determinado volume, entretanto, C_A está relacionado à concentração do reagente A, no estado sólido e puro, logo podemos reescrever a equação da seguinte maneira:

$$\frac{C_D}{C_B} = C_A K'$$

o produto de uma constante por outra constante, $C_A K'$, gera uma outra constante (K), portanto:

$$\frac{C_D}{C_B} = K$$

A concentração da fase condensada pura (sólida ou líquida), é omitida da expressão da lei da ação das massas, pois a fase condensada, já faz parte do valor de K, na expressão da constante de equilíbrio.

resumo

Em equilíbrios heterogêneos, a concentração da fase sólida é omitida da lei da ação das massas.

20. Cálculos de equilíbrio

EXEMPLO: O valor de K_c para o equilíbrio $\text{CO}_{(g)} + \text{H}_2\text{O}_{(g)} \rightleftharpoons \text{CO}_{2(g)} + \text{H}_{2(g)}$ a 600K é 302. Um recipiente de 1,00 litro contém em equilíbrio 0,100 mol de CO, 0,200 mol de H_2O e 0,300 mol de CO_2 . Calcule a concentração de H_2 .

RESOLUÇÃO: O volume do recipiente é igual a 1,00L, logo as concentrações das substâncias são:

$$C_{\text{CO}} = 0,100 \text{ mol} \times \text{L}^{-1}; C_{\text{CO}_2} = 0,300 \text{ mol} \times \text{L}^{-1}; C_{\text{H}_2\text{O}} = 0,200 \text{ mol} \times \text{L}^{-1}$$

Substituindo os valores das concentrações na expressão da lei das ações das massas teremos:

$$K_c = \frac{C_{\text{CO}_2} C_{\text{H}_2}}{C_{\text{CO}} C_{\text{H}_2\text{O}}} \Rightarrow 302 = \frac{0,300 \text{ mol} \times \text{L}^{-1} \times C_{\text{H}_2}}{0,100 \text{ mol} \times \text{L}^{-1} \times 0,200 \text{ mol} \times \text{L}^{-1}} \Rightarrow C_{\text{H}_2} = 20,1 \text{ mol} \times \text{L}^{-1}$$

EXEMPLO: A 1400 K o valor de K_c para o equilíbrio $2\text{HBr}_{(g)} \rightleftharpoons \text{H}_{2(g)} + \text{Br}_{2(g)}$ é $1,5 \times 10^{-5}$. Calcule a concentração de equilíbrio de gás hidrogênio em um recipiente de 0,500 litro em que foi colocado 0,118 mol de ácido bromídrico a 1400 K.

RESOLUÇÃO: Primeiro vamos estimar as quantidades de matéria do reagente e produtos antes de iniciar a reação e no estado de equilíbrio.

	HBr	H_2	Br_2
ANTES DO EQUILÍBRIO	0,118	0	0
NO EQUILÍBRIO	$0,118 - 2x$	x	x

Substituindo os dados na expressão da lei das ações das massas teremos:

$$K_c = \frac{C_{\text{H}_2} C_{\text{Br}_2}}{(C_{\text{HBr}})^2} \Rightarrow 1,5 \times 10^{-5} = \frac{x^2}{(0,118 - 2x)^2} \Rightarrow 1,5 \times 10^{-5} = \frac{x^2}{4x^2 - 0,472x + 0,0139} \Rightarrow$$

$$6,0 \times 10^{-5} x^2 - 7,08 \times 10^{-6} x + 2,09 \times 10^{-7} = x^2 \Rightarrow x^2 + 7,08 \times 10^{-6} x - 2,09 \times 10^{-7} = 0$$

resolvendo essa equação de segundo grau iremos obter a quantidade de matéria gerada pela decomposição do ácido bromídrico no equilíbrio.

$$x = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}$$

$$x_1 = \frac{-b + \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a} \Rightarrow x_1 = \frac{-7,08 \times 10^{-6} + \sqrt{(7,08 \times 10^{-6})^2 - 4 \times 1 \times (-2,09 \times 10^{-7})}}{2 \times 1} \Rightarrow$$

$$x_1 = 4,54 \times 10^{-4}$$

Fazendo o cálculo para a segunda raiz iremos obter um valor negativo que não possui significado físico, logo a quantidade de matéria no equilíbrio fica:

	HBr	H ₂	Br ₂
ANTES DO EQUILÍBRIO	0,118 mol	0	0
NO EQUILÍBRIO	0,118 - 2(4,54 × 10 ⁻⁴) = 0,117 mol	4,54 × 10 ⁻⁴ mol	4,54 × 10 ⁻⁴ mol

Como o recipiente possui 0,500 litros de volume as concentrações em quantidade de matéria ficam:

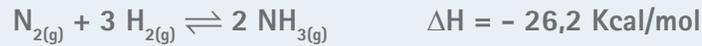
$$C_{\text{HBr}} = \frac{0,117 \text{ mol}}{0,500 \text{ L}} = 0,234 \text{ mol} \times \text{L}^{-1}$$

$$C_{\text{H}_2} = C_{\text{Br}_2} = \frac{4,54 \times 10^{-4} \text{ mol}}{0,500 \text{ L}} = 9,08 \times 10^{-4} \text{ mol} \times \text{L}^{-1}$$



módulo 3 EXERCÍCIOS

01) Segundo a reação



A alternativa que permite aumentar a produção de NH_3 é:

- a) aumentando a temperatura.
- b) aumentando a pressão.
- c) dobrando a quantidade de NH_3 .
- d) diminuindo o volume de N_2 .
- e) a e c.

02) Para a reação química abaixo, a alternativa que expressa corretamente o comportamento do equilíbrio químico quando ocorre um aumento da temperatura é a letra:



- a) aumenta a concentração de gás nitrogênio
- b) aumenta a concentração de gás oxigênio
- c) aumenta a concentração de gás óxido de dinitrogênio.
- d) diminui a concentração de gás óxido de dinitrogênio.
- e) todas as concentrações ficam inalteradas.

03) Sobre a expressão da lei da ação das massas (Q), podemos afirmar que:

- a) estabelece uma relação entre as concentrações dos reagentes e produtos.
- b) difere da constante de equilíbrio no equilíbrio químico.
- c) é dependente das concentrações iniciais dos reagentes e produtos.
- d) é desnecessária, pois a constante de equilíbrio possui a mesma função.
- e) Cada concentração é elevada a uma potência igual ao quadrado do coeficiente estequiométrico na equação balanceada.

04) Em um recipiente de 10 litros, evacuada, 0,5 mol de gás hidrogênio e 0,5 mol de gás iodo reagem a 448°C. A quantidade de gás iodo que permanecem sem reagir no equilíbrio em mol é de:

Dado: $k = 50$

- a) 0,30
- b) 0,40
- c) 0,61
- d) 0,11
- e) 0,22

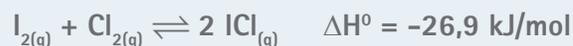
05) Quando o volume de um sistema gasoso em equilíbrio e a temperatura constante é diminuído, a quantidade de matéria de cada componente permanece inalterada. Essa afirmação é verdadeira quando as quantidades de matéria:

- a) dos reagentes for maior do que as dos produtos.
- b) dos produtos for maior do que as dos reagentes.
- c) quando a reação se processar totalmente na direção dos produtos.
- d) quando a reação se processar a pressão constante.
- e) dos reagentes e produtos for igual nos dois lados da equação química.

06) Em equilíbrios heterogêneos (sólido + solução) a constante de equilíbrio:

- a) considera constante a concentração da fase sólida e a ignora.
- b) considera constante a concentração da fase sólida e a incorpora.
- c) desconta o efeito da fase sólida através de uma normalização.
- d) considera o produto entre as concentrações da fase sólida e da solução.
- e) considera variável a concentração da fase sólida e a incorpora.

07) Para o equilíbrio abaixo a temperatura de 298 K



a constante de equilíbrio (K_p) é de $2,0 \times 10^5$. O valor de K_p para uma temperatura de 673 K é de:

- a) $7,0 \times 10^3$.
- b) $3,2 \times 10^3$.
- c) $2,2 \times 10^2$.
- d) $5,4 \times 10^2$.
- e) $6,0 \times 10^3$.

08) Para o equilíbrio abaixo:



K_p a 298 K é igual a 1,08 e $1,15 \times 10^{-12}$ a 473 K. O ΔH^0 para essa reação é igual a:

- a) -185 kJ.
- b) +200 kJ.
- c) -300 kJ.
- d) +90 kJ.
- e) -630 kJ.

09) Uma análise quantitativa da influência da temperatura sobre a constante de equilíbrio é feita pela equação de:

- a) onda.
- b) Henderson-Hasselbalch.
- c) Rydberg.
- d) van't Hoff.
- e) Nerst.

10) O equilíbrio não é deslocado quando da adição de um gás inerte a um sistema gasoso, mas a pressão total aumenta. O fato do equilíbrio químico não ser deslocado se deve ao fato:

- a) do aumento proporcional da quantidade de matéria das substâncias envolvidas no equilíbrio a volume constante.
- b) de o gás inerte ser um gás nobre.
- c) de haver somente o aumento da quantidade de matéria dos reagentes.
- d) de haver somente o aumento da quantidade de matéria dos produtos.
- e) de não haver aumento da quantidade de matéria das substâncias envolvidas no equilíbrio, logo o equilíbrio não é deslocado, pois o volume é mantido constante.

ÁCIDOS E BASES

Ácidos e bases são substâncias conhecidas há muito tempo, e o uso de ambos na indústria é significativo. A reação entre um ácido e uma base gera água como um dos produtos, sendo esse processo conhecido como reação de neutralização. Ácidos e bases podem ser orgânicos ou inorgânicos e o comportamento dessas substâncias é estudado há séculos. É interessante ressaltar que usar simplesmente o termo ácido ou base pode acarretar em ambiguidade, logo se deve deixar claro se o ácido ou base está de acordo segundo as definições de Arrhenius, Brønsted-Lowry ou Lewis.

21. A definição de Arrhenius

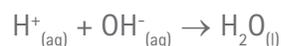
Segundo Arrhenius, **ácido** é uma substância que gera íons hidrogênio (H^+) em solução aquosa, e **base** é uma substância que gera íons hidroxila (OH^-) em solução aquosa.

Abaixo estão alguns exemplos de ácidos e bases de Arrhenius.

Comportamento em solução aquosa	
ÁCIDO	
HCl	$HCl_{(aq)} \rightarrow H^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}$
H_2SO_4	$H_2SO_{4(aq)} \rightarrow 2H^+_{(aq)} + SO_4^{2-}_{(aq)}$
BASE	
NaOH	$NaOH_{(aq)} \rightarrow Na^+_{(aq)} + OH^-_{(aq)}$
$Ca(OH)_2$	$Ca(OH)_{2(aq)} \rightarrow Ca^{2+}_{(aq)} + 2OH^-_{(aq)}$

Em livros mais antigos a definição de Arrhenius de ácidos e bases é colocada como se a substância ácida devesse conter o hidrogênio ionizável, e a substância básica devesse conter o grupo hidroxila. Essa definição deixa de fora muitas substâncias, como por exemplo, a amônia (NH_3), que não contém o íon hidroxila (OH^-) em sua constituição, mas quando em solução aquosa gera o íon hidroxila.

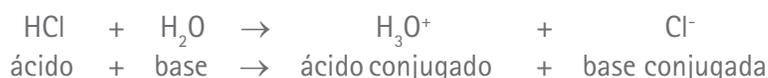
Para Arrhenius uma reação de neutralização seria a combinação entre os íons H^+ e OH^- gerando água, como produto final e isto está de acordo com o que é observado experimentalmente.



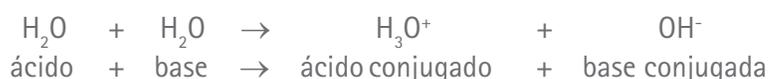
A definição de Arrhenius é usada até hoje, mas sofre de uma grande limitação, que é de analisar compostos somente em solução aquosa.

22. A definição de Brønsted-Lowry

A definição de Brønsted-Lowry diz que o **ácido** é uma substância que tende a doar um próton e **base** é uma substância que tende a receber um próton. Ao contrário da definição de Arrhenius, a definição de Brønsted-Lowry não se condiciona ao tipo de solvente, podendo ser aplicada mesmo na ausência dele. Nessa definição aparecem os conceitos de **ácido conjugado** e **base conjugada**. O exemplo abaixo, mostra a dissolução do ácido clorídrico (HCl) em água (H₂O):



Nesse exemplo, o HCl doa um próton (H⁺) para a molécula de água, gerando a base conjugada Cl⁻. A molécula de água ao receber um próton, gera o ácido conjugado H₃O⁺. Portanto, temos dois pares de ácido-base conjugados, o par HCl e Cl⁻ e o par H₂O e H₃O⁺. É interessante ressaltar que por esta visão, a molécula de água pode sofrer autodissociação agindo como ácido e base:



23. A definição de Lewis

Segundo Lewis **ácido** é um receptor de par de elétrons e **base** é um doador de par de elétrons. Se a substância possui um orbital vazio capaz de receber um par de elétrons ela será um ácido de Lewis e a base é uma substância que possui um par de elétrons para formar uma ligação covalente. O exemplo abaixo mostra o íon complexo diaminprata(I):



Pela definição de Lewis o cátion prata (Ag⁺) é um ácido, pois possui um orbital vazio que pode receber um par de elétrons da molécula de amônia (:NH₃) que atua como base. Muitas substâncias que não satisfazem os critérios de Arrhenius ou de Brønsted-Lowry são classificadas como ácido ou base de Lewis entrando de acordo com o que esperado experimentalmente.

resumo

Segundo Arrhenius, ácido é uma substância que gera íons hidrogênio (H⁺) em solução aquosa, e base é uma substância que gera íons hidroxila (OH⁻) em solução aquosa.

A definição de Brønsted-Lowry diz que o ácido é uma substância que tende a doar um próton, e base é uma substância que tende a receber um próton.

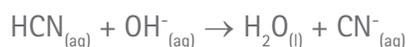
Segundo Lewis ácido é um receptor de par de elétrons, e base é um doador de par de elétrons.

24. Forças de ácidos e bases

Pela definição de Arrhenius, a força de um ácido ou base pode ser avaliada pelo calor de neutralização molar (ΔH_{neut}). Foi observado que quando soluções diluídas de ácidos são neutralizadas com soluções diluídas de bases, o calor de neutralização era de $-55,9 \text{ kJ} \times \text{mol}^{-1}$. Soluções diluídas ácidas como HCl, HNO_3 ou HClO_4 quando neutralizadas com soluções diluídas básicas de NaOH, KOH ou Ba(OH)_2 apresentavam esse comportamento. A reação de neutralização corresponde a:



Entretanto, algumas reações de neutralização apresentavam calores de neutralização muito baixos, como por exemplo, a reação de neutralização do ácido HCN com a base NaOH. O calor de neutralização é de $-10,3 \text{ kJ} \times \text{mol}^{-1}$. Isso demonstrou que o ácido cianídrico em solução estava pouco dissociado, sendo necessário haver um fornecimento de energia para ajudar a romper a ligação hidrogênio-carbono, dessa maneira diminuindo a energia liberada para o meio, o que o classifica como ácido fraco. Logo, para esse exemplo, a reação de neutralização fica:



Portanto, a neutralização entre ácidos e bases fortes libera alto calor de neutralização, e quanto mais fraco for o ácido ou base, menor o calor de neutralização liberado para o meio.

Segundo Brønsted-Lowry, a força de um ácido é a sua tendência para doar próton, enquanto que a da base é a sua tendência em receber o próton. De maneira geral, *quanto mais forte for o ácido, mais fraca será sua base conjugada e quanto mais forte for a base, mais fraco será seu ácido conjugado*. No caso da dissolução do ácido clorídrico em água, o íon Cl^- apresenta pouca tendência em receber um próton e o íon H_3O^+ possui pouca tendência para doar um próton. O diagrama abaixo, mostra a tendência de alguns ácidos e bases de Brønsted-Lowry em doar e receber prótons.

mais forte					mais fraco	
←	←	←	←	←		
HClO_4	H_2SO_4	HCl	HNO_3	H_3O^+	Ácidos	
ClO_4^-	HSO_4^-	Cl^-	NO_3^-	H_2O	Bases	
→	→	→	→	→		
mais fraco					mais forte	

A análise da força de ácidos e bases sob o conceito de Lewis se torna mais complexa, pois a força de um ácido de Lewis depende de uma base específica de Lewis, ou seja, os níveis de energia do orbital vazio do ácido, e do orbital ocupado pelo par de elétrons da base têm que ser considerados.

Podemos observar que os ácidos HClO_4 , H_2SO_4 , HCl e o HNO_3 possuem uma grande tendência em doar próton à água, ou seja, a água é uma base suficientemente forte para arrancar próton desses ácidos. Pelo diagrama acima podemos concluir que quanto mais afastado estiver o ácido e a base maior será a tendência do par em reagir.

resumo

Pela definição de Arrhenius, a força de um ácido ou base pode ser avaliada pelo calor de neutralização molar.

Segundo Brønsted-Lowry, a força de um ácido é a sua tendência para doar próton, enquanto que a da base é a sua tendência em receber o próton.



01) Com base na equação química abaixo, são feitas as seguintes afirmações:



- I – NH_3 é um ácido de Arrhenius.
- II – H_2O é um ácido de Brønsted-Lowry.
- III – NH_4^+ é uma base de Brønsted-Lowry.
- IV – NH_3 é uma base de Lewis.
- V – OH^- é um ácido de Arrhenius.

São verdadeiras:

- a) I e II
- b) I e IV
- c) II e III
- d) II e IV
- e) IV e V

02) Considerando o conceito de ácido e base de Brønsted-Lowry, dados os seguintes ácidos:

- I – HSO_4^-
- II – HS^-
- III – H_2PO_4^-

Suas bases conjugadas são, respectivamente:

- a) H_2SO_4 , S^{2-} , H_3PO_4
- b) H_2SO_4 , H_2S , H_3PO_4
- c) SO_4^{2-} , S^{2-} , HPO_4^{2-}
- d) SO_4^- , H_2S , HPO_4^-
- e) H_2SO_4 , H_2S , HPO_4^-

03) Dentre as afirmativas, assinale a correta:

- a) Os ácidos têm propriedades funcionais, como: sabor azedo, são bastante reativos e não conduzem corrente elétrica em solução aquosa.
- b) Bases são compostos que em solução aquosa fornecem um único tipo de cátion: o íon H_3O^+ .
- c) Sais são compostos iônicos que possuem pelo menos um cátion proveniente de ácido e um ânion proveniente de base.
- d) Uma base solúvel em água, com o hidróxido de sódio, ao ser colocado no solvente, sofre dissociação iônica.
- e) Ácidos são compostos que, em solução aquosa, fornecem um único tipo de ânion, o íon OH^- .

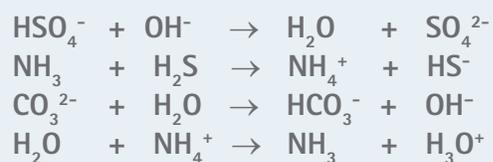
04) Uma solução aquosa de H_2SO_4 é ácida devido à presença de:

- a) hidrogênio
- b) hidroxila
- c) hidroxônio
- d) sulfato
- e) hidrólise

05) A alternativa que mostra corretamente as substâncias que são ácidos e bases de Brønsted-Lowry, respectivamente, é a letra:

- a) HCl e NH_3
- b) BeF_2 e NH_3
- c) NH_3 e HCl
- d) HCl e BeF_2
- e) BeF_2 e HCl

06) Considere as reações químicas do tipo ácido-base de Brønsted – Lowry, representadas pelas equações químicas abaixo:



Tendo como referenciais somente os reagentes que fazem parte das equações químicas acima, podemos concluir que a única substância que apresenta caráter anfótero corresponde a:

- a) NH_3
- b) NH_4^+
- c) H_2O
- d) H_3O^+
- e) H_2S

07) As bases conjugadas dos ácidos HCN , N_2H_5^+ e $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ são respectivamente:

- a) CN^- , $\text{N}_2\text{H}_4^{2+}$ e $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$
- b) CN^- , N_2H_4 e $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$
- c) CN^+ , $\text{N}_2\text{H}_4^{2+}$ e $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^{2-}$
- d) CN^+ , N_2H_4^+ e $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$
- e) HCN^- , $\text{N}_2\text{H}_4^{2+}$ e $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$

08) A anilina é uma base orgânica fraca em solução aquosa. Um solvente no qual a anilina se tornaria uma base forte teria que ter propriedades:

- a) mais básicas que a água.
- b) mais ácidas que a água.
- c) anfóteras.
- d) extensivas.
- e) intensivas.

09) Os ácidos conjugados para as bases $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$, HCO_3^- e $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ são respectivamente:

- a) $\text{H}_2\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$, HCO_3^{2-} e $\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}$.
- b) $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$, HCO_3^- e $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$.
- c) $\text{H}_2\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^+$, HCO_3^- e $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$.
- d) $\text{H}_2\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^+$, H_2CO_3 e $\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}^+$.
- e) $\text{H}_2\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^+$, CO_3^{2-} e $\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}^+$.

10) Segundo Arrhenius a força de um ácido é devido:

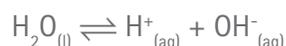
- a) a sua tendência em permanecer em sua forma não-dissociada.
- b) a geometria presente em torno do íon central.
- c) a presença de um nível quântico adequado.
- d) a formação de um complexo ativado em meio aquoso.
- e) ao alto calor de neutralização molar.

EQUILÍBRIO ÁCIDO-BASE EM SOLUÇÃO AQUOSA

Quando os ácidos e bases são fracos, não ocorre dissociação completa e a tendência é de se alcançar um estado de equilíbrio dinâmico. Os equilíbrios que agora serão estudados estão presentes em solução aquosa, e são equilíbrios homogêneos onde as definições de Arrhenius e Brønsted-Lowry para ácidos e bases serão aplicadas.

25. A dissociação da água

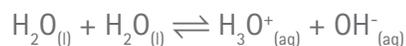
A água se dissocia muito pouco e a quantidade de íons em solução é baixa, fazendo com que sua condutividade elétrica seja igualmente baixa. Essa capacidade de liberar íons é devida a sua capacidade de sofrer autodissociação. A autodissociação da água, pode ser descrita segundo o conceito de Arrhenius como



e a condição de equilíbrio,

$$K_1 = \frac{C_{\text{H}^+} C_{\text{OH}^-}}{C_{\text{H}_2\text{O}}}$$

ou pelo conceito de Brønsted-Lowry:



com a condição de equilíbrio escrita da seguinte maneira:

$$K_2 = \frac{C_{\text{H}_3\text{O}^+} C_{\text{OH}^-}}{(C_{\text{H}_2\text{O}})^2}$$

Como a concentração da água é constante, logo:

$$K_1 C_{H_2O} = K_w = C_{H^+} C_{OH^-}$$

ou

$$K_2 (C_{H_2O})^2 = K_w = C_{H_3O^+} C_{OH^-}$$

O valor da constante K_w , chamada de constante de dissociação da água (ou produto iônico da água) é de $1,0 \times 10^{-14}$ à 25°C .

Uma solução é considerada **ácida** quando a concentração de íons hidrogênio (C_{H^+} ou $C_{H_3O^+}$) é maior que a concentração de íons hidroxila (C_{OH^-}). Uma solução é considerada **básica** quando a concentração de íons hidrogênio (C_{H^+} ou $C_{H_3O^+}$) é menor que a concentração de íons hidroxila (C_{OH^-}). Uma solução é considerada **neutra** quando a concentração de íons hidrogênio (C_{H^+} ou $C_{H_3O^+}$) é igual à concentração de íons hidroxila (C_{OH^-}). Por uma questão de simplicidade, iremos assumir o conceito de Arrhenius para expressar os íons hidrogênio e hidroxila. Como K_w é constante a 25°C , podemos calcular a concentração dos íons hidrogênio quando a solução estiver, como por exemplo, neutra. Nessa situação a concentração dos íons hidrogênio e hidroxila são iguais, ou seja:

$$C_{H^+} = C_{OH^-}$$

portanto, temos que:

$$K_w = C_{H^+} C_{OH^-} = 1,0 \times 10^{-14}$$

como as concentrações são iguais, podemos fazer a seguinte aproximação:

$$K_w = C_{H^+} C_{OH^-} \Rightarrow (C_{H^+})^2 = 1,0 \times 10^{-14} \Rightarrow C_{H^+} = \sqrt{1,0 \times 10^{-14}} = 1,0 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$$

26. A escala de pH

O pH de uma solução é definido como o logaritmo negativo da concentração hidrogeniônica, (ou da concentração dos íons hidrogênio), sendo expresso matematicamente como:

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

dessa maneira, para uma solução neutra cuja concentração de íons hidrogênio é igual a $1,0 \times 10^{-7}$ mol/L, o pH seria:

$$\text{pH} = -\log C_{\text{H}^+} = -\log 1,0 \times 10^{-7} = 7,0$$

Da mesma maneira que calculamos o pH, podemos calcular o pOH e o pK_w . Partindo da equação:

$$K_w = C_{\text{H}^+} C_{\text{OH}^-}$$

aplicando o logaritmo decimal em ambos os lados, teremos

$$\log K_w = \log(C_{\text{H}^+} C_{\text{OH}^-})$$

$$\log K_w = \log C_{\text{H}^+} + \log C_{\text{OH}^-} \quad (\text{multiplicando por } -1)$$

$$-\log K_w = -\log C_{\text{H}^+} - \log C_{\text{OH}^-}$$

logo,

$$\text{pK}_w = \text{pH} + \text{pOH}$$

o K_w , é igual a $1,0 \times 10^{-14}$ mol/L (a 25°C), logo o pK_w é igual a 14, podemos escrever que:

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14$$

Podemos verificar experimentalmente e matematicamente, que o aumento de uma unidade no valor de pH, acarreta um aumento de um fator de 10 na concentração dos íons hidroxilas.

r e s u m o

A água se dissocia muito pouco, sendo essa capacidade de liberar íons devido a sua capacidade de sofrer autodissociação.

Uma solução é considerada ácida, quando a concentração de íons hidrogênio é maior que a concentração de íons hidroxila.

Uma solução é considerada básica, quando a concentração de íons hidrogênio é menor que a concentração de íons hidroxila.

Uma solução é considerada neutra, quando a concentração de íons hidrogênio é igual à concentração de íons hidroxila.

DISSOCIAÇÃO DE ELETRÓLITOS FRACOS E ÁCIDOS POLIPRÓTICOS

Ácidos e bases fracas são substâncias que não estão completamente dissociados tendendo a alcançar um estado de equilíbrio dinâmico, entre as espécies dissociadas e não-dissociadas. Ácidos fracos monoprotônicos, possuem uma única constante de dissociação, mas os ácidos fracos poliprotônicos, podem possuir duas ou mais constantes de dissociação.

27. Dissociação de eletrólitos fracos

Se o composto é um ácido fraco, em solução aquosa a tendência é ocorrer um estado de equilíbrio entre as espécies ionizadas e não-ionizadas, como mostra a equação química abaixo (segundo Arrhenius):



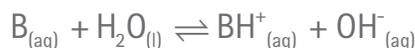
a condição de equilíbrio é expressa como:

$$K = \frac{C_{\text{H}^+} C_{\text{A}^-}}{C_{\text{HA}}}$$

A constante K é denominada constante de ionização (K_i) ou K_a . Pode ser encontrada também como constante de dissociação (K_{diss}). Quanto mais fraco for um ácido menor sua constante de ionização, e isto significa que a força de ligação do hidrogênio na molécula é alta, requerendo muita energia para sua ionização e o equilíbrio está deslocado para a esquerda, favorecendo a forma não-ionizada. Um exemplo é o ácido acético, que é fraco e monoprotônico, cuja ionização ocorre em uma única etapa.



No caso de bases fracas, o conceito de Brønsted-Lowry é mais conveniente para descrever este comportamento, que tem como suporte a pouca formação de íons hidroxila no meio. Uma base de Brønsted-Lowry é um receptor de prótons, e a equação química no equilíbrio, pode ser expressa da seguinte maneira:



e a condição de equilíbrio,

$$K_b = \frac{C_{BH^+} C_{OH^-}}{C_B}$$

como a concentração da água é constante, essa quantidade relacionada está incorporada em K_b . Um exemplo de base fraca é a amônia (NH_3), e o equilíbrio que mostra a sua protonação em água é expressa abaixo:



28. Ácidos polipróticos

Ácidos polipróticos, são aqueles que possuem mais de um hidrogênio ionizável na molécula. Um exemplo é o ácido fosfórico (H_3PO_4), que possui três hidrogênios ionizáveis. As etapas de dissociação estão representadas abaixo:



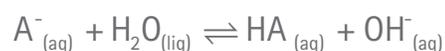
Podemos observar que $K_1 > K_2 > K_3$, e isso se deve ao aumento da força de ligação que ocorre sobre os hidrogênios ionizáveis, que faz com que a energia para separá-lo aumente do íon $H_2PO_4^-$ para o HPO_4^{2-} e deste para o PO_4^{3-} . Para todas as situações de equilíbrio, K_1 será sempre maior que as demais constantes de equilíbrio.

29. A hidrólise

Hidrólise é a reação em que à água, ao reagir com uma espécie química, se dissocia. Nessa aula, as espécies químicas serão os ânions provindo de um ácido fraco e o cátion provindo de uma base fraca.

Hidrólise do ânion

O ânion de um ácido fraco reage com a água com o intuito de retornar a forma não-ionizada que é mais estável. Segundo o conceito de Brønsted-Lowry, quanto mais fraco for um ácido mais forte será sua base conjugada e, portanto maior sua tendência em hidrolisar para formar o ácido. Nessa reação o ânion retira um próton da água, e estabelece o equilíbrio abaixo:



O ácido cianídrico ($K_a = 1,0 \times 10^{-10}$) é mais fraco que o ácido fluorídrico ($K_a = 1,0 \times 10^{-4}$), portanto, é de se esperar que o ânion cianeto (CN^-), hidrolise mais fortemente que o ânion fluoreto (F^-). Um dos produtos dessa reação de hidrólise, é o íon hidroxila, logo a tendência do meio é ficar básico ($pH > 7$).

Da equação de equilíbrio acima, podemos então estabelecer a condição de equilíbrio, onde:

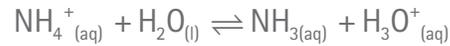
$$K_h = \frac{C_{HA} C_{OH^-}}{C_{A^-}} ; \text{ onde a concentração de água foi incorporada por } K_h. \text{ Essa constante é denominada constante de hidrólise. Correlacionando } K_h, K_a \text{ e } K_w, \text{ temos:}$$

$$K_h = \frac{K_w}{K_a}$$

dessa maneira, poderemos obter o valor da constante de hidrólise, a partir da constante de ionização do ácido fraco, e da constante de dissociação da água.

Hidrólise do cátion

Da mesma forma do ânion de um ácido fraco, o cátion de uma base fraca reage com a água para retornar a forma não-ionizada que é a mais estável. Segundo o conceito de Brønsted-Lowry, para a reação do cátion amônio (NH_4^+) com a água, a equação de equilíbrio é:



onde podemos observar que a hidrólise do cátion, que é proveniente de uma base fraca torna a solução ácida ($\text{pH} < 7$). A condição de equilíbrio corresponde a:

$$K_h = \frac{C_{\text{NH}_3} C_{\text{H}_3\text{O}^+}}{C_{\text{NH}_4^+}}; \text{ onde a concentração de água foi incorporada por } K_h. \text{ Correlacionando,}$$

K_h , K_b e K_w , temos:

$$K_h = \frac{K_w}{K_b}$$

O cátion NH_4^+ , é um ácido de Brønsted-Lowry e a água uma base, logo, K_a corresponde a:

$$K_a = \frac{C_{\text{NH}_3} C_{\text{H}_3\text{O}^+}}{C_{\text{NH}_4^+}}; \text{ logo, a constante de hidrólise do cátion que é proveniente de uma}$$

base fraca, é igual à constante de ionização do ácido de Brønsted-Lowry, portanto $K_h = K_a$, logo:

$$K_h = K_a = \frac{K_w}{K_b}$$

de maneira geral,

$$K_a K_b = K_w$$

Avaliando o pH em soluções de sais

Quando um sal se dissocia em água, a solução resultante pode ser o resultado de três combinações diferentes, no que se refere ao tipo de ânion e cátion presente. A solução poderá ser composta pela combinação de um:

- ânion de um ácido forte e um cátion de uma base fraca;
- ânion de um ácido fraco e um cátion de uma base forte;
- ânion de um ácido fraco e um cátion de uma base fraca.

No caso de um ânion de um ácido forte e um cátion de uma base fraca, o cátion tenderá a reagir com a água liberando o íon H^+ no meio, portanto a solução ficará ácida. A solução possuindo um ânion de um ácido fraco e um cátion de uma base forte, o ânion tenderá a reagir com a água liberando o íon hidroxila no meio, portanto a solução ficará básica.

A terceira possibilidade é a da solução que contém um ânion de um ácido fraco e um cátion de uma base fraca. Nesse caso temos que analisar a constante de hidrólise (K_h) de ambas as espécies. A espécie que tiver K_h maior irá determinar o comportamento do pH do meio. Logo, se o cátion da base fraca tiver K_h maior a solução ficará ácida e se caso o ânion do ácido fraco tiver K_h maior a solução ficará básica. No caso de uma situação onde ambas as constantes de hidrólise forem iguais, isso significa que a tendência em reagir com a água é a mesma para ambas as espécies, e a quantidade de íons H^+ e OH^- produzidos serão semelhantes, o que levará a solução a ser praticamente neutra.

r e s u m o

A constante K é denominada constante de ionização. Pode ser encontrada também como constante de dissociação. Quanto mais fraco for um ácido, menor sua constante de ionização.

Para os ácidos polipróticos a primeira constante de ionização, é sempre a mais forte.

Hidrólise é a reação em que a água, ao reagir com uma espécie química, se dissocia.

Segundo o conceito de Brønsted-Lowry quanto mais fraco for um ácido mais forte será sua base conjugada e, portanto, maior sua tendência em hidrolisar para formar o ácido.

30. Soluções tampões

Uma solução tampão é uma solução que sofre pequenas variações de pH quando ao meio são adicionados íons H^+ ou OH^- . Esse comportamento é resultado da combinação de um ácido fraco com sua base conjugada em concentrações iguais. Um exemplo clássico é a solução tampão que contém o ácido acético e seu íon acetato cujo equilíbrio está representado abaixo:



A adição de íons H^+ irá deslocar o equilíbrio para a esquerda, consumindo em parte os íons H^+ que foram adicionados. A adição de íons OH^- irá deslocar o equilíbrio para a direita, para compensar a retirada dos íons H^+ que reagiram com os íons hidroxila adicionados. Logo, em ambas as situações as concentrações dos íons H^+ e OH^- não serão alteradas de maneira significativa, e o pH do meio terá pouca alteração.

Para expressar quantitativamente a variação do pH do meio, podemos usar a equação de Henderson-Hasselbalch. Utilizando o sistema ácido acético/acetato, essa relação pode ser escrita como:

$$pH = pK_a - \log \frac{C_{HC_2H_3O_2}}{C_{C_2H_3O_2^-}}$$

podemos ver pela equação que quando $C_{HC_2H_3O_2} = C_{C_2H_3O_2^-}$, teremos:

$$\log \frac{C_{HC_2H_3O_2}}{C_{C_2H_3O_2^-}} = 0; \text{ logo:}$$

$$pH = pK_a \Rightarrow pH = -\log(1,8 \times 10^{-5}) \Rightarrow pH = 4,74$$

Supondo que as concentrações iniciais de ácido acético e do íon acetato sejam de 1,0 mol/L e que sejam adicionados 0,15 mol de íons H⁺, a nova relação entre as espécies será:

$$\frac{C_{\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2}}{C_{\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-}} = \frac{1,0 + 0,15}{1,0 - 0,15} = \frac{1,15}{0,85} = 1,35 ; \text{ portanto}$$

$$\text{pH} = 4,74 - \log 1,35 \Rightarrow \text{pH} = 4,61$$

podemos observar que houve uma variação de 0,13 unidades, com uma diminuição pequena do pH.

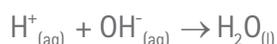
r e s u m o

Uma solução tampão é uma solução que sofre pequenas variações de pH quando ao meio são adicionados íons H⁺ ou OH⁻.

Para expressar quantitativamente a variação do pH do meio podemos usar a equação de Henderson-Hasselbalch.

31. Titulação ácido-base e indicadores

Quando se deseja saber a concentração de um ácido em uma amostra, pode-se usar um procedimento denominado titulação. Para tanto, uma solução básica de concentração conhecida é utilizada em uma bureta e pequenos volumes dessa solução básica, são adicionados à solução ácida de concentração desconhecida, até que a quantidade de íons H^+ contidos nessa solução seja neutralizada, pela mesma quantidade de íons OH^- , provenientes da solução básica de concentração conhecida. Esse ponto é denominado de **ponto de equivalência**. A equação química abaixo, expressa a reação de neutralização entre os íons H^+ e OH^- .

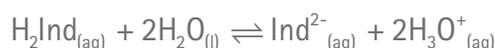


Se a titulação é executada por uma pessoa onde a percepção do final da titulação é visual, o ponto de equivalência fica difícil de observar. Para tanto, são utilizadas substâncias que mudam a sua coloração dependendo do pH do meio, chamadas indicadores ácido-base.

Com o uso dos indicadores, agora teremos um outro ponto na operação de titulação que é o **ponto final**. Esse ponto ocorre quando o indicador muda de cor em uma determinada faixa de pH.

É importante ressaltar que quanto mais distante for o ponto de equivalência do ponto final maior será o erro da titulação, por isso a escolha do indicador é de suma importância na hora de realizar a análise.

Os indicadores apresentam uma forma em meio ácido e outra em meio básico. O indicador fenolftaleína apresenta coloração vermelha em meio básico, sendo incolor em meio ácido. De maneira geral podemos expressar esse comportamento pela equação química abaixo:



Esse equilíbrio pode ser deslocado dependendo da acidez do meio, de maneira que uma das formas prevaleça com sua coloração característica. Para o composto fenolftaleína a forma H_2Ind é incolor em meio ácido, e a Ind^{2-} é vermelha, em meio básico. Como todo equilíbrio, podemos estabelecer a constante, logo:

$$K_{Ind} = \frac{C_{Ind^{2-}} \left(C_{H_3O^+} \right)^2}{C_{H_2Ind}}$$

Conforme ocorre a adição de base, o equilíbrio vai sendo deslocado para a direita aumentando a concentração da forma Ind^{2-} e diminuindo a concentração da forma H_2Ind . Em $\text{pH} = 8$ a concentração da forma Ind^{2-} permite observar na solução uma coloração levemente avermelhada, que vai se acentuando até atingir um máximo na coloração em $\text{pH} = 10$.

Quando a titulação é com um ácido forte e uma base forte, o pH no ponto de equivalência é igual a 7. Nesse caso o cátion da base forte e o ânion do ácido forte não sofrem hidrólise.

Porém se a titulação for entre um ácido fraco e uma base forte, o ponto de equivalência não será em $\text{pH} = 7$, pois o ânion sofrerá hidrólise liberando íons OH^- no meio fazendo com que o pH fique básico.

Situação semelhante ocorre quando a titulação ocorre entre uma base fraca e um ácido forte, o ponto de equivalência ficará em meio ácido, devido à hidrólise do cátion da base fraca.

Curvas de titulação

As curvas de titulação mostram o comportamento do pH de uma solução ácida ou básica, frente à adição de uma solução de concentração conhecida (ácida ou básica). Essas curvas mostram a necessidade da escolha do indicador adequado para mostrar o final da titulação. As curvas apresentadas mostram o comportamento de soluções de concentração $1,0 \text{ mol/L}$. Para uma curva de titulação entre um ácido forte e uma base forte, como por exemplo, HCl e NaOH , o pH do meio sofre uma brusca variação próximo do ponto de equivalência em $\text{pH} = 7$, conforme mostra a Figura 03.

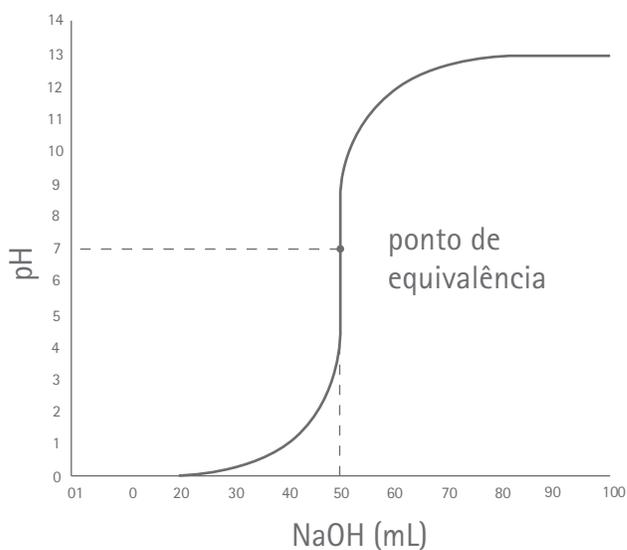


Figura 03: Curva de titulação de um ácido forte com uma base forte.

O indicador ideal poderia ser qualquer um que possua sua faixa de viragem nítida entre 4 e 10. Para uma titulação entre um ácido fraco e uma base forte o ponto de equivalência fica em meio básico. A Figura 04, mostra a titulação entre uma solução de ácido acético ($\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$) e hidróxido de sódio. A variação do pH perto do ponto de equivalência não é tão brusca, e o indicador tem que ter uma faixa de viragem em meio básico que no exemplo, esta em torno de $\text{pH} = 9$.

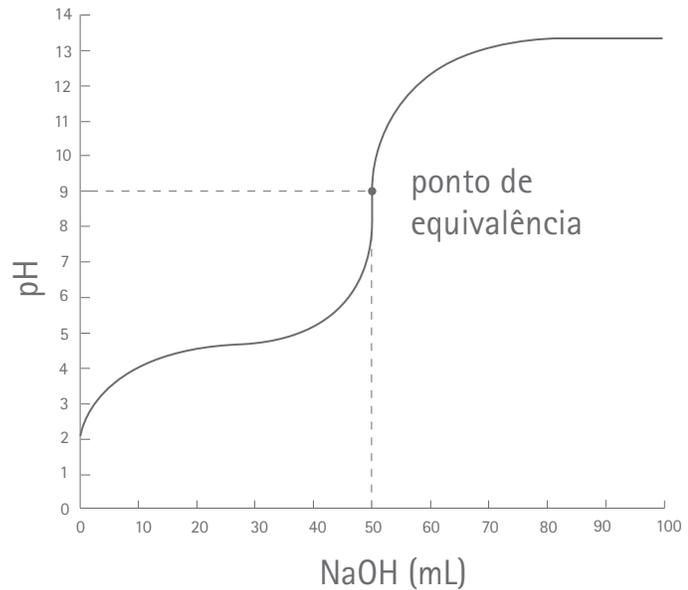


Figura 04: Curva de titulação de um ácido fraco com uma base forte.

Quando a titulação ocorre entre um ácido forte (HCl) e uma base fraca (NH_3), o ponto de equivalência fica em meio ácido logo o indicador não poderia ser, por exemplo, a fenolftaleína. Neste caso o ponto de equivalência fica em $\text{pH} = 4,8$. Podemos observar pela Figura 05, que a variação do pH próximo do ponto de equivalência não é muito brusca.

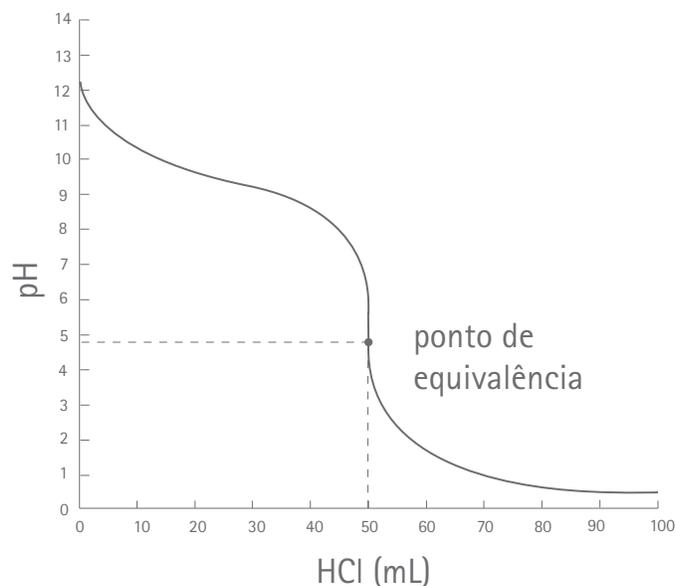


Figura 05: Curva de titulação de um ácido forte com uma base fraca.

resumo

Titulação é um processo usado em Química para se determinar a quantidade de uma substância de uma solução pelo confronto de uma outra, de concentração e natureza conhecidas.

Em uma titulação ácido-base, o ponto de equivalência é a situação em que a quantidade de íons H^+ contidos na solução de concentração desconhecida, foi neutralizada pela mesma quantidade de íons OH^- provenientes da solução básica de concentração conhecida.

Para uma titulação entre um ácido fraco e uma base forte, o ponto de equivalência fica em meio básico.

Quando a titulação ocorre entre um ácido forte e uma base fraca, o ponto de equivalência fica em meio ácido.

Ponto final de uma titulação é a situação, onde ocorre a mudança de coloração do indicador em uma determinada faixa de pH.



01) Um aluno foi solicitado a tentar identificar três soluções aquosas, límpidas transparentes e incolores, A, B e C, contidas em três tubos I, II e III diferentes, usando apenas fenolftaleína (incolor) como indicador. No tubo I, observou o aparecimento de coloração vermelha. Apenas com este teste, o aluno somente pode afirmar que a solução no tubo:

- a) I é ácida.
- b) II é básica.
- c) III é ácida.
- d) I é básica.
- e) II é ácida.

02) O pH de uma solução 0,1 mol/L de um sal AB proveniente de ácido fraco com uma base forte é:

Dados: Constante de ionização do ácido: $K_a = 1,0 \times 10^{-5}$; Constante de dissociação da água: $K_w = 1,0 \times 10^{-14}$

- a) 3
- b) 12
- c) 9
- d) 7
- e) 5

03) Prepara-se uma solução de pH = 10 de certa monobase que se encontra 2,5% dissociada. A concentração em mol/L da solução é de

- a) 4×10^{-12} mol/L
- b) 4×10^{-9} mol/L
- c) 4×10^{-6} mol/L
- d) 4×10^{-3} mol/L
- e) 4×10^{-1} mol/L

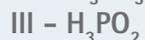
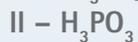
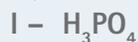
04) Considere duas soluções aquosas neutras: uma delas a 25°C e a outra a 70°C. A expressão válida para ambas as soluções é:

- a) $[H^+] \times [OH^-] = 1,0 \times 10^{-14}$
- b) $[H^+] = [OH^-]$
- c) pH = 7,0
- d) $[H^+] + [OH^-] = 14,0$
- e) $[H^+] \neq [OH^-]$

05) A coloração apresentada pelo indicador ácido-base alaranjado de metila, em um meio aquoso cujo pH é igual a 12 é a:

- a) incolor
- b) verde
- c) amarela
- d) azul
- e) vermelha

06) Dados os ácidos abaixo:



O número de hidrogênios ionizáveis, respectivamente é:

- a) 3,3,3.
- b) 3,2,2.
- c) 3,2,1.
- d) 3,3,2.
- e) 3,1,2.

07) O estômago secreta ácidos para auxiliar a digestão dos alimentos. Entre estes ácidos está o ácido clorídrico, cuja concentração é cerca de 0,1 mol/L. O estômago e o trato digestório são, normalmente, protegidos por uma mucosa contra os efeitos corrosivos dos ácidos estomacais. É possível que, em algumas situações, estes ácidos possam provocar ulcerações dolorosas. Estas úlceras podem ser fruto do excesso desses ácidos. Os antiácidos são indicados nesse caso, pois são bases simples que neutralizam os ácidos do sistema digestório. A ação da neutralização é proporcionada pelos íons hidróxido. Com base nisso e na força relativa das bases, julgue com verdadeiro ou falso os seguintes itens:

I – Para neutralizar o ácido clorídrico e diminuir a acidez estomacal é conveniente a ingestão de hidróxido de sódio, pois esta é uma base forte, sendo então capaz de neutralizar o ácido, o qual é um ácido forte.

II – O hidróxido de magnésio é mais indicado para neutralizá-lo que o hidróxido de sódio, pois este corroeria o trato digestório pela sua força.

III – O hidróxido de alumínio é mais indicado neste caso, pois é mais forte que o hidróxido de sódio, neutralizando com melhor eficiência.

- a) V,V,F
- b) F,F,V
- c) F,V,F
- d) F,V,V
- e) V,F,F

08) Calcule o pH da solução aquosa de ácido clorídrico a $1,0 \times 10^{-8}$ mol/L, a 25°C .

Dado: $k_w = 1,0 \times 10^{-14}$.

- a) 8,00
- b) 6,98
- c) 7,20
- d) 5,90
- e) 6,50

09) Em um laboratório, o técnico desconfiado de um vinho importado, resolveu medir a quantidade de ácido acético neste. Retirou uma alíquota 25 mL do vinho, diluiu para um balão de 250 mL. Após homogeneização, pipetou-se 25 mL e transferiu-se para um erlenmeyer de 250 mL. Foram adicionados 50 mL de água destilada e 3 gotas de fenolftaleína. Titulou-se com uma solução padronizada de NaOH a $0,093$ mol/L e o volume gasto de NaOH foi 4,10 mL. A porcentagem (peso/volume) encontrada de ácido acético no vinho foi de:

Dados: densidade do vinho = $1,068$ g/ml

C ($12,0107$ g/mol)

H ($1,00794$ g/mol)

O ($15,9994$ g/mol)

- a) 1,01
- b) 0,54
- c) 0,86
- d) 0,09
- e) 0,29

10) O processo de adoçamento do gás natural proveniente dos poços petrolíferos consiste em eliminar o ácido sulfídrico que o acompanha. A partir do H_2S são obtidos mais de 15 milhões de toneladas de enxofre por ano, representando aproximadamente um quarto da produção mundial. Estima-se que quase 30% de todas as reservas de enxofre encontra-se nessa forma. Calcule o pH de uma solução de $0,010$ mol/L de ácido sulfídrico.

Dados: $K_{a_1} = 5,7 \times 10^{-8}$; $K_{a_2} = 1,3 \times 10^{-13}$.

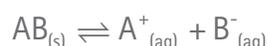
- a) 4,12
- b) 7,24
- c) 5,15
- d) 4,04
- e) 6,52

SOLUBILIDADE E EQUILÍBRIO DE ÍONS COMPLEXOS

Até o momento estudamos equilíbrios homogêneos, porém existem equilíbrios onde se tem mais de uma fase, onde uma substância no estado sólido está em equilíbrio com os seus íons, em um determinado solvente, geralmente o meio aquoso. Outra classe de equilíbrio, denominada de equilíbrio de complexação, ocorre quando se tem um sistema em equilíbrio, envolvendo os elementos químicos de transição da tabela periódica.

32. Produto de solubilidade

Para um sólido iônico e pouco solúvel na presença de seus íons aquosos, formando uma solução saturada, a equação química de equilíbrio pode ser descrita da seguinte maneira:



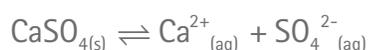
com sua condição de equilíbrio igual a,

$$K' = \frac{C_{A^+} C_{B^-}}{C_{AB}}$$

como para um sólido puro sua concentração é constante:

$$K' C_{AB} = C_{A^+} C_{B^-} \Rightarrow K_{ps} = C_{A^+} C_{B^-}$$

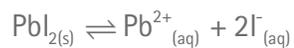
K_{ps} é o produto de solubilidade ou constante do produto de solubilidade e a expressão da lei das massas $C_{A^+} C_{B^-}$ é chamada de produto iônico. No equilíbrio, o produto iônico é igual ao produto de solubilidade. A estequiometria da equação determina a expressão do produto iônico, de maneira que para o sal sulfato de cálcio, temos:



a condição de equilíbrio é expressa da seguinte maneira:

$$K_{ps} = C_{Ca^{2+}} C_{SO_4^{2-}}$$

e para o sal iodeto de chumbo, temos:



com sua condição de equilíbrio sendo expressa como:

$$K_{ps} = C_{Pb^{2+}} (C_I)^2$$

Os valores dos produtos de solubilidade podem ser obtidos experimentalmente através de medidas de solubilidade e existem tabelas com produtos de solubilidade de vários sais.

resumo

K_{ps} é o produto de solubilidade ou constante do produto de solubilidade, e a expressão da lei das massas $C_A C_B$ é chamada de produto iônico.

No equilíbrio, o produto iônico é igual ao produto de solubilidade.

33. Efeito do íon comum e solubilidade

A solubilidade de um sólido iônico é reduzida se na solução houver a presença de um cátion ou ânion comum ao sólido. O princípio de Le Châtelier explica tal comportamento, através do comportamento do equilíbrio formado pelo sólido e seus íons em solução.

Vamos utilizar como exemplo o sal iodeto de prata (AgI), que em água a 25°C possui solubilidade de $9,2 \times 10^{-9}$ mol/L e $K_{ps} = 8,5 \times 10^{-17}$. Ao tentarmos solubilizar esse sal, em uma solução que contém 0,10 mol/L do sal NaI podemos calcular o efeito do íon comum sobre a solubilidade do sal AgI. O equilíbrio para o sal AgI é descrito abaixo:



como a solução já contém 0,10 mol do íon iodeto, a concentração desse íon será:

$C_{\text{I}^-} = 0,10 + x$; onde x é a fração desse íon que irá se dissociar na solução. A concentração do cátion prata que irá dissociar será:

$$C_{\text{Ag}^+} = x$$

substituindo, as concentrações na expressão da condição de equilíbrio temos:

$$K_{ps} = C_{\text{Ag}^+} C_{\text{I}^-} \Rightarrow 8,5 \times 10^{-17} = x(0,10 + x); \text{ admitindo que } x \ll 0,10, \text{ portanto:}$$

$$8,5 \times 10^{-17} \approx x(0,10) \Rightarrow x \approx 8,5 \times 10^{-16}$$

portanto, o efeito do íon comum faz com que a solubilidade do sal AgI diminua $1,0 \times 10^7$ vezes (dez milhões de vezes).

r e s u m o

A solubilidade de um sólido iônico é reduzida se na solução houver a presença de um cátion ou ânion comum ao sólido, e esse comportamento é denominado efeito do íon comum.

34. Reações de precipitação

A precipitação de um sal pouco solúvel através da reação de dois eletrólitos fortes será estudada a partir do produto de solubilidade e do produto iônico desse sal pouco solúvel. Tendo como exemplo o equilíbrio do sal iodeto de prata:



o produto de solubilidade é expresso como:

$$K_{ps} = C_{\text{Ag}^+} C_{\text{I}^-}$$

No equilíbrio, a condição acima é satisfeita e, portanto, temos uma solução **saturada**. Quando $K_{ps} > C_{\text{Ag}^+} C_{\text{I}^-}$ a solução se encontra **insaturada** e quando $K_{ps} < C_{\text{Ag}^+} C_{\text{I}^-}$ a solução está **supersaturada**. Ao adicionarmos pequenas porções do sal AgNO_3 a uma solução contendo o sal NaI , a concentração do cátion Ag^+ começa a aumentar no meio. Enquanto o produto iônico for menor que o K_{ps} , a solução se encontra insaturada e o sal AgI não irá precipitar. Continuando a adição do sal AgNO_3 a concentração do cátion Ag^+ continuará a aumentar, e quando o produto iônico se igualar ao K_{ps} , qualquer quantidade a mais de sal AgNO_3 que for adicionada à solução, irá fazer com que haja precipitação do sal AgI , já que o produto iônico não pode exceder ao K_{ps} .

Portanto, para prever se ocorrerá precipitação ou não, basta calcular qual o valor que o produto iônico teria se não houvesse precipitação, e compará-lo com o produto de solubilidade. Então se:

A situação de supersaturação é uma condição instável, mas pode ser conseguida experimentalmente. Quando essa situação ocorre qualquer perturbação que o meio sofra irá acarretar a precipitação do excesso de íons em solução de maneira que a condição $K_{ps} = C_{\text{A}^+} C_{\text{B}^-}$ seja alcançada.

- $K_{ps} > C_{\text{Ag}^+} C_{\text{I}^-}$; não ocorrerá precipitação.
- $K_{ps} = C_{\text{Ag}^+} C_{\text{I}^-}$; não ocorrerá precipitação.
- $K_{ps} < C_{\text{Ag}^+} C_{\text{I}^-}$; ocorrerá precipitação.

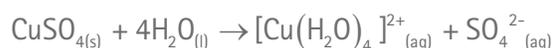
resumo

Quando $K_{ps} = C_{\text{A}^+} C_{\text{B}^-}$ temos uma solução saturada. Quando $K_{ps} > C_{\text{A}^+} C_{\text{B}^-}$ a solução se encontra insaturada e quando $K_{ps} < C_{\text{A}^+} C_{\text{B}^-}$ a solução se encontra supersaturada.

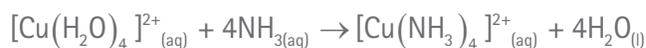
35. Íons complexos e solubilidade

Quando um íon metálico interage com outros ligantes (íons ou moléculas neutras) há formação de um complexo iônico. O número de ligações formadas com o átomo central é denominado **número de coordenação**.

A dissolução do sal sulfato de cobre em água faz com que haja a formação da espécie $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ no meio e confere a solução uma coloração azul clara. A reação química está descrita abaixo:



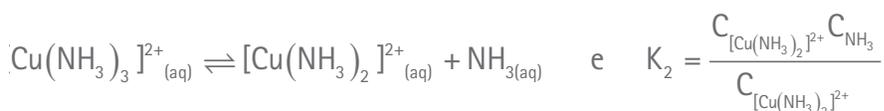
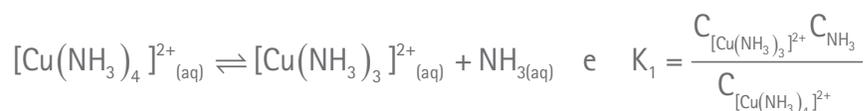
Quando essa espécie complexa entra em contato com um excesso de moléculas de amônia, a solução adquire uma coloração azul escura que é devido a formação de outra espécie complexa, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ cuja a reação química está representada abaixo:

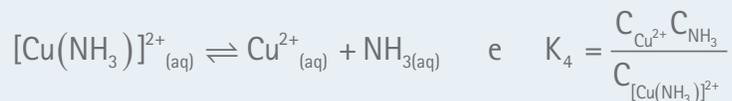
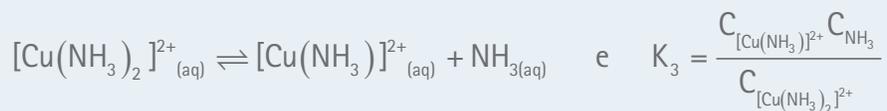


O complexo $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ tende a trocar ligantes com o solvente, e essas trocas são descritas através processos de equilíbrios em etapas. De maneira resumida, essas etapas têm início com a reação de troca onde ocorre à substituição de uma molécula de amônia na esfera de coordenação do íon metálico, por uma molécula de água, cujo equilíbrio é descrito abaixo:



o que está ocorrendo é a dissociação das moléculas de amônia da esfera de coordenação do íon metálico. Se não colocarmos as moléculas de água nas equações, teremos:





combinando as constantes:

Quanto maior a constante de dissociação mais instável é o complexo. O recíproco dessa constante fornece a constante de estabilidade ou de formação.

$$K_1 K_2 K_3 K_4 = \frac{C_{\text{Cu}^{2+}} (C_{\text{NH}_3})^4}{C_{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}}} = K_{\text{diss}} = 5,9 \times 10^{-8} \quad (\text{a } 25^\circ\text{C})$$

resumo

Quando um íon metálico interage com outros ligantes (íons ou moléculas neutras), há formação de um complexo iônico.

Quanto maior a constante de dissociação mais instável é o complexo.

O número de ligações formadas com o átomo central é denominado número de coordenação.



01) Sabendo-se que a solubilidade do cromato de prata (Ag_2CrO_4) em água é de $2,5 \times 10^{-2} \text{g/L}$, a determinada temperatura, calcule o seu K_{ps} nesta temperatura.

Dados a massa molar: $\text{Ag}_2\text{CrO}_4 = 332 \text{ g/mol}$

- a) $3,2 \times 10^{-12}$
- b) $1,7 \times 10^{-12}$
- c) $3,2 \times 10^{-13}$
- d) $4,2 \times 10^{-13}$
- e) $1,7 \times 10^{-13}$

02) 25,0 mL de uma solução aquosa de nitrato de bário de concentração $1,8 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ são misturados com 35,0 mL de uma solução aquosa de fluoreto de sódio de concentração $3,0 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$. Através dos dados acima, podemos dizer que o produto iônico das espécies iônicas em solução é igual a:

Dado: K_{ps} do sal = $1,7 \times 10^{-6}$

- a) $2,3 \times 10^{-6}$ e não haverá precipitação.
- b) $4,5 \times 10^{-5}$ e haverá precipitação.
- c) $2,3 \times 10^{-6}$ e haverá precipitação.
- d) $4,5 \times 10^{-5}$ e não haverá precipitação.
- e) $3,8 \times 10^{-2}$ e não haverá precipitação.

03) Na reação de complexação para formar o íon diaminprata (I), $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, a partir da mistura de uma solução de nitrato de prata com hidróxido de amônio, segundo a reação:



podemos afirmar que:

- a) o íon prata é uma base de Lewis.
- b) o íon prata é um ácido de Lewis.
- c) a amônia é uma receptora de prótons do íon prata.
- d) a amônia é um ácido de Lewis
- e) a amônia não doa seu par de elétrons ao íon prata.

04) O produto de solubilidade do sal AgI a 25°C é igual a $8,5 \times 10^{-17}$. A solubilidade desse sal em uma solução contendo 0,10 mol/L de NaI nessa temperatura será de:

- a) $8,5 \times 10^{-16}$ mol/L
- b) $8,5 \times 10^{-17}$ mol/L
- c) $3,5 \times 10^{-17}$ mol/L
- d) $3,5 \times 10^{-16}$ mol/L
- e) $7,8 \times 10^{-17}$ mol/L

05) O produto de solubilidade da base $Mg(OH)_2$ a 25°C é igual a $8,9 \times 10^{-12}$. A solubilidade dessa base em uma solução cujo pH é igual a 12 nessa temperatura será de:

- a) $1,5 \times 10^{-10}$ mol/L
- b) $2,9 \times 10^{-17}$ mol/L
- c) $8,5 \times 10^{-17}$ mol/L
- d) $6,5 \times 10^{-17}$ mol/L
- e) $8,9 \times 10^{-8}$ mol/L

06) 25,0 mL de uma solução de NaI de concentração $1,4 \times 10^{-9}$ mol/L são adicionados a 35,0 mL de uma solução de $AgNO_3$ de concentração $7,9 \times 10^{-7}$ mol/L. Sabendo que o produto de solubilidade do sal AgI a 25°C é igual a $8,5 \times 10^{-17}$, podemos afirmar que:

- a) não ocorrerá precipitação do sal AgI.
- b) ocorrerá a precipitação do sal $NaNO_3$.
- c) a reação de metátese não ocorrerá.
- d) ocorrerá à precipitação do sal AgI.
- e) o produto iônico será menor que o produto de solubilidade do sal AgI.

07) Uma solução em um erlenmeyer contem os ânions F^- e CO_3^{2-} , ambos a uma concentração de $5,0 \times 10^{-5}$ mol/L. Se adicionarmos o sal $CaCl_2$ sólido, de maneira lenta a esse erlenmeyer, podemos afirmar que:

Dados: $K_{ps} CaF_2 = 1,7 \times 10^{-10}$ e $K_{ps} CaCO_3 = 4,7 \times 10^{-9}$

- a) o sal $CaCO_3$ precipitará primeiro.
- b) o sal CaF_2 precipitará primeiro.
- c) ambos os sais precipitarão.
- d) não haverá precipitação de qualquer sal.
- e) o $CaCl_2$ não é solúvel no meio.

08) Com base na equação química abaixo, a solubilidade do sal cloreto de prata (AgCl) em 1,0 L de uma solução de amônia de concentração 1,0 mol/L a 25°C é de:

Dados a constante de equilíbrio: $K_c = 2,9 \times 10^{-3}$



- a) 0,065 mol/L
- b) 0,054 mol/L
- c) 0,013 mol/L
- d) 0,021 mol/L
- e) 0,077 mol/L

09) A solubilidade do sal cloreto de chumbo (PbCl_2) a 25°C é de $1,6 \times 10^{-2}$ mol/L. O produto de solubilidade (K_{ps}) desse sal é de:

- a) $3,2 \times 10^{-2}$ mol/L
- b) $6,4 \times 10^{-2}$ mol/L
- c) $3,2 \times 10^{-3}$ mol/L
- d) $6,4 \times 10^{-3}$ mol/L
- e) $1,6 \times 10^{-5}$ mol/L

10) O produto de solubilidade (K_{ps}) do sal fluoreto de estrôncio (SrF_2) a 25°C é de $2,5 \times 10^{-9}$. A solubilidade desse sal é de:

- a) $8,6 \times 10^{-4}$ mol/L
- b) $7,1 \times 10^{-4}$ mol/L
- c) $5,3 \times 10^{-3}$ mol/L
- d) $2,9 \times 10^{-3}$ mol/L
- e) $6,1 \times 10^{-5}$ mol/L

ELETROQUÍMICA

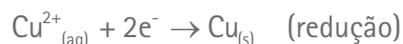
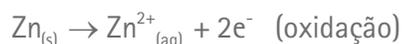
A eletroquímica é o ramo da química que se preocupa em estudar a conversão da energia química em energia elétrica e vice-versa. Através dessas conversões é possível estabelecer uma relação entre energia elétrica e a transformação química. Célula eletroquímica é um dispositivo onde ocorrem reações de oxi-redução com o intuito de realizar a conversão da energia química em energia elétrica e vice-versa. Os dois tipos de células eletroquímicas são: galvânica e eletrolítica.

36. Células galvânicas, tensão e espontaneidade

Nas células galvânicas, ou voltaicas, energia química é convertida em energia elétrica, e a tendência das reações de oxi-redução ocorrerem nesse tipo de célula eletroquímica, depende somente da natureza, dos estados e concentrações dos reagentes e produtos, e não de como ocorre a reação. Vamos considerar a situação em que temos uma chapa de zinco, imersa em uma solução aquosa de sulfato de cobre contida em um béquer. A reação entre o zinco metálico, e os íons cobre em solução é espontânea e está descrita abaixo:



Na reação acima, podemos observar que o zinco sofre uma oxidação, e os íons cobre sofrem uma redução. As semi-reações são:



Se colocarmos uma lâmina de zinco em uma solução de sulfato de zinco e uma lâmina de cobre em uma solução de sulfato de cobre tendo uma placa porosa separando as duas soluções e interligando as duas lâminas através de um fio metálico geramos então uma **célula galvânica**. A Figura 06 mostra a célula galvânica que é conhecida como **pilha de Daniell**.

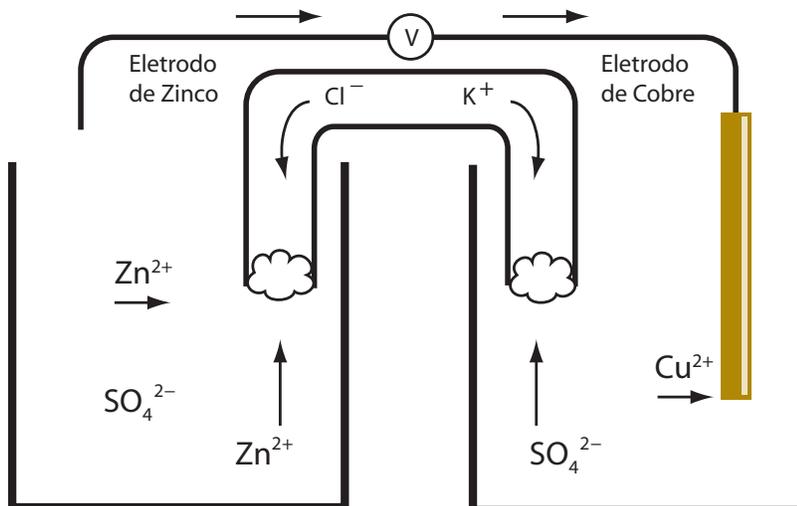


Figura 06: A pilha de Daniell.

Os dois sistemas interligados são denominados **semicélulas** e duas lâminas são chamadas de **eletrodos**. O eletrodo onde ocorre a oxidação é chamado de **ânodo** e o eletrodo onde ocorre a redução é chamado de **cátodo**. A ponte salina permite a migração de íons entre as semicélulas gerando a **corrente iônica** em solução e o fio metálico permite o fluxo de elétrons do ânodo para o cátodo (corrente elétrica). Podemos substituir a ponte salina por uma placa porosa permitindo que os ânions migrem para o ânodo e os cátions migrem para o cátodo à medida que a célula se descarrega. A ponte salina também tem a função de:

- permitir a continuidade da corrente elétrica;
- reduzir o potencial de junção líquida.

As células galvânicas podem ser representadas através de **diagramas de células**. Para a pilha de Daniel o diagrama é:



Na presença de uma ponte salina o diagrama corresponde a:



Diferentes tipos de eletrodos podem ser usados em células galvânicas. Abaixo quatro deles são citados:

- Eletrodo metal-íon metálico: consiste de um metal em contato com seus íons em solução. O diagrama de célula é:



- Eletrodo gás-íon: nesse eletrodo, um gás entra em contato com o seu ânion ou cátion em solução. O diagrama de célula é:



- Eletrodo metal-ânion de sal insolúvel: um metal está em contato com um de seus sais insolúveis e com uma solução que contém o ânion do sal. O diagrama de célula é:



- Eletrodos de óxido-redução inertes: consiste de um fio metálico inerte em uma solução que contenha uma substância em dois estados de oxidação diferentes. O diagrama de célula é:

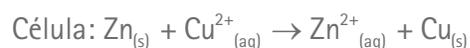
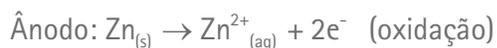


Tensão e espontaneidade

A tensão de uma célula galvânica pode ser medida utilizando um voltímetro que é ligado a essa célula medindo a diferença de potencial elétrico. Tendo como exemplo a pilha de Daniel, em um primeiro momento poderíamos escrever os diagramas de célula de duas maneiras:



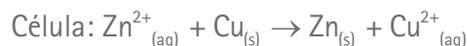
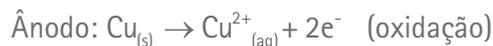
Cujas semi-reações são:



ou como:



Cujas semi-reações são:



A questão é saber quem é o ânodo e quem é o cátodo na pilha de Daniel. Para isso, utilizamos um voltímetro, e fazemos o seguinte procedimento: ligamos o borne negativo do voltímetro no eletrodo de zinco e o positivo no eletrodo de cobre e verificamos a tensão obtida. Se a leitura for positiva isso significa que o eletrodo de zinco está carregado negativamente e o eletrodo de cobre está carregado positivamente, ou seja, elétrons saem do eletrodo de zinco em direção do eletrodo de cobre, através do circuito externo, logo o diagrama correto para a representação da pilha é:



Uma tensão positiva significa que a reação é espontânea e uma negativa significa que a reação não é espontânea. Na pilha de Daniel a tensão quando as concentrações das soluções são de 1,0 mol/L a uma temperatura de 25°C é de +1,10V.

resumo

Nas células galvânicas, ou voltaicas, energia química é convertida em energia elétrica.

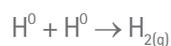
O eletrodo onde ocorre a oxidação é chamado de ânodo, e o eletrodo onde ocorre a redução é chamado de cátodo.

A tensão de uma célula galvânica pode ser medida utilizando um voltímetro, que é ligado a essa célula medindo a diferença de potencial elétrico.

Uma tensão positiva significa que a reação é espontânea e uma negativa significa que a reação não é espontânea.

37. Células eletrolíticas, eletrólise e as Leis de Faraday

Nesse tipo de célula eletroquímica, a energia elétrica é utilizada para produzir reações químicas não-espontâneas. Tendo como exemplo uma solução de ácido clorídrico em uma célula eletrolítica simples, quando uma corrente elétrica passa por essa solução, os cátions são atraídos para o cátodo e os ânions são atraídos pelo ânodo. No cátodo os íons H_3O^+ da solução capturam um elétron e o gás hidrogênio é gerado. No ânodo os íons Cl^- da solução perdem elétrons e o gás cloro é gerado. As semi-reações são:



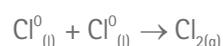
a equação global é:



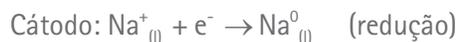
São muitas as aplicações da eletroquímica na indústria. Podemos citar a produção de alumínio, sódio, gás cloro, etc...

Eletrólise

Quando a energia elétrica é usada para produzir uma transformação química na direção em que ela não ocorre espontaneamente, esse processo é denominado eletrólise. Vamos usar como exemplo, a eletrólise do cloreto de sódio fundido. Nesse caso a célula eletrolítica opera a alta temperatura ($\approx 800^\circ\text{C}$), e um par de eletrodos inertes são imersos em NaCl fundido. Uma bateria é ligada ao circuito externo, para conduzir os elétrons do ânodo para cátodo. As reações no ânodo são:



no cátodo as reações são:



como o sódio funde a 98°C ele permanece líquido, e sobe a superfície do cátodo. Conforme os íons cloretos são oxidados, outros íons Cl^- movem-se em direção do ânodo e de maneira semelhante os cátions sódio, movem-se em direção ao cátodo a medida que os cátions Na^+ são reduzidos. A corrente iônica é formada pela movimentação desses íons no meio.

As Leis de Faraday

As Leis de Faraday tratam da relação da quantidade de corrente que percorre uma solução, e a massa de substância decomposta ou produzida por essa corrente. Essa lei pode ser enunciada da seguinte maneira:

A quantidade de uma substância consumida ou produzida em um dos eletrodos de uma célula eletrolítica é diretamente proporcional à quantidade de eletricidade que percorre a célula.

Vamos calcular a massa de prata metálica que se depositará no cátodo quando uma corrente de 10,0 A atravessar uma célula eletrolítica contendo uma solução de íons Ag^+ por um período de 5,00 minutos. Uma informação importante é a definição de Coulomb que é apresentada abaixo.

$$1\text{C} = 1\text{A} \times 1\text{s}$$

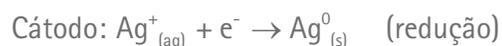
ou seja, um Coulomb de carga (C), é transferido quando uma corrente de 1 ampère (A) passa por 1 segundo (s). Calculando a quantidade de carga elétrica que irá fluir pela célula eletrolítica temos:

$$10,0\text{A} \times 5,00\text{min} \times \frac{60\text{s}}{1\text{min}} \times \frac{1\text{C}}{1\text{A} \times \text{s}} = 3,00 \times 10^3\text{C}$$

logo, a quantidade de elétrons transferidos quando $3,00 \times 10^3$ C de carga elétrica fluem pela célula é:

$$3,00 \times 10^3\text{C} \times \frac{1\text{mol de elétrons}}{96.485\text{C}} = 3,11 \times 10^{-2}\text{ mol de elétrons}$$

o cálculo acima utilizou a **constante de Faraday (F)** que relaciona o número de coulomb por mol de elétrons ($F = 96.485 \text{ C/mol}$). A semi-reação abaixo mostra o cátion prata sofrendo redução no cátodo:



por essa semi-reação podemos ver que 1,0 mol de elétrons gera 1,0 mol de prata, logo a massa de prata que é eletrodepositada no cátodo quando $3,11 \times 10^{-2}$ mol de elétrons fluem pela célula eletrolítica por 5,00 minutos é:

$$3,11 \times 10^{-2} \text{ mol de prata} \times \frac{107,9 \text{ g de prata}}{1,00 \text{ mol de prata}} = 3,35 \text{ g de prata}$$

r e s u m o

Em uma célula eletrolítica a energia elétrica é utilizada para produzir reações químicas não espontâneas.

Quando a energia elétrica é usada para produzir uma transformação química na direção em que ela não ocorre espontaneamente, esse processo é denominado eletrólise.

38. O eletrodo padrão de hidrogênio e os potenciais de redução padrão.

A tensão produzida por uma célula galvânica é a soma das contribuições do ânodo e do cátodo e pode ser expressa como:

$$E_{\text{célula}} = E_{\text{ânodo}} + E_{\text{cátodo}}$$

A tendência das reações de oxido-redução poderia ser avaliada se tivéssemos as tensões das várias semi-reações, que poderiam ser somadas e fornecer informações com relação à espontaneidade dessas reações. Como a tensão de um eletrodo não pode ser medida de maneira direta, utiliza-se o **eletrodo padrão de hidrogênio**, como eletrodo de referência a qual se atribui um valor arbitrário.

O estado padrão para um íon em solução é aquele no qual a atividade desse íon é igual à unidade, o que corresponde a obter o íon em solução a uma concentração de 1,0 mol/L. As atividades, em geral, são substituídas pelas concentrações de maneira a obter efetivamente o íon no estado padrão em solução, a uma concentração de 1,0 mol/L.

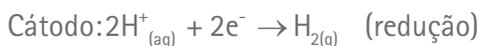
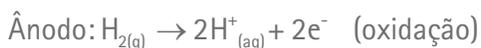
O diagrama da semicélula que representa a semi-reação, que ocorre no ânodo do eletrodo padrão de hidrogênio é descrita abaixo:



e no cátodo:



De maneira arbitrária, o potencial atribuído ao eletrodo-padrão de hidrogênio a qualquer temperatura é 0V, assim, $E^0_{\text{H}_2} = 0$. As semi-reações estão abaixo:



Os potenciais de redução padrão

O potencial produzido no cátodo é denominado **potencial de redução**. O diagrama abaixo, mostra uma célula galvânica que é montada para medir o potencial de redução do cobre a 25°C combinando um eletrodo de cobre a um eletrodo padrão de hidrogênio. A tensão medida é de +0,34V.



As semi-reações são:



ou seja:

$$\begin{aligned} E^0_{\text{célula}} &= E^0_{\text{red(cátodo)}} - E^0_{\text{red(ânodo)}} \\ E^0_{\text{red(cátodo)}} &= E^0_{\text{célula}} + E^0_{\text{red(ânodo)}} \\ E^0_{\text{red(cátodo)}} &= +0,34\text{V} - 0\text{V} \\ E^0_{\text{red(cátodo)}} &= +0,34\text{V} \end{aligned}$$

Logo, o potencial de redução do cobre é de +0,34V. Quando a tensão da célula é maior que zero ($E^0_{\text{célula}} > 0$) a reação é espontânea, portanto, o caminho inverso é não espontâneo. Para obter o potencial de oxidação o sinal é trocado, ou seja, o potencial de oxidação do cobre é -0,34V conforme mostra a semi-reação abaixo:



O procedimento acima pode ser usado para obter os potenciais padrões de diversas reações de redução. Abaixo são apresentados alguns potenciais padrões de redução, a 25°C.

Semi-reação			Eo(V)
$2e^- + F_{2(g)}$	\rightarrow	$2F_{(aq)}^-$	+2,87
$e^- + Fe^{3+}_{(aq)}$	\rightarrow	$Fe^{2+}_{(aq)}$	+0,77
$2e^- + 2H^+_{(aq)}$	\rightarrow	$H_{2(g)}$	0,00
$2e^- + Ca^{2+}_{(aq)}$	\rightarrow	$Ca_{(s)}$	-2,87
$e^- + Li^+_{(aq)}$	\rightarrow	$Li_{(s)}$	-3,04

resumo

A tensão produzida por uma célula galvânica, é a soma das contribuições do ânodo e do cátodo.

O estado padrão para um íon em solução é aquele no qual a atividade desse íon é igual à unidade, o que corresponde a obter o íon em solução a uma concentração de 1,0 mol/L.

O potencial produzido no cátodo é denominado potencial de redução.

39. Tensão da célula, a energia livre de Gibbs e a equação de Nernst

A tensão de uma célula (E), de uma reação de oxi-redução indica se a reação é espontânea ou não, e essa espontaneidade pode ser avaliada pela variação na energia livre de Gibbs (ΔG), quando o processo ocorre a temperatura e pressão constantes. Essa relação é expressa abaixo:

$$\Delta G = -nFE$$

onde:

n = número inteiro sem unidades, que representa o número de elétrons transferidos na reação.

F = constante de Faraday.

Como $1\text{CV} = 1\text{J}$, a constante de Faraday pode ser expressa como $1F = 96.485\text{ Jmol}^{-1}\text{V}^{-1}$. A unidade usada para a energia livre de Gibbs (ΔG) é J/mol .

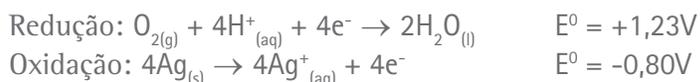
Como n e F são números positivos, quando E for positivo isso fará que o valor de ΔG seja negativo. Portanto valores negativos de ΔG indicam que a reação é espontânea. Quando os reagentes e produtos estão em seus estados padrões a relação entre ΔG e E se torna:

$$\Delta G^0 = -nFE^0$$

Vamos agora calcular ΔG^0 para a reação abaixo:



As semi-reações e os respectivos potenciais-padrão são:



Portanto o potencial-padrão da célula é:

$$\begin{aligned} E^0_{\text{célula}} &= E^0_{\text{red(cátodo)}} - E^0_{\text{red(ânodo)}} \\ E^0_{\text{célula}} &= +1,23\text{V} - (+0,80\text{V}) \\ E^0_{\text{célula}} &= +0,43\text{V} \end{aligned}$$

Como há transferência de 04 elétrons, $n = 4$, logo a variação da energia livre de Gibbs será:

$$\Delta G^0 = -nFE^0$$

$$\Delta G^0 = -(4 \times 96.485 \text{ Jmol}^{-1}\text{V}^{-1} \times 0,43\text{V})$$

$$\Delta G^0 = -1,66 \times 10^5 \text{ Jmol}^{-1}$$

A equação de Nernst

A tensão de uma célula voltaica depende das concentrações dos reagentes e produtos. Conforme essa célula é descarregada, os reagentes da reação são consumidos, e os produtos são gerados, ocorrendo então uma variação nas concentrações das substâncias envolvidas na reação. A tensão cai até $E = 0$.

Essa dependência pode ser descrita quantitativamente relacionando a variação da energia livre de Gibbs (ΔG), e a variação da energia livre de Gibbs padrão (ΔG^0) dada pela equação:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln Q$$

onde Q é a expressão da lei de ação das massas, R é a constante dos gases e T a temperatura em Kelvin. Sabemos que $\Delta G = -nFE$ e $\Delta G^0 = -nFE^0$, logo:

$$-nFE = -nFE^0 + RT \ln Q$$

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln Q$$

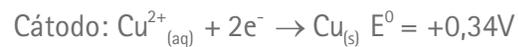
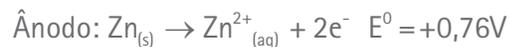
Essa relação é chamada **equação de Nernst** e pode ser simplificada fazendo $R = 8,315 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$, $T = 298\text{K}$ e $F = 96.485 \text{ C/mol}$. Dessa maneira teremos:

$$E = E^0 - \frac{0,0257}{n} \ln Q \quad \text{ou} \quad E = E^0 - \frac{0,0592}{n} \log Q$$

Podemos agora calcular a tensão de uma célula voltaica a 25°C quando as concentrações das espécies forem diferentes de $1,0 \text{ mol/L}$. Calculando a tensão produzida por uma pilha de Daniel na qual $[\text{Cu}^{2+}] = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ e $[\text{Zn}^{2+}] = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$, primeiramente esquematizamos o diagrama da célula voltaica:



As reações do ânodo e do cátodo com os potenciais-padrão são:



utilizando a equação de Nernst, temos:

$$E = E^0 - \frac{0,0257}{n} \ln \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]}$$

$$E = +1,10V - \frac{0,0257}{2} \ln \frac{1,0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}}{1,0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}}$$

$$E = +1,07V$$

resumo

A tensão de uma célula de uma reação de oxidação-redução indica se a reação é espontânea ou não, e essa espontaneidade pode ser avaliada pela variação na energia livre de Gibbs, quando o processo ocorre a temperatura e pressão constantes.

A dependência da tensão de uma célula voltaica em função das concentrações dos reagentes e produtos pode ser quantificada pela equação de Nernst.

40. A medida de pH

A equação de Nernst permite calcular as concentrações iônicas das espécies, pela medida da tensão da célula galvânica. Portanto é possível determinar o pH das soluções. Nesse caso o eletrodo de hidrogênio é imerso na solução que se quer determinar o pH, e com a utilização de um outro eletrodo de referência de potencial conhecido, realiza-se a medição do potencial entre eles.

O eletrodo saturado de calomelano pode ser usado como referência. Preparado adequadamente e a 25°C ele fornece uma tensão de 0,24453V e acoplado a um eletrodo de hidrogênio, apresenta as seguintes semi-reações:



trabalhando a equação de Nernst chegamos a seguinte situação:

$$pH = \frac{E_{\text{célula}} - 0,24453}{0,0592} - \frac{\log P_{H_2}}{2}$$

pela equação acima é possível determinar o pH de uma solução tendo a tensão da célula, mas é necessário conhecer a pressão parcial do gás hidrogênio.

O eletrodo de vidro também pode ser usado para a determinação de pH. Uma membrana fina de vidro é incorporada a um eletrodo, e com a combinação com o eletrodo de calomelano, chega-se a seguinte equação:

$$pH = \frac{E_{\text{célula}}}{0,0592} - \text{constante}$$

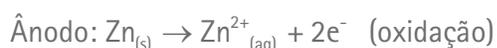
a constante representa o comportamento da pressão parcial do gás hidrogênio associado à tensão constante do eletrodo de calomelano, que faz com que o pH da solução fique diretamente proporcional à tensão medida pela célula.

resumo

A equação de Nernst permite calcular as concentrações iônicas das espécies, pela medida da tensão da célula galvânica, portanto é possível determinar o pH das soluções.

41. Células galvânicas primárias e secundárias

Quando duas ou mais células galvânicas são ligadas em série para produzir uma determinada tensão, esse conjunto é denominado bateria. Uma **célula galvânica primária** é aquela que não pode ser recarregada. Um exemplo é a **pilha seca** ou **pilha de Leclanché** que produz uma tensão de 1,5V. Nessa pilha um cilindro de zinco atua como ânodo e uma barra cilíndrica de carbono ao centro, é o cátodo. Entre a placa e a barra há uma pasta umidificada com água, composta de MnO_2 , carbono, NH_4Cl e ZnCl_2 . As reações que ocorrem no ânodo e no cátodo são:



os íons Zn^{2+} são complexados pelas moléculas de NH_3 conforme reação química abaixo:



Uma **célula galvânica secundária** pode ser recarregada. Um exemplo é a bateria de chumbo e ácido sulfúrico, usada nos carros, que produz uma tensão de 12V. Para tanto são necessárias seis células galvânicas, cada uma produzindo uma tensão de 2V. Os eletrodos são imersos em uma solução de ácido sulfúrico. As reações químicas que ocorrem são:



Os eletrodos são o PbO_2 e o Pb que são sólidos. A bateria pode ser recarregada aplicando uma tensão contrária de maneira a regenerar os eletrodos.



resumo

Quando duas ou mais células galvânicas são ligadas em série para produzir uma determinada tensão, esse conjunto é denominado bateria.

Uma célula galvânica primária é aquela que não pode ser recarregada.

Uma célula galvânica secundária é aquela que pode ser recarregada.

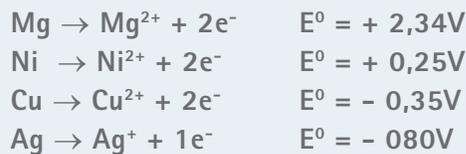


01) Se deixarmos uma chapa polida de zinco em uma solução aquosa de sulfato de cobre podemos afirmar que:



- a) O cobre é o agente oxidante
- b) O zinco reduz
- c) O cobre oxida
- d) O zinco é o agente oxidante
- e) O cobre ganha 03 elétrons

02) São dadas as seguintes semi-reações, com os respectivos potenciais de eletrodos:



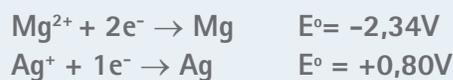
Considere agora as seguintes reações:



A análise das equações I, II, III e IV nos permite concluir que somente às reações:

- a) II e III são espontâneas;
- b) III e IV são espontâneas;
- c) I e II são espontâneas;
- d) I, II e III são espontâneas;
- e) I, II, III e IV são espontâneas.

03) Considere uma pilha de prata/magnésio e as semi-reações representadas a seguir, com seus respectivos potenciais de redução:



O agente oxidante, o redutor e a diferença de potencial da pilha estão indicados respectivamente, em:

- a) Mg, Ag⁺, +3,14V
- b) Mg, Ag⁺, -1,57V
- c) Ag⁺, Mg, +3,97V
- d) Mg²⁺, Ag, -3,14V
- e) Ag⁺, Mg, +3,14V

04) Uma corrente elétrica de 50A atravessa uma cuba eletrolítica contendo cloreto de sódio fundido durante 16min e 5s. Calcule a massa em gramas de gás cloro liberado no ânodo.

Dados: 1F = 96.500 C x mol⁻¹; Cl (35,5 g x mol⁻¹); 2Cl⁻ → Cl₂ + 2e⁻

- a) 25,26
- b) 8,23
- c) 17,75
- d) 45,24
- e) 15,18

05) Calcule a diferença de potencial da pilha abaixo a 25°C:



Dados: Constante de Faraday = 9,6487 x 10⁴ C

Potencial de redução do cobre a 25°C = 0,35V

- a) 0,254
- b) 0,089
- c) 0,025
- d) -0,078
- e) 0,102

06) No catodo de uma célula de eletrólise sempre ocorre:

- a) Uma semi-reação de redução
- b) Deposição de metais
- c) Produção de corrente elétrica
- d) Desprendimento de hidrogênio
- e) Corrosão química

07) Em uma célula voltaica, onde as reações oxi-redução ocorrem de maneira espontânea, o fluxo de elétrons ocorre:

- a) pela ponte salina do anodo para o catodo.
- b) pelo circuito externo do anodo para o catodo.
- c) pelo circuito externo do catodo para o anodo.
- d) pela solução iônica do catodo para o anodo.
- e) pela solução salina do anodo para o catodo.

08) O diagrama de célula abaixo nos diz que:



- a) o zinco sofre oxidação e há uma ponte salina unindo os compartimentos eletródicos.
- b) o zinco sofre oxidação e há uma interface porosa unindo os compartimentos eletródicos.
- c) o cobre sofre redução e há uma interface porosa unindo os compartimentos eletródicos.
- d) o cobre sofre oxidação e há uma ponte salina unindo os compartimentos eletródicos.
- e) o zinco sofre oxidação e o cobre sofre redução e há interface porosa unindo os compartimentos eletródicos.

09) O valor da variação da energia livre de Gibbs padrão (ΔG^0) a 25°C para a reação abaixo



é de:

- a) + 5,3x10² kJ
- b) - 2,1x10³ kJ
- c) - 3,4 x10² kJ
- d) + 1,8x10⁴ kJ
- e) - 4,8x10⁴ kJ

10) A tensão produzida a 25°C pela célula



quando $[\text{Sn}^{2+}] = 0,15 \text{ mol/L}$ e $[\text{Ag}^{+}] = 0,15 \text{ mol/L}$ é:

- a) + 0,94 V.
- b) - 0,78 V.
- c) + 1,15 V.
- d) - 1,30 V.
- e) + 2,03 V.

A background image showing a microscopic view of plant cells, likely from an onion skin, with clear cell walls and some internal structures. The cells are roughly rectangular and arranged in a brick-like pattern. The image is in grayscale and occupies the left half of the page.

Carlos Vital Paixão de Melo

Possui graduação em Química pela Universidade Estadual de Maringá (1988) e doutorado em Química (Química Inorgânica) pela Universidade de São Paulo (1997). Atualmente é professor adjunto, nível 4 da Universidade Federal do Espírito Santo. Tem experiência na área de Química, com ênfase em Campos de Coordenação, atuando principalmente nos seguintes temas: complexos, lantanídeos, educação química, ensino de química e ensino experimental de química.

ISBN 978-85-9951-055-1



www.neaad.ufes.br
(27) 4009 2208

