

Química

Velocidade das reações químicas
e equilíbrio químico

Organizadores

Maria Eunice Ribeiro Marcondes

Marcelo Giordan

Elaboradores

Ana Luiza Petillo Nery

Paulo César Pinheiro

4

módulo

Nome do Aluno _____

GOVERNO DO ESTADO DE SÃO PAULO

Governador: *Geraldo Alckmin*

Secretaria de Estado da Educação de São Paulo

Secretário: *Gabriel Benedito Issac Chalita*

Coordenadoria de Estudos e Normas Pedagógicas – CENP

Coordenadora: *Sônia Maria Silva*

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

Reitor: *Adolpho José Melfi*

Pró-Reitora de Graduação

Sônia Teresinha de Sousa Penin

Pró-Reitor de Cultura e Extensão Universitária

Adilson Avansi Abreu

FUNDAÇÃO DE APOIO À FACULDADE DE EDUCAÇÃO – FAFE

Presidente do Conselho Curador: *Selma Garrido Pimenta*

Diretoria Administrativa: *Anna Maria Pessoa de Carvalho*

Diretoria Financeira: *Sílvia Luzia Frateschi Trivelato*

PROGRAMA PRÓ-UNIVERSITÁRIO

Coordenadora Geral: *Eleny Mitrulis*

Vice-coordenadora Geral: *Sônia Maria Vanzella Castellar*

Coordenadora Pedagógica: *Helena Coharik Chamlian*

Coordenadores de Área

Biologia:

Paulo Takeo Sano – Lyria Mori

Física:

Maurício Pietrocola – Nobuko Ueta

Geografia:

Sônia Maria Vanzella Castellar – Elvio Rodrigues Martins

História:

Kátia Maria Abud – Raquel Glezer

Língua Inglesa:

Anna Maria Carmagnani – Walkyria Monte Mór

Língua Portuguesa:

Maria Lúcia Victório de Oliveira Andrade – Neide Luzia de Rezende – Valdir Heitor Barzotto

Matemática:

Antônio Carlos Brolezzi – Elvia Mureb Sallum – Martha S. Monteiro

Química:

Maria Eunice Ribeiro Marcondes – Marcelo Giordan

Produção Editorial

Dreampix Comunicação

Revisão, diagramação, capa e projeto gráfico: *André Jun Nishizawa, Eduardo Higa Sokei, José Muniz Jr. Mariana Pimenta Coan, Mario Guimarães Mucida e Wagner Shimabukuro*

The background features a detailed, monochromatic illustration in shades of blue and grey. It depicts a laboratory or scientific setting. On the left, a scientist with a beard and a cap is shown in profile, looking towards the right. In the center, a large beaker sits on a stand, containing a liquid. To the right, a microscope is visible, with a person's hand near its eyepiece. The overall style is that of a technical or scientific drawing, with fine lines and cross-hatching for shading.

***Cartas ao
Aluno***

Carta da

Pró-Reitoria de Graduação

Caro aluno,

Com muita alegria, a Universidade de São Paulo, por meio de seus estudantes e de seus professores, participa dessa parceria com a Secretaria de Estado da Educação, oferecendo a você o que temos de melhor: conhecimento.

Conhecimento é a chave para o desenvolvimento das pessoas e das nações e freqüentar o ensino superior é a maneira mais efetiva de ampliar conhecimentos de forma sistemática e de se preparar para uma profissão.

Ingressar numa universidade de reconhecida qualidade e gratuita é o desejo de tantos jovens como você. Por isso, a USP, assim como outras universidades públicas, possui um vestibular tão concorrido. Para enfrentar tal concorrência, muitos alunos do ensino médio, inclusive os que estudam em escolas particulares de reconhecida qualidade, fazem cursinhos preparatórios, em geral de alto custo e inacessíveis à maioria dos alunos da escola pública.

O presente programa oferece a você a possibilidade de se preparar para enfrentar com melhores condições um vestibular, retomando aspectos fundamentais da programação do ensino médio. Espera-se, também, que essa revisão, orientada por objetivos educacionais, o auxilie a perceber com clareza o desenvolvimento pessoal que adquiriu ao longo da educação básica. Tomar posse da própria formação certamente lhe dará a segurança necessária para enfrentar qualquer situação de vida e de trabalho.

Enfrente com garra esse programa. Os próximos meses, até os exames em novembro, exigirão de sua parte muita disciplina e estudo diário. Os monitores e os professores da USP, em parceria com os professores de sua escola, estão se dedicando muito para ajudá-lo nessa travessia.

Em nome da comunidade USP, desejo-lhe, meu caro aluno, disposição e vigor para o presente desafio.

Sonia Teresinha de Sousa Penin.

Pró-Reitora de Graduação.

Carta da

Secretaria de Estado da Educação

Caro aluno,

Com a efetiva expansão e a crescente melhoria do ensino médio estadual, os desafios vivenciados por todos os jovens matriculados nas escolas da rede estadual de ensino, no momento de ingressar nas universidades públicas, vêm se inserindo, ao longo dos anos, num contexto aparentemente contraditório.

Se de um lado nota-se um gradual aumento no percentual dos jovens aprovados nos exames vestibulares da Fuvest — o que, indubitavelmente, comprova a qualidade dos estudos públicos oferecidos —, de outro mostra quão desiguais têm sido as condições apresentadas pelos alunos ao concluírem a última etapa da educação básica.

Diante dessa realidade, e com o objetivo de assegurar a esses alunos o patamar de formação básica necessário ao restabelecimento da igualdade de direitos demandados pela continuidade de estudos em nível superior, a Secretaria de Estado da Educação assumiu, em 2004, o compromisso de abrir, no programa denominado Pró-Universitário, 5.000 vagas para alunos matriculados na terceira série do curso regular do ensino médio. É uma proposta de trabalho que busca ampliar e diversificar as oportunidades de aprendizagem de novos conhecimentos e conteúdos de modo a instrumentalizar o aluno para uma efetiva inserção no mundo acadêmico. Tal proposta pedagógica buscará contemplar as diferentes disciplinas do currículo do ensino médio mediante material didático especialmente construído para esse fim.

O Programa não só quer encorajar você, aluno da escola pública, a participar do exame seletivo de ingresso no ensino público superior, como espera se constituir em um efetivo canal interativo entre a escola de ensino médio e a universidade. Num processo de contribuições mútuas, rico e diversificado em subsídios, essa parceria poderá, no caso da estadual paulista, contribuir para o aperfeiçoamento de seu currículo, organização e formação de docentes.

Prof. Sonia Maria Silva

Coordenadora da Coordenadoria de Estudos e Normas Pedagógicas

Apresentação da área

A Química tem sido vista como vilã por muitos dos segmentos sociais que a desconhecem. Enquanto ciência, ela contribui para compreendermos as propriedades dos materiais, suas transformações e suas estruturas em um nível de organização inacessível aos nossos sentidos. Já os químicos, desempenham um papel importante na construção do conhecimento sobre processos e produtos que servem ao bem estar das pessoas. Alimentos, roupas, medicamentos, habitações são alguns exemplos de segmentos da indústria e da agropecuária, nos quais o conhecimento químico é fundamental.

É fato também que os impactos causados pelas atividades humanas no meio ambiente têm sido cada vez mais graves. O aumento do efeito estufa e a redução da camada de ozônio são exemplos de atividades que dependem da transformação dos materiais. Ainda assim, a Química não é a responsável por esses fenômenos indesejáveis. O conhecimento produzido pelos químicos é um dos instrumentos determinantes para aprofundar ou diminuir os impactos causados pelas atividades humanas no meio ambiente. Saber aplicar esses conhecimentos a partir de critérios e valores definidos pela sociedade é um dos principais instrumentos para tomar decisões sobre o controle dessas atividades e também para equacionar a complexa relação bem-estar social e meio ambiente.

Os conhecimentos abordados nesse Programa fornecem uma visão geral da fenomenologia das transformações químicas, suas interpretações em termos de modelos microscópicos e suas representações simbólicas. Conhecer as transformações significa também saber utilizá-las para nosso próprio bem-estar. Assim, é importante conhecer aspectos quantitativos das transformações para evitar desperdícios, utilizar racionalmente a energia envolvida no processo, controlar a rapidez da transformação e seu rendimento. Estudar as propriedades das substâncias e interpretá-las em termos dos modelos de ligação química também contribui para evitar riscos à saúde e à contaminação ambiental e para compreender os processos de produção de novos materiais e medicamentos.

Defendemos o estudo da Química que não seja memorístico. Como alternativa, convidamos você a compreender processos químicos e estabelecer relações entre o conhecimento científico, suas aplicações e implicações sociais, econômicas, ambientais e políticas.

Apresentação do módulo

Neste módulo, analisaremos fatores que influenciam a velocidade das transformações químicas e apresentaremos alguns exemplos de reações que não se completam.

Às vezes, é desejável que uma dada transformação química ocorra com uma maior velocidade, como é o caso, por exemplo, da obtenção de produtos industrializados e da degradação do lixo. Em outras situações busca-se retardar a velocidade das transformações, caso da deterioração de alimentos.

Você já se perguntou por que ao mantermos os alimentos armazenados em geladeiras conseguimos retardar sua degradação ?

Procuramos desenvolver este módulo de forma contextual e investigativa, criando uma personagem que usa a *internet* como fonte de pesquisa para seus trabalhos escolares.

Inicialmente, procuramos explicar como a temperatura, a superfície de contato, o uso de catalisadores e outros fatores influenciam a velocidade das transformações químicas.

Depois, procuramos responder a uma questão levantada pela nossa personagem: como aumentar o rendimento de uma determinada transformação química? Suas buscas revelam que, na realidade, a transformação, à qual ela se refere, não se completa, pois se trata de um sistema reversível. Você sabe o que significa isso? Tais sistemas são interessantes do ponto de vista industrial? As respostas às perguntas da personagem nos conduzem à definição de equilíbrio químico e ao estudo de fatores que afetam o estado de equilíbrio.

Finalmente relacionamos equilíbrio químico a fatos do nosso cotidiano como controle de pH sanguíneo, acidez estomacal, propriedades da aspirina e esclarecimentos sobre a utilização de um contraste radiológico, o qual provocou a morte de mais de vinte pessoas no ano de 2003.

Esperamos que esse módulo possa contribuir para o seu entendimento da dinâmica das transformações químicas, e desejamos, portanto, que o estudo do mesmo lhe seja bastante proveitoso.

Unidade 1

Nada dura uma eternidade

Quanto tempo dura um CD?

A seguinte mensagem foi observada na internet:

“Gente:

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

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

Nosso organismo não fica fora disso. Ele passa por inúmeras transformações no decorrer de uma vida até chegar à velhice. Talvez, essa seja a maior das aflições que todos, cedo ou tarde, sentiremos: o que fazer para não envelhecer?

Nesses exemplos, é evidente a necessidade de tornar as transformações mais lentas. Entretanto, em outras situações buscamos justamente o contrário, como, por exemplo, ao envolvermos uma fruta não madura em papel ou plástico, para acelerar o seu amadurecimento. Mas, voltando à aflição do início, vejam como foi a resposta à mensagem:

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

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

Organizadores

Maria Eunice
Ribeiro Marcondes

Marcelo Giordan

Elaboradores

Paulo César
Pinheiro

Todos os materiais são susceptíveis a transformações, umas mais rápidas, outras mais lentas.

Atividade 1: Pesquisa

- De que são feitos os CDs e qual é o tempo de durabilidade dos mesmos?
- O que é corrosão?

Atividade 2: Analisando as transformações de alguns materiais

Preencha a tabela a seguir, considerando que os materiais descritos foram deixados em ambiente natural por um período de seis meses.

TABELA 1: Comparando as transformações de alguns materiais

Material	Tipo de transformação	Velocidade da Transformação
Palha de aço		
CD contendo alumínio		
Uma fatia de maçã		
Gasolina		
Papel		
Etanol		
Um pedaço de pão		
Plástico		
Aço inox		

Como pode ser percebido, alguns dos materiais listados na TABELA 1 transformam-se mais rapidamente do que os outros, enquanto outros não se alteram perceptivelmente. Além disso, as transformações ocorrem de forma diferenciada.

Se compararmos a transformação sofrida pela palha de aço com a do etanol, por exemplo, o que podemos dizer a respeito? Comparando a durabilidade de um plástico com a do aço inox, qual a que dura mais tempo?

Comparando transformações

Um tipo de transformação facilmente identificável nos materiais de nosso cotidiano é o seu desgaste físico provocado por pancadas, riscos, atrito, quebras etc. Outro tipo de transformação envolve mudanças de estado físico, como a evaporação da água, da gasolina e do etanol.

Nas transformações do CD contendo alumínio e da palha de aço estamos lidando com o mesmo fenômeno: a corrosão de metais. A corrosão do ferro, presente na palha de aço, ocorre muito mais rapidamente do que a do alumínio do CD. Por que as velocidades dessas reações são diferentes?

À primeira vista, isso se relaciona às propriedades dos materiais envolvidos. Além disso, deve existir alguma razão que justifique a maior facilidade e rapidez da corrosão do ferro em comparação com a do alumínio. Já que os reagentes são diferentes, vamos comparar, então, a corrosão do ferro na palha de aço e em um prego. A velocidade da corrosão do ferro é a mesma nesses dois materiais?

Quando o material tem uma elevada superfície de contato, como é o caso da palha de aço, a reação química se processa mais rapidamente. Nesse caso, há mais átomos de ferro distribuídos ao longo da superfície da palha de aço susceptíveis à corrosão.

Atividade 3 – Em qual situação a reação deve ser mais rápida?

- 1) Dissolução de um comprimido de *Sonrisal*® comparada à dissolução de um comprimido triturado em um mesmo volume de água.
- 2) Queima de uma tora de madeira comparada à queima de mesma massa de serragem.
- 3) Queima de etanol líquido comparada à queima de etanol gasoso.

As reações químicas compreendem um tipo de transformação cuja principal característica é a alteração da composição química dos materiais e, conseqüentemente, de suas propriedades. As reações químicas afetam, portanto, a durabilidade dos materiais, uma vez que estes são transformados com alteração da composição química.

Unidade 2

As reações químicas podem ser mais ou menos rápidas

Organizadores

Maria Eunice
Ribeiro Marcondes

Marcelo Giordan

Elaboradores

Paulo César
Pinheiro

As reações dependem de contato entre os reagentes

No caso do ferro da palha de aço, esse contato é estabelecido na medida em que a palha de aço é exposta ao ar. O oxigênio e a água presentes no ar entrarão em contato com o ferro provocando a reação. Nesse caso, o contato é estabelecido entre um reagente sólido (o ferro) e um reagente gasoso (o oxigênio) na presença de água (que pode estar presente no ar tanto na forma líquida como gasosa).

Por essa razão, uma reação envolvendo um sólido finamente dividido é mais rápida, como é o caso da dissolução do comprimido de *Sonrisal*® triturado em comparação com a dissolução do comprimido não triturado. O mesmo é válido para a queima da serragem, que é mais rápida do que a queima de uma tora de madeira.

Atividade 4 – Discussão.

Discuta com seus colegas a seguinte afirmação:

1) Dois líquidos distintos à temperatura elevada têm maior frequência de colisões do que dois gases a baixa temperatura.

Sempre que há contato entre os reagentes há reação?

Recordemos a transformação da gasolina descrita na TABELA 1. A gasolina evapora-se, quando em sistema aberto, e não se transforma quimicamente. Na temperatura ambiente, mesmo que ocorram inúmeras colisões entre as moléculas de oxigênio do ar e os componentes da gasolina, o resultado será apenas a evaporação da gasolina.

Uma das condições necessárias para a ocorrência das reações químicas é o contato entre os reagentes.

Dos três estados físicos, o estado gasoso é aquele no qual o contato, choque ou colisão entre os reagentes ocorre com maior frequência, devido à maior liberdade de movimento dos gases.

Nas reações envolvendo sólidos, as colisões não são tão favoráveis e dependem de suas superfícies; a frequência de encontros depende, portanto, da área superficial dos sólidos.

Entretanto, ao colocarmos um palito de fósforo aceso em contato com a gasolina ela entrará em combustão (reação química com o oxigênio presente no ar). Por que razão a gasolina não reage com o oxigênio do ar na temperatura ambiente e requer a presença da chama do palito para que isso ocorra?

Como visto, nem sempre a colisão entre os reagentes resultará em uma reação química.

Para que a combustão da gasolina ocorra, não basta somente que ocorra a colisão entre os reagentes. A reação necessita de uma quantidade mínima de energia para ter início, que é proporcionada pelo calor da chama do palito de fósforo. A partir daí, a reação se mantém até que toda a gasolina ou o oxigênio sejam consumidos na reação de combustão.

Essa barreira energética da reação de combustão da gasolina é chamada de **energia de ativação** e está presente em todas as reações químicas.

Para que as reações químicas ocorram, o contato entre os reagentes deve acontecer de tal modo, que o impacto decorrente da colisão entre eles seja suficiente para alcançar um mínimo de energia necessário.

Resumindo: a frequência de colisões moleculares bem sucedidas (que conduzem à formação de produtos) é proporcional às colisões com energias iguais ou superiores à da energia de ativação.

Em reações lentas, como a corrosão da camada refletora de alumínio dos CDs, a energia de ativação é elevada e poucas moléculas reagentes conseguem atingi-la. Mesmo assim, é recomendável não colocarmos esses CDs em locais quentes!

O aumento da temperatura faz com que a energia cinética dos reagentes aumente (há um número maior de moléculas mais rápidas), aumentando, portanto, a probabilidade e a frequência de colisões com energia necessária para que a reação ocorra. Na maioria das reações, a velocidade aumenta com o aumento da temperatura, embora a extensão desse aumento varie muito de reação para reação.

Vamos pensar

1) Para iniciar a combustão da gasolina é preciso fornecer um calor inicial. Por que não precisamos manter um palito de fósforo aceso próximo da gasolina para que a combustão prossiga?

2) Explique por que o aumento de temperatura aumenta a velocidade da maioria das reações químicas.

Atividade 5 – Colocando reagentes, produtos e energia de ativação de uma reação de combustão em uma escala de energia

Tente colocar em uma escala crescente de energia a posição dos reagentes, dos produtos e da energia de ativação de uma reação de combustão e indique o caminho da reação usando setas.

Atividade 6 – Analisando gráficos

A energia de ativação de uma dada reação química pode ser representada graficamente. Para isso, vamos colocar o sentido da reação no eixo das abscissas (reagentes levando a produtos) e a energia da reação no eixo das ordenadas. Os dois gráficos mostrados a seguir representam a maior parte das reações químicas. No gráfico (a), temos um exemplo de reação endotérmica, com absorção de energia. No gráfico (b), a reação é exotérmica, com produção de energia na forma de calor.

Como visto, nem sempre a colisão entre os reagentes resultará em uma reação química.

Para que as reações químicas ocorram, o contato entre os reagentes deve acontecer de tal modo, que o impacto decorrente da colisão entre eles seja suficiente para alcançar um mínimo de energia necessário.

Resumindo: a frequência de colisões moleculares bem sucedidas (que conduzem à formação de produtos) é proporcional às colisões com energias iguais ou superiores à da energia de ativação.

Reações exotérmicas envolvem produção de calor; reações endotérmicas envolvem absorção de calor.

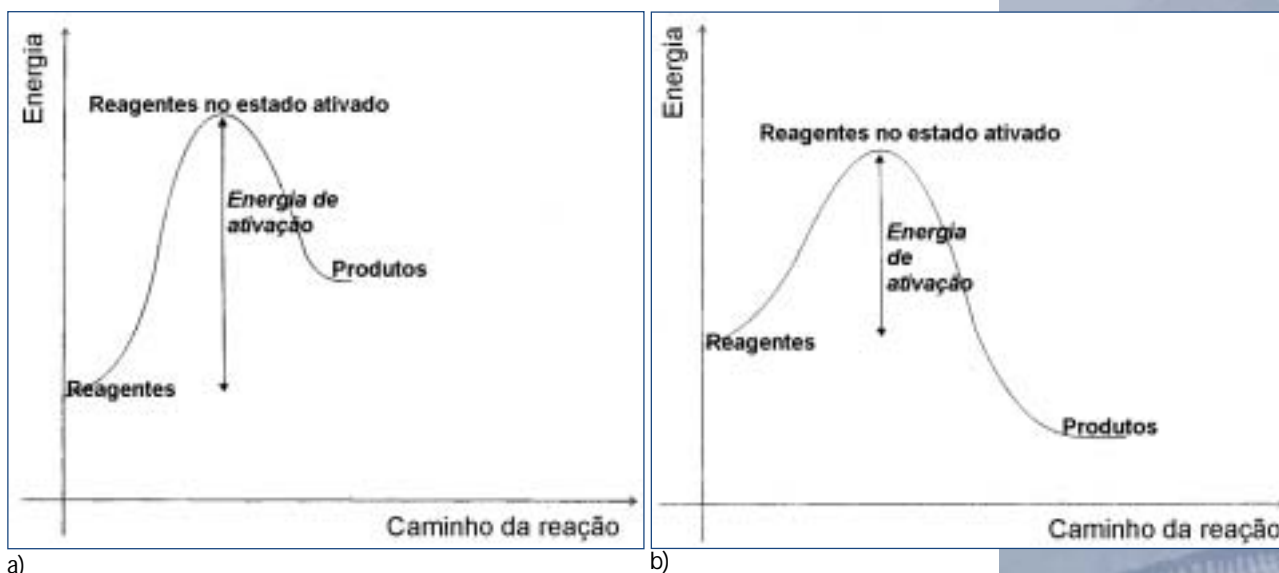


Figura 1: Representações gráficas de uma reação (a) endotérmica e (b) exotérmica.

Perguntas:

- 1) Considerando que a mesma escala foi respeitada nos dois gráficos, em qual deles a energia de ativação da reação é maior?
- 2) Em qual reação a energia dos produtos é menor do que a dos reagentes?
- 3) Em qual caso a reação é mais rápida? Justifique.

Analisando outros fatores que afetam a velocidade das reações

Além da colisão com energia suficiente para ativar a reação é ainda necessário que os reagentes colidam segundo orientações espaciais favoráveis.

Vamos considerar um exemplo hipotético para perceber isso. Considere a reação entre AB e CD para formar AC e BD, onde A, B, C e D são átomos que formam moléculas diatômicas:



Várias orientações moleculares são possíveis no encontro entre AB e CD. A orientação mais favorável é aquela que coloca tanto A e C muito próximos (para formar a molécula AC) como B e D (para formar a molécula BD).

No entanto, mesmo que a orientação dos reagentes não seja muito favorável, uma colisão altamente energética pode ser suficiente para promover a reação.

Além da colisão com energia suficiente para ativar a reação é ainda necessário que os reagentes colidam segundo orientações espaciais favoráveis.

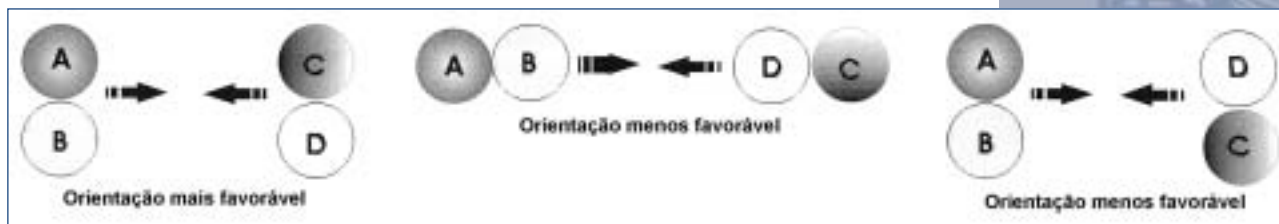


Figura 2: Efeito da orientação das moléculas no instante da colisão

Com base no exemplo anterior, podemos considerar ainda que, quanto mais moléculas (ou maior a concentração) de AB e CD em reação, maior será a frequência de colisões entre eles.

Para reações químicas em meios aquosos e gasosos, observa-se que quanto maior a concentração dos reagentes, mais rápidas são as reações.

Os catalisadores atuam diminuindo a energia de ativação das reações e acelerando-as.

De fato, para reações químicas em meios aquosos e gasosos, observa-se que quanto maior a concentração dos reagentes, mais rápidas são as reações.

Para tornar isso mais claro, imagine uma mesa de bilhar contendo poucas bolas (mesa 1) e outra com muitas bolas (mesa 2). Onde é maior a possibilidade de haver colisão entre as bolas em um jogo: na mesa 1 ou na mesa 2?

Muitas reações lentas podem ser aceleradas com a adição de substâncias que permitem “caminhos” alternativos para as reações, com menores energias de ativação. Essas substâncias são chamadas catalisadores e podem atuar de modos variados.

Alguns catalisadores participam das reações formando espécies intermediárias, as quais reagem posteriormente, formando os produtos da reação e regenerando o catalisador. O esquema abaixo simplifica esse tipo de ação.



O gráfico a seguir mostra o efeito da adição de um catalisador sobre a energia de ativação de uma reação.

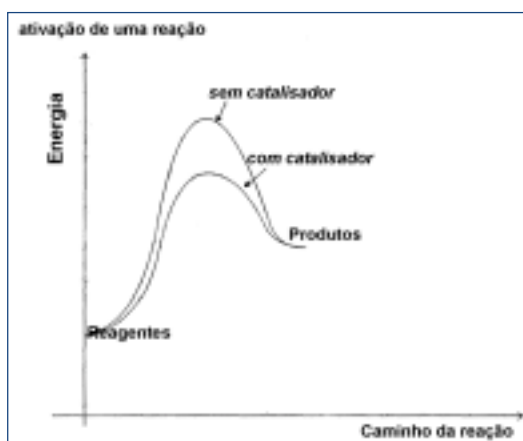


Figura 3: Representação gráfica do efeito do catalisador sobre a energia de ativação do sistema.

Outros catalisadores agem oferecendo uma superfície que facilita a orientação favorável para a ocorrência de colisões efetivas entre os reagentes.

As enzimas são exemplos de catalisadores biológicos extremamente eficientes em muitas reações que ocorrem nos organismos vivos. Sem enzimas, essas reações ocorreriam muito lentamente, comprometendo a própria vida.

Um dos perigos de uma febre extremamente alta é a possibilidade de algumas enzimas serem desativadas em função da temperatura, pois são muito sensíveis à mudanças de temperatura.

Atividade 7 – Pesquisa

O modelo chave-fechadura foi proposto para explicar o mecanismo de ação catalítica das enzimas. Como agem as enzimas de acordo com esse modelo?

Unidade 3

Calculando “velocidades químicas”

Organizadores

Maria Eunice
Ribeiro Marcondes

Marcelo Giordan

Elaboradores

Paulo César
Pinheiro

Velocidades médias de consumo e de formação nas reações

À medida em que uma reação química se processa, os reagentes são consumidos e os produtos são formados: *Reagentes* \Rightarrow *Produtos*.

A velocidade média de consumo dos reagentes ou de formação dos produtos pode ser determinada pela razão estabelecida entre a variação de suas quantidades consumidas e formadas, respectivamente, e o intervalo de tempo em que isso ocorreu.

Se a concentração de um produto aumenta, por exemplo, de 0 para 0,05 mol/L em 10 minutos, a velocidade média pode ser calculada:

$$\begin{aligned} \text{Velocidade média} &= \frac{\text{quantidade final} - \text{quantidade inicial}}{\text{intervalo de tempo}} \quad (5) \\ &= \frac{0,05 - 0 \text{ (mol/L)}}{10 \text{ (min)}} \\ &= 5 \times 10^{-3} \text{ mol/L.min} \end{aligned}$$

Enquanto a concentração dos reagentes diminui com o tempo, a concentração dos produtos aumenta. Por essa razão, quando calculamos a velocidade média de consumo de um reagente é comum multiplicarmos o resultado por -1 , de modo a atribuir um valor positivo para a velocidade (nesse caso, a quantidade final do reagente é menor do que a sua quantidade inicial).

Atividade 8 – Analisando dados de velocidade

Com base nos dados fornecidos na Tabela 2, responda às questões formuladas para a reação:

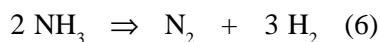


TABELA 2

Concentração de NH_3 /mol.L ⁻¹	8	4	2	1
Tempo/h	0	1	2	3

1) Qual é a velocidade média de consumo de NH_3 nos intervalos de tempo compreendidos entre 0 e 1h, 1h e 2h e 2h e 3h?

- 2) A velocidade média é igual nestes três intervalos de tempo? Explique.
- 3) Qual é a velocidade média de formação de N_2 no intervalo de tempo compreendido entre 0 e 1h?
- 4) Por que as velocidades médias de formação de N_2 e de consumo de NH_3 , no intervalo de tempo entre 0 e 1h, são diferentes?

Velocidade média das reações

Na reação de decomposição da amônia (equação 6), se 2 mols de NH_3 sofrem decomposição, são produzidos 1 mol de N_2 e 3 mols de H_2 . Se calcularmos a velocidade média de formação de H_2 , ela será três vezes maior do que a velocidade média de formação de N_2 e 1,5 vez maior que a velocidade média de consumo de NH_3 , para o mesmo intervalo de tempo. Qual será, então, a velocidade dessa reação?

O cálculo da velocidade média de uma reação deve considerar os coeficientes estequiométricos da equação balanceada da reação. Para a reação acima teremos:

$$\text{Velocidade média da reação} = \frac{v N_2}{1} = \frac{v H_2}{3} = \frac{-v NH_3}{2}$$

$$\text{Para uma reação genérica do tipo } a A + b B \Rightarrow c C + d D \quad (7)$$

$$\text{Velocidade média da reação} = \frac{-v A}{a} = \frac{-v B}{b} = \frac{v C}{c} = \frac{v D}{d} \quad (8)$$

Atividade 9 – Calculando a velocidade média da reação

Determine a velocidade média da reação de decomposição da amônia (equação 6) no intervalo de tempo de 0 a 3 horas, com base nos valores fornecidos na tabela da Atividade 8.

Expressão gráfica da variação da velocidade das reações com o tempo

No início de uma reação, a quantidade de reagentes é máxima e não existem produtos. Na medida em que a reação se desenvolve, a quantidade dos produtos aumenta e a quantidade dos reagentes diminui. A quantidade de produtos atinge o valor máximo ao final da reação.

A variação nas quantidades de reagentes e produtos no decorrer de uma reação pode ser expressa graficamente. Veja como:

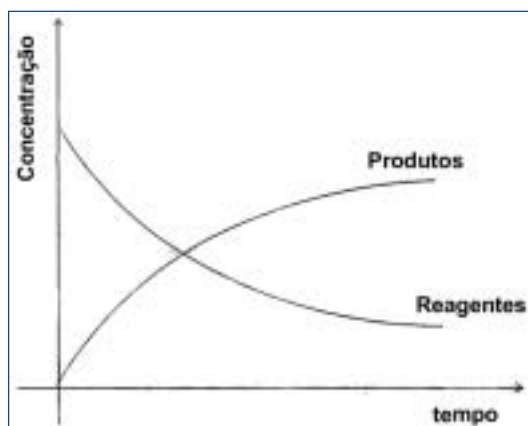


Figura 4: Variação da concentração de produtos e reagentes (em mol/L) no decorrer de uma reação química.

Na maioria das reações, a velocidade é máxima no início da reação e se torna progressivamente menor com o tempo. A variação da velocidade de uma reação em função do tempo adquire um aspecto semelhante ao gráfico mostrado a seguir:

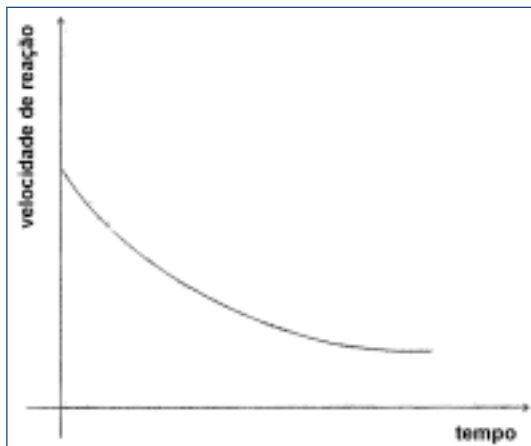


Figura 5: Variação da velocidade de uma reação em função do tempo.

Atividade 10 – Construindo um gráfico de concentração em função do tempo

Construa um gráfico que mostre a variação nas concentrações de NH_3 , N_2 e H_2 em função do tempo, conforme os dados fornecidos.

Tempo/h	0	1	2	3
$\text{NH}_3/\text{mol.L}^{-1}$	8	4	2	1
$\text{N}_2/\text{mol.L}^{-1}$	0			
$\text{H}_2/\text{mol.L}^{-1}$	0			

Bom mesmo seria se os CDs durassem uma eternidade

Todos os materiais existentes estão sujeitos a transformações. Nem mesmo o diamante, o ouro e o aço inox, que são bastante duráveis, fogem a essas regras.

As reações químicas, como visto até agora, contribuem para a alteração dos materiais e podem ocorrer mais lenta ou rapidamente.

Diversos fatores contribuem para acelerar ou retardar as reações: a colisão entre os reagentes, a energia de ativação, a orientação das moléculas no instante da colisão, a temperatura, a concentração dos reagentes e a presença de catalisadores.

No caso dos CDs com camada refletora de alumínio, bom mesmo seria se a reação de corrosão do alumínio não ocorresse ou fosse ainda mais retardada.

Algumas reações químicas, no entanto, apresentam a característica de serem reversíveis, ou seja, da mesma forma que os reagentes formam os produtos, os produtos podem reagir, regenerando os reagentes (sentido inverso).

Infelizmente, esse não é o caso da corrosão do alumínio da camada refletora dos CDs. Bom mesmo seria se essa reação fosse reversível, não é verdade?

Atividade 11 – Para pensar e discutir

1) Analisando os gráficos (a) e (b), da Atividade 6, seria possível prever um caminho contrário para a reação, ou seja, *Produtos* \Rightarrow *Reagentes*? Como isso poderia ocorrer?

2) Você saberia exemplificar algum fenômeno reversível presente em seu cotidiano?

3) Você conhece alguma reação química que seja reversível?

Todos os materiais estão sujeitos a transformações. As reações químicas contribuem para a alteração dos materiais e podem ocorrer mais lenta ou rapidamente.

Algumas reações químicas são reversíveis, ou seja, da mesma forma que os reagentes formam os produtos, estes podem reagir regenerando os reagentes.

Unidade 4

Processos reversíveis

Organizadores

Maria Eunice
Ribeiro Marcondes

Marcelo Giordan

Elaboradores

Ana Luiza Petillo
Nery

Equilíbrio Químico

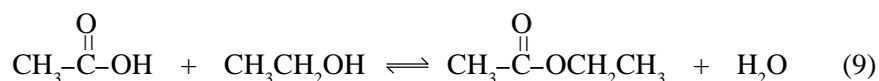
A pesquisa na internet

Mais tranqüila em relação ao problema da durabilidade do CD, e aproveitando que estava conectada à internet, nossa personagem decidiu obter algumas informações sobre um projeto que deveria desenvolver na disciplina de Química. Como ela gosta muito de perfumes, sua professora sugeriu uma pesquisa sobre a obtenção de ésteres. Na verdade, os perfumes são misturas complexas e algumas fragrâncias artificiais usadas na preparação de perfumes são substâncias conhecidas como ésteres. O projeto deveria abordar a obtenção de um éster simples, por meio de uma reação entre um ácido carboxílico e um álcool de uso cotidiano. Além da obtenção do éster, ela deveria se concentrar na explicação para o fato das reações de esterificação (que formam ésteres) não se completarem.

Após digitar algumas palavras-chave em páginas de busca da *internet* e ler atentamente alguns textos, elaborou um pequeno resumo, contendo as seguintes informações:

Ácidos carboxílicos possuem um grupo funcional carboxila: uma combinação de um grupo carbonila (carbono ligado ao oxigênio através de uma dupla ligação) e um grupo hidroxila (-OH). O grupo carboxila é frequentemente representado por $-CO_2H$. Ésteres compõem uma classe de substâncias orgânicas, que são utilizadas como flavorizantes¹ em balas e doces, como essência de perfumes e na fabricação de sabão.

Quando aquecidos com um álcool (compostos orgânicos contendo o grupo funcional -OH) em presença de um ácido mineral (HCl ou H_2SO_4), que atua como catalisador, os ácidos carboxílicos são convertidos em ésteres.



A partir da mistura de 1 mol de reagentes, obtém-se uma mistura contendo 0,67 mol de cada um dos produtos e 0,33 mol de cada um dos reagentes.

¹ Flavor, -em inglês, -significa sabor-, aroma.

Atividade 12

Observe que no resumo a reação entre ácido acético (presente no vinagre) e o etanol (presente no álcool comercial) para formar acetato de etila não tem 100% de rendimento. Qual é o rendimento dessa reação?

Investigando reações que não se completam

Diferentemente da oxidação da camada de alumínio do CD, neste caso da obtenção do éster, nossa personagem está diante de um problema no qual é desejável não apenas apressar a reação, mas também completá-la até 100%. Infelizmente, as reações de esterificação não se completam em 100% e este é um problema de grande relevância industrial. A razão da incompletude da reação é que, simultaneamente à formação do éster, ocorre uma reação concorrente, na qual o acetato de etila e a água formam o ácido acético e o etanol. Essa reação é chamada de hidrólise.

Analisando a equação química acima, percebemos que a reação de esterificação é uma reação reversível, ou seja, sua reação concorrente, a hidrólise, ocorre no sentido inverso ao da formação do éster.

Do ponto de vista das velocidades das reações, podemos dizer que, iniciada a reação, logo surgem os primeiros produtos que, por sua vez, têm a propriedade de reagir entre si e regenerar as substâncias iniciais. Ambos os processos, esterificação e hidrólise, ocorrem inicialmente com velocidades diferentes. No início, a reação de esterificação é mais rápida e vai diminuindo de ritmo à medida que as concentrações de produtos aumentam.

O que poderíamos dizer com relação à velocidade da hidrólise?

À medida que a reação se processa, ao contrário do que ocorre com a reação de esterificação, a velocidade da reação de hidrólise vai aumentando.

Quando a velocidade de ambas as transformações tornam-se iguais, as concentrações de todas as substâncias do sistema deixam de variar com tempo. Dizemos que nessa situação o sistema atinge um estado de equilíbrio.

A Figura 6 mostra como variam as concentrações de ácido acético e acetato de etila no decorrer da reação, a 25 °C, partindo-se de 1 mol dos reagentes.

Atividade 13

– O que se pode dizer com relação às variações das concentrações de reagentes e produtos no decorrer da reação?

– A partir de que instante o sistema atinge o equilíbrio? Justifique.

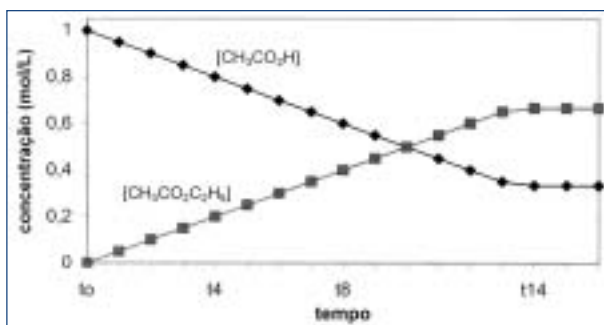


Figura 6: Variação das concentrações (em mol/L) de ácido acético e de acetato de etila em função do tempo para a reação de esterificação do ácido acético.

Reações reversíveis ocorrem em ambos os sentidos: reagentes formam produtos e os produtos da reação também reagem entre si formando reagentes. Por isso não se completam, mas alcançam um limite, a partir do qual, não é mais possível a conversão de reagentes em produtos.

O sistema atinge o estado de equilíbrio quando a velocidade de ambas as transformações tornam-se iguais. A partir desse instante as concentrações de todas as substâncias do sistema deixam de variar com tempo.

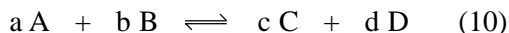
Embora a variação da concentração das espécies presentes seja nula, em nível molecular as transformações prosseguem, e por isso dizemos que o equilíbrio é **dinâmico**.

Podemos observar que à medida que a reação prossegue, a concentração de ácido acético diminui e a de acetato de etila aumenta até um momento, representado no gráfico por t_{14} , a partir do qual não mais ocorrem variações nas concentrações de reagentes e produtos. Podemos, afirmar que, a partir de t_{14} o sistema atingiu o estado de equilíbrio.

Mas, como o estado de equilíbrio pode ser descrito quantitativamente? Como podemos expressar um valor para descrever as concentrações constantes de produtos e reagentes, após atingido o equilíbrio químico?

Expressão Matemática do Estado de Equilíbrio

Para a reação química reversível hipotética genérica:



a expressão matemática que descreve a constante de equilíbrio (K) é representada pela razão entre o produto das concentrações dos produtos e o produto das concentrações dos reagentes. Cada concentração é elevada a uma potência igual ao seu coeficiente na equação balanceada.

$$K = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \quad (11)$$

É comum utilizar o sub-índice “c” junto à constante de equilíbrio (K_c) para indicar que a mesma é expressa em função das concentrações, em mol/L, dos reagentes e produtos. O valor numérico da constante de equilíbrio, K_c , é um número adimensional.

Atividade 14

Como podemos representar a expressão da constante de equilíbrio, K , para a reação de esterificação do ácido acético? Com os dados da pesquisa da nossa personagem é possível determinar seu valor à 25 °C?

É sempre possível estabelecer uma relação matemática, semelhante à equação 11, para qualquer estágio da reação, independente da mesma se encontrar ou não no estado de equilíbrio. Se o sistema não se encontrar no estado de equilíbrio, esta relação é denominada *expressão da Lei de Ação das Massas* ou *quociente de reação*, Q .

Vamos pensar

É possível saber qual será o sentido de uma reação a partir da determinação do valor de Q em comparação com o valor de K ? O que ocorre na reação, por exemplo, se Q for maior do que K ?

Atividade 15

1. Analise a Figura 7 e discuta como varia a relação entre as concentrações de reagentes e produtos no decorrer do tempo.

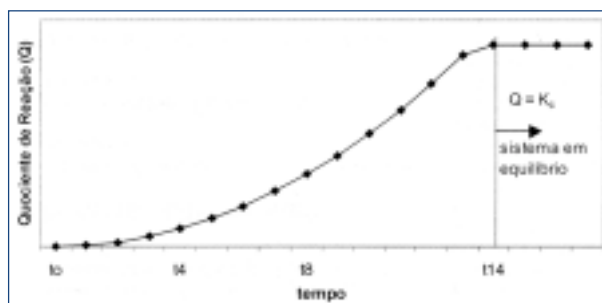


Figura 7: Variação da expressão da lei de ação das massas em função do tempo para reação de esterificação do ácido acético.

2. Quando $t < t_{14}$, a razão entre o produto das concentrações dos produtos e o produto das concentrações dos reagentes é denominada *expressão da Lei de Ação das Massas* ou *quociente de reação*, Q . Por que não podemos utilizar a notação K ?

3. Se a 20 °C são colocados para reagir 1 mol de ácido acético, 0,18 mol de etanol, para cada litro de mistura, no equilíbrio encontra-se 0,17 mol/L de acetato de etila.

a. Calcule as concentrações, em mol/L, de ácido acético, etanol e água no equilíbrio.

b. Calcule o valor de K da transformação.

4. Se, nas mesmas condições do exercício anterior, 1,0 mol de ácido acético é colocado para reagir com 0,5 mol de etanol, forma-se, após algum tempo, 0,214 mol/L de acetato de etila. Pode-se afirmar que a situação de equilíbrio foi alcançada? Justifique (Observação: utilize o valor de K determinado na questão anterior).

O catalisador influencia o valor da constante de equilíbrio?

O resumo da personagem ainda mencionava a presença de um catalisador, um ácido mineral. Qual o papel do catalisador no equilíbrio?

A reação de esterificação é muito lenta e só atinge o equilíbrio após vários dias. Todavia, a presença de uma pequena quantidade de HCl, permite que o equilíbrio seja atingido em poucas horas. O ácido atua como catalisador dessa reação, acelerando-a, mas não altera o valor da constante de equilíbrio, K . Isso significa que o estado de equilíbrio independe da presença do catalisador, muito embora esse estado seja atingido mais rapidamente em sua presença.

Atividade 16

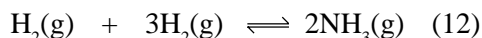
As figuras 6 e 7 se referem à reação de esterificação do ácido acético na presença do catalisador. Considere realizar essa reação na ausência de HCl e comente sobre possíveis alterações dessas figuras.

O equilíbrio químico e a produção industrial

Do ponto de vista industrial, a reversibilidade do processo, é uma desvantagem na produção, pois muitas reações de grande importância econômica não levam à completa transformação de reagentes em produtos.

Vamos analisar o processo de síntese da amônia (NH_3), matéria-prima para muitas outras substâncias, entre elas, o nitrato de amônio, presente na composição de adubos e explosivos.

Nos séculos XVIII e XIX a amônia era obtida a partir da reação entre N_2 e H_2 , em condições de pressão e temperatura ambientes, cujo rendimento era muito baixo devido à reversibilidade da reação:



A otimização dos rendimentos do processo rendeu a Fritz Harber o prêmio Nobel de Química em 1918. Graças a Harber e a Carl Bosch, este último responsável pela adaptação do processo para a escala industrial, a Alemanha conseguiu resistir ao cerco dos Aliados durante a I Guerra Mundial, pois, independentemente das estratégias utilizadas, não era possível impedir que as pessoas deixassem de utilizar o seu conhecimento técnico-científico. A Ale-

Catalisadores permitem que o equilíbrio seja atingido em um intervalo de tempo mais curto, sem, contudo alterar a posição do equilíbrio.

manha sitiada não podia trazer do exterior o salitre (NaNO_3), fonte natural de nitrato para fertilizantes e explosivos; no entanto, os aliados jamais conseguiriam cortar o abastecimento de ar (responsável pelo fornecimento de N_2) e água (obtenção de H_2), reagentes do processo (Adaptado: VANIN, J. A. *Alquimistas e Químicos*. Moderna: São Paulo, 1994).

Atividade 17

Analisemos as concentrações de NH_3 , H_2 e N_2 no decorrer do processo de síntese de amônia, a $350\text{ }^\circ\text{C}$ em um recipiente de 1 L:

tempo	$[\text{N}_2]$	$[\text{H}_2]$	$[\text{NH}_3]$
t_0	1	1	0
t_1	0,874	0,622	0,252
t_2	0,814	0,442	0,372
t_3	0,784	0,358	0,428
t_4	0,781	0,343	0,438
t_5	0,781	0,343	0,438

1. Construa um gráfico mostrando a variação das concentrações das substâncias do sistema em função do tempo.

2. Podemos dizer que a reação atingiu o estado de equilíbrio?

3. Qual a expressão do quociente da reação (Q) de síntese da amônia?

4. Determine os valores de Q para esta reação nos tempos t_0 a t_5 , e trace o gráfico Q em função do tempo.

5. Determine o valor de K para este equilíbrio a $350\text{ }^\circ\text{C}$.

Expressão da Constante de Equilíbrio em função das pressões parciais dos gases

A constante de equilíbrio de uma reação entre gases pode ser expressa em função das pressões parciais dos gases, sendo representada por K_p . Nesse caso, a expressão da constante K_p para a equação genérica 10 é:

$$K_p = \frac{[p_C]^c [p_D]^d}{[p_A]^a [p_B]^b} \quad (13)$$

É possível correlacionar K_p e K_c :

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n} \quad (14)$$

onde Δn = variação da quantidade de matéria, em mol, na reação.

Atividade 18

1. É possível demonstrar a expressão matemática que relaciona K_p e K_c (equação 14)? Dica: utilize a equação geral dos gases ideais:

$$PV = nRT \quad (15)$$

2. Determine K_p para a reação de síntese da amônia a $350\text{ }^\circ\text{C}$.

Unidade 5

Fatores que alteram o estado de equilíbrio

Organizadores

Maria Eunice
Ribeiro Marcondes

Marcelo Giordan

Elaboradores

Ana Luiza Petillo
Nery

Atividade 19 – Como perturbações no sistema podem alterar o estado de equilíbrio

O processo denominado Harber-Bosch, utilizado até hoje para a produção de amônia, mostra como o controle da temperatura e pressão, aliado ao uso de catalisadores adequados, pode otimizar o rendimento de reações reversíveis.

A Figura 8 mostra a porcentagem de amônia produzida em função da temperatura e pressão.

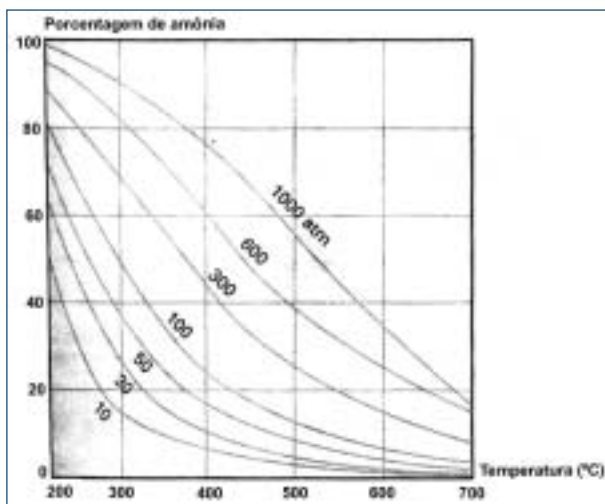


Figura 8: Curvas de variação do percentual de amônia em função da temperatura e pressão.

fonte: SILVA, E.R.; NÓBREGA, O. S.; SILVA, R.H. *Química: transformações e aplicações*, p. 227, Ática: São Paulo, 2001.

1. Indique quais as condições de temperatura e pressão mais adequadas para a síntese da NH_3 . Nessas condições, qual o rendimento da reação?

2. Do ponto de vista de viabilidade econômica, NH_3 é produzida a $500\text{ }^\circ\text{C}$ e 350 atm . Qual o rendimento aproximado da reação nessas condições?

O processo Harber-Bosch e a otimização de processos

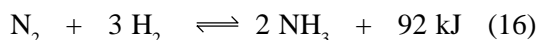
Analisando a Figura 8, podemos constatar que as melhores condições experimentais para obtenção de amônia incluem baixa temperatura e alta pressão. No entanto, o abaixamento da temperatura provoca uma redução na velocidade das reações, podendo, inclusive, inviabilizar o processo. Para solucionar a questão, no processo Harber-Bosch a mistura dos gases N_2 e H_2 atravessa uma camada de catalisadores constituídos de óxidos de ferro.

Por outro lado, observa-se, como já dito, que o aumento da pressão favorece o aumento do rendimento de amônia obtido. Mas, por que isso acontece? Como explicar o fenômeno?

Em uma reação envolvendo gases, a variação da pressão como resultado da alteração do volume do recipiente provoca modificações nas concentrações dos componentes do sistema. Se a variação de número de mol do sistema ($\Delta n = \text{mol de produtos} - \text{mol de reagentes}$) for igual a zero, a variação da pressão não deve provocar qualquer alteração sobre o estado de equilíbrio, pois as concentrações de reagentes e produtos variam na mesma proporção e o quociente se mantém constante.

Analisando os coeficientes estequiométricos da reação percebemos que para cada 2 mol de moléculas de amônia formados são consumidos 1 mol de nitrogênio e 3 mol de hidrogênio, portanto a reação de formação de amônia ocorre com uma redução no número total de moléculas.

Em reações nas quais as quantidades de moléculas formadas nos processos direto e inverso são diferentes, a redução do volume do recipiente leva ao aumento da pressão sobre o sistema. A redução de volume deverá favorecer o sentido da reação que se processar, levando a um menor número de moléculas, isto porque, ocupa menor volume, o gás que apresenta menor número de moléculas.



Também vimos que a redução da temperatura favorece a produção de NH_3 . Mas, como explicar o fato da redução da temperatura aumentar o rendimento de NH_3 ?

Na verdade, o aumento da temperatura em um sistema reversível ocasiona o aumento da velocidade de ambas as reações, direta e inversa. Contudo, esse aumento ocorre em proporções diferentes, o que pode originar um outro estado de equilíbrio. Como consequência, o valor da constante de equilíbrio, K , está associado a um determinado valor de temperatura.

A formação de NH_3 é uma reação exotérmica (libera calor) e, sua decomposição, endotérmica (absorve calor). A transferência de calor para a reação deverá favorecer o processo que ocorra com absorção de calor, ou seja, a decomposição de amônia. De forma análoga, o abaixamento da temperatura faz com que a reação direta (síntese de NH_3) seja favorecida, liberando uma maior quantidade de energia para compensar a “remoção de calor” do sistema.

De uma forma geral, o aumento da temperatura favorece reações endotérmicas e a redução, reações exotérmicas.

A exemplo da síntese da NH_3 , a otimização de um processo reversível pode ser obtida através da variação das condições de pressão e temperatura. Ao avaliar dados sobre alterações de situações de equilíbrio em diversos sistemas reversíveis, Henri Le Chatelier, propôs uma regra geral que ficou conhecida como Princípio de Le Chatelier:

Se as variáveis de um sistema em equilíbrio (temperatura, pressão, quantidade de matéria) são alteradas por algum fator externo, o sistema atingirá um novo estado de equilíbrio, de modo a minimizar os efeitos da alteração.

Além das variações de pressão e temperatura, um sistema em equilíbrio também responderá a variações nas quantidades de matéria das espécies envolvidas. Para entender como isso ocorre, analisemos o comportamento químico de algumas espécies, entre eles, ácidos, bases e sais, em água.

O aumento da pressão em decorrência da redução de volume deverá favorecer o sentido da reação que se processa levando a um menor número de moléculas; isto porque ocupa menor volume o gás que apresenta menor número de moléculas.

O aumento da temperatura favorece reações endotérmicas ($\Delta H > 0$) e a redução, reações exotérmicas ($\Delta H < 0$).

Princípio de Le Chatelier: Se as variáveis de um sistema em equilíbrio (temperatura, pressão, quantidade de matéria) são alteradas por algum fator externo, o sistema atingirá um novo estado de equilíbrio de modo a minimizar os efeitos da alteração.

Unidade 6

Equilíbrio iônico da água e a determinação do pH das soluções

Organizadores

Maria Eunice
Ribeiro Marcondes

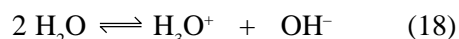
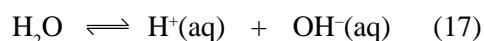
Marcelo Giordan

Elaboradores

Ana Luiza Petillo
Nery

A ionização da água como exemplo de uma reação reversível

Vamos considerar que seja possível purificar completamente a água que bebemos. Nesse caso, existiriam somente moléculas de H_2O , certo? Na verdade, não é bem assim. Conforme comentamos no Módulo 2, embora em pequena extensão, as moléculas de água se ionizam (ou se auto-ionizam) produzindo íons H^+ e OH^- . A ionização da água é um exemplo de reação reversível presente em nosso cotidiano, cuja equação pode ser representada de duas formas:



A ionização da água é um processo dinâmico e funciona como um vai-e-vem constante entre a ionização e a formação de moléculas de H_2O . Dizemos que a água encontra-se em equilíbrio químico. Neste equilíbrio, a concentração de moléculas de água é muito superior à de íons H^+ e OH^- .

A 25 °C, o valor desta constante é $1,8 \times 10^{-16}$ e pode ser expresso através da equação matemática:

$$K = \frac{[H^+][OH^-]}{[H_2O]} \quad (19)$$

Considerando a densidade da água a 25 °C igual a 1 g/mL, temos:

$$1L H_2O = 1000 g H_2O (M_{H_2O} = 18 g/mol) \cong 55,5 mol/L$$

	H_2O	H^+	OH^-
início	55,5	0	0
equilíbrio	$55,5 - x$	x	x

A concentração de água praticamente não se altera, pois sua constante de ionização é muito baixa.

Assim, a expressão pode ser reescrita como

$$K \cdot [H_2O] = [H^+] \cdot [OH^-],$$

cujos produtos

$$K \cdot [H_2O] (1,8 \times 10^{-16} \times 55,5) = 1 \times 10^{-14}$$

é denominado produto iônico da água, sendo representado como K_w (o índice “w” vem do inglês *water*).

$$K_w = [H^+].[OH^-] \quad (20)$$

Vamos pensar

Qual é a concentração de íons H^+ e OH^- no equilíbrio de dissociação da água?

Atividade 20 – Como determinar o pH

O pH é uma medida de acidez. Para determinar o quanto um determinado meio é ácido é comum medir o seu pH em uma escala que varia de 0 a 14. Indicadores ácido-base, como o papel de tornassol azul e vermelho ou extratos de vegetais, oferecem indícios sobre a acidez ou basicidade do meio.

Por definição, o pH é igual ao logaritmo da concentração de íons H^+ (em mol/L) multiplicada por -1 :

$$pH = -\log [H^+] \quad (21)$$

De forma análoga, o pOH é determinado a partir da expressão matemática semelhante:

$$pOH = -\log [OH^-] \quad (22)$$

Analise as seguintes situações e responda:

1. Qual é o valor de pH da água pura a 25 °C? O que deve ocorrer ao pH se adicionarmos um ácido à água? E se adicionarmos uma base?

2. A auto-ionização da água é um processo endotérmico. Como poderíamos justificar o fato do pH da água pura a 60 °C ser igual a 6,5? Essa água é mais ácida?

Atividade 21 – Variações de pH

Na tabela a seguir, estão representadas diferentes situações nas quais ácidos e bases foram adicionados à água pura. Preencha as suas lacunas dessa tabela.

TABELA 2: concentrações de íons H^+ e OH^- (em mol/L) no equilíbrio da água com a adição de ácidos e bases e respectivos valores de pH.

$[H^+]$	$[OH^-]$	pH	meio
1			
	10^{-12}		
10^{-2}			
	10^{-10}		
		4	
10^{-5}			
	10^{-8}		
		7	neutro
10^{-8}			
10^{-9}			
10^{-10}			
	10^{-3}		
	10^{-2}		
10^{-13}	10^{-1}	13	
	1		

Vamos pensar

Por que a escala de pH vai de 0 a 14?

Considerando a constante de ionização do ácido clorídrico muito alta ($\sim 10^7$), ao se adicionar 0,01 mol deste ácido a um volume de água suficiente para se obter 1 L de solução, quais as concentrações das espécies presentes após o sistema atingir o equilíbrio? Qual o pH da solução?

O pH e o equilíbrio químico da água

Quando o pH é igual a 7, dizemos que o meio é neutro. Se o valor de pH for menor do que 7, o meio é considerado ácido e, se for maior, básico.

O equilíbrio químico da água e a escala de pH estão intimamente relacionados. A adição de substâncias ácidas ou básicas à água afeta o equilíbrio de ionização da água e, conseqüentemente, o pH do meio. Se adicionarmos um ácido forte, como o HCl, à água, o estado de equilíbrio da auto-ionização da água será alterado.

Segundo o Princípio de Le Chatelier, o sistema responde no sentido de atenuar o efeito externo, consumindo o excesso de H^+ , até que o produto $[H^+][OH^-]$ seja novamente 1×10^{-14} . A reação se processa no sentido de formação de H_2O .

Adicionando-se 0,01 mol de ácido clorídrico em água suficiente para completar 1 L de solução, temos $[H^+] = 0,01 \text{ mol/L}$. Como 1×10^{-7} é desprezível quando comparado a 0,01, podemos considerar $[H^+] = 0,01 \text{ mol/L}$ em solução. Como $K_w = 1 \times 10^{-14}$, logo:

$$K_w = 0,01 [OH^-]$$

Substituindo os valores na equação, temos $[OH^-] = 1 \times 10^{-12} \text{ mol/L}$.

De forma semelhante, se uma base for adicionada à água, os íons OH^- em excesso irão consumir parte dos íons H^+ de equilíbrio, diminuindo a sua concentração para abaixo do valor da concentração de equilíbrio da água pura.

Acidez estomacal e ação dos anti-ácidos

Logo que o alimento chega ao estômago, há liberação do suco gástrico pela glândula da mucosa estomacal. A acidez desse suco (pH $\sim 1-1,5$) se deve ao ácido clorídrico e é indispensável para que a enzima pepsina (catalisador biológico) acelere a digestão das proteínas dos alimentos. Como as paredes do estômago contêm também proteínas, é razoável indagar por que não são digeridas. Na realidade, isso acontece, às vezes, e forma-se um orifício, uma úlcera gástrica. Na maioria das vezes, porém, a parede do estômago resiste ao ataque dos íons H^+ graças à camada protetora de células produtoras do muco, as quais impedem que os íons H^+ e Cl^- se difundam para o plasma sanguíneo, cujo pH é 7,4.

Quando se come muito, ou quando o estômago está irritado por alimentos muito condimentados, há excesso de produção de ácido e o pH diminui até um ponto em que se sente azia. Esta sensação é, muitas vezes, sintoma de acidez em excesso, e pode ser combatida pela presença de um anti-ácido, como, por exemplo, o leite de magnésia (hidróxido de magnésio).

Atividade 22 – Pesquisa

Indique alguns anti-ácidos presentes no comércio e quais são as suas composições químicas. Discuta com seus colegas como eles atuam.

O pH da água pura, a 25 °C, é igual a 7. Se alterarmos a temperatura, esse valor será diferente, devido à variação na constante K_w .

Força dos Ácidos e Bases

A grande maioria dos ácidos presentes em nosso dia-a-dia são orgânicos, como o ácido acético, presente no vinagre; o ácido láctico, no leite; o ácido acetilssalicílico, princípio ativo da aspirina. Estes ácidos, quando adicionados à água, elevam a acidez do meio (e em menor extensão, quando comparados ao ácido presente em nosso suco gástrico). São os chamados ácidos fracos.

A força dos ácidos está relacionada à sua capacidade de liberar íons H^+ para o meio. De forma semelhante ao que vimos para os ácidos, a força das bases pode ser atribuída à tendência à liberação de íons OH^- em solução.

Atividade 23

A tabela 3 relaciona valores de pH de alguns ácidos em diferentes concentrações.

TABELA 3 – Valores de pH para soluções aquosas ácidas

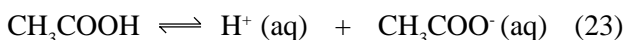
Solução aquosa de	pH
HCl 0,1 mol/L	1
HCl 0,01 mol/L	2
$HClO_4$ 0,1 mol/L	1
$HClO_4$ 0,05 mol/L	1,3
CH_3COOH 0,1 mol/L	2,9
CH_3COOH 0,01 mol/L	3,4
HCN 0,1 mol/L	5,1
HCN 0,05 mol/L	5,2

Por que razão a solução aquosa de ácido cianídrico a 0,1 mol/L, tem pH igual a 5,1 enquanto a de ácido acético a 0,1 mol/L, tem pH igual a 2,9?

Determinando o pH de uma solução de ácido acético

Para compreender o que ocorre quando um ácido fraco é adicionado à água, vamos tomar como exemplo o acético, cuja constante de ionização² é $K_a = 1,8 \times 10^{-5}$.

O ácido acético se ioniza em água segundo a equação:



$$K_a = \frac{[H^+][CH_3COO^-]}{[CH_3CO_2H]} \quad (24)$$

Considerando uma solução 0,01 mol/L de ácido acético, as concentrações das espécies envolvidas no equilíbrio podem ser determinadas da seguinte forma:

	CH_3CO_2H	H^+	CH_3COO^-
antes da ionização	0,01	0	0
no equilíbrio	0,01 - x	x	x

² No caso da constante de equilíbrio para o processo de ionização de ácidos é comum utilizar o subíndice "a": K_a .

Para simplificar os cálculos, vamos considerar que o valor de x é muito pequeno comparado à concentração do ácido. Daí que:

$$[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}] = (0,01 - x) \text{ mol/L} \cong 0,01 \text{ mol/L}, [\text{CH}_3\text{COO}^-] = [\text{H}^+] = x.$$

Substituindo os dados na fórmula temos:

$$1,8 \cdot 10^{-5} = \frac{[x][x]}{0,01}$$

$$x^2 = 1,8 \times 10^{-7}$$

$$x = 4,2 \times 10^{-4}$$

$$\text{pH} = 3,4$$

Atividade 24

Compare os valores de pH de ambas as soluções que têm a mesma concentração de ácidos clorídrico e acético. Se adaptássemos um equipamento para medir a condutibilidade em ambas as soluções, o que iríamos observar?

Força dos ácidos e condutibilidade elétrica

Comparando os valores fornecidos para as constantes de equilíbrio de ambos os ácidos, podemos notar que, no caso da ionização do ácido acético, apenas 4,2% das moléculas sofreram ionização. A solução contém, portanto, íons H^+ , CH_3COO^- e 95,8 % de moléculas de ácido não ionizadas ($\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$). Em contraste, a ionização do ácido clorídrico ocorre em maior extensão e o sistema deve apresentar, predominantemente, íons H^+ e Cl^- .

A intensidade da lâmpada deve ser proporcional à quantidade de íons livres em solução, indicando que o processo de ionização do ácido acético deve produzir uma menor quantidade de íons.

Atividade 25

A constante de ionização da amônia é baixa ($K=1,8 \times 10^{-5}$ a 25°C), indicando que essa solução contém NH_3 , H_2O e uma baixa concentração de íons NH_4^+ e OH^- . Determine o pH de uma solução 0,05 mol/L de NH_3 .

O equilíbrio químico da aspirina e a sua absorção no organismo humano

Quando ingerimos uma substância qualquer, alimento ou remédio, a sua absorção no organismo pode se dar através das paredes do estômago ou do intestino. O pH no intestino é 8,0 e no estômago 1,0-1,5, aproximadamente. Um dos fatores que determinam onde ocorrerá a absorção é a existência ou não de carga iônica na molécula da substância. Em geral, uma molécula é melhor absorvida quando não apresenta carga, já que nessa condição ela se dissolve na parte apolar das membranas celulares.

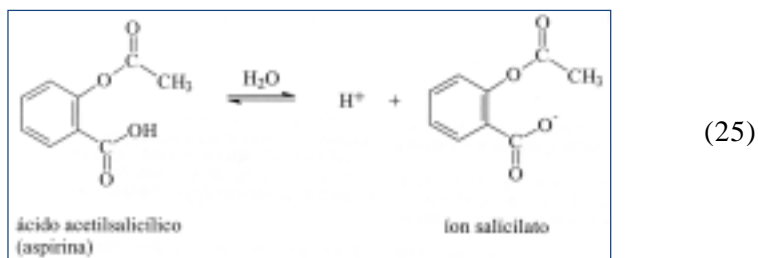
Vejamos o que acontece quando a aspirina (um ácido fraco, cuja constante de ionização, K_a , é igual a $3,27 \times 10^{-4}$), entra em contato com nosso suco gástrico.

Devido ao princípio de Le Chatelier, os íons H^+ presentes no suco gástrico, diminuem a intensidade da ionização da aspirina. Os íons salicilato de equilíbrio reagem com os íons H^+ , favorecendo a formação do ácido acetilsalicílico. Por isso, a aspirina permanece, em grande parte, na forma não ionizada.

Nessa forma, as moléculas de aspirina são mais facilmente absorvidas pelas membranas estomacais.

A magnitude da constante de equilíbrio se relaciona com a extensão da transformação. Assim, se o valor de K é alto, prevalecem os produtos da reação. No entanto, se K é pequeno, a formação de reagentes é favorecida. Isso explica, entre outros processos, a força dos ácidos, bases e a solubilidade de sais.

No intestino ocorre o inverso devido à presença de íons OH^- , o que favorece a ionização do ácido acetilsalicílico. Mas, como a absorção da aspirina ocorre preferencialmente em sua forma neutra, o estômago é o local mais conveniente para a sua absorção.



Química: quando o próprio sangue pode matar

Se você está vivo, agradeça ao pH do seu sangue. Isso mesmo! O pH do sangue deve ficar entre 7,35 e 7,45. Uma alteração de apenas 0,4 unidade pode ser fatal! Assim, os médicos devem ter na manga uma solução rápida que corrija possíveis variações de pH. E aí, mais uma vez, a química entra em campo.

No sangue ocorre o seguinte equilíbrio químico:



Quando alguém, numa crise de ansiedade ou de histeria, respira de modo ofegante, os pulmões perdem muito CO_2 . Isso pode fazer com que o pH suba a aproximadamente 7,7 em poucos minutos (caracterizando a alcalose). Nesses casos, os médicos podem até dar um calmante para que a respiração volte ao normal. Mas quando nem isso funciona, é necessária uma intervenção mais radical: injetar uma solução ácida no sangue do paciente.

Porém, que ácido seria esse? Sulfúrico? De jeito nenhum, pois poderia matar. O que se usa é uma solução de cloreto de amônio (NH_4Cl). Mas, como um sal pode gerar acidez?

Quando a respiração é deficiente – em caso de pneumonia ou de asma, por exemplo –, o sangue fica mais ácido (acidose). Neste caso, a solução ministrada ao paciente é a de carbonato de sódio (Na_2CO_3) (adaptado de Luís F. Pereira <<http://www1.folha.uol.com.br/folha/educacao/ult305u10444.shtml>>).

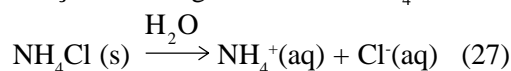
Hidrólise de sais

Quando o pH sanguíneo está abaixo de 7,35 existe acidose; se, no entanto, for superior a 7,45, existe alcalose. Quando a acidose é severa, o pH avança valores abaixo de 6,85. Em geral, as funções celulares se alteram de tal forma que sobrevém a morte celular, causando um distúrbio irreversível. Do mesmo modo, nas alcaloses severas e persistentes, os valores de pH superiores a 7,95 são incompatíveis com a normalidade da função celular. O distúrbio é irreversível e, em geral, ocorre a morte celular.

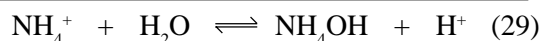
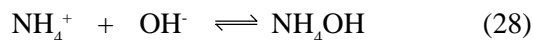
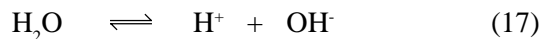
Mas, como poderíamos explicar a utilização dos sais NH_4Cl e Na_2CO_3 para a correção de pH?

Quando um sal se dissolve em água provocando a alteração da concentração de íons H^+ ou OH^- , dizemos que ocorreu uma reação de hidrólise.

O NH_4Cl sofre dissociação iônica gerando íons NH_4^+ e Cl^- :



Como o NH_4OH é uma base fraca, os íons NH_4^+ apresentam tendência a se associar aos íons OH^- decorrentes do processo de ionização da água, formando NH_4OH , uma base fraca. Os íons Cl^- não se associam aos íons H^+ , pois o HCl é um ácido forte. O processo de hidrólise do íon amônio pode ocorrer como resultante da ionização da água (equação 17) e associação entre os íons NH_4^+ e OH^- (equação 28):



A constante deste equilíbrio, denominada constante de hidrólise (K_h), pode ser facilmente determinada:

$$K_h = \frac{K_w}{K_b} \quad (30)$$

De forma análoga, ao adicionarmos Na_2CO_3 à água, ocorre hidrólise dos íons CO_3^{2-} , gerando uma solução básica, pois o H_2CO_3 é um ácido fraco.

Atividade 26

Você seria capaz de representar o processo de hidrólise do íon carbonato? Qual a expressão matemática para a constante de hidrólise deste sal?

Se um sal é derivado de um ácido fraco e uma base forte, tornará a solução básica. Se, por outro lado, for o produto da reação entre um ácido forte e uma base fraca, ao ser adicionado à água provocará a redução do pH do meio.

Unidade 7

Equilíbrios heterogêneos: a solubilidade de sais

Organizadores

Maria Eunice
Ribeiro Marcondes

Marcelo Giordan

Elaboradores

Ana Luiza Petillo
Nery

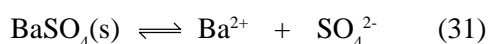
Sulfato de bário – um acidente fatal

Em um procedimento bastante comum, utiliza-se uma suspensão aquosa de sulfato de bário (BaSO_4), como contraste para exames de raios X do sistema digestivo. Essa suspensão é ingerida e, após algumas horas, são feitas chapas de raios X da região do aparelho digestivo a ser analisado.

No primeiro semestre de 2003, pacientes que utilizaram um determinado lote desse contraste apresentaram graves sintomas de intoxicação e cerca de vinte pessoas morreram, provavelmente em consequência de envenenamento por íons bário (Ba^{2+}). As investigações indicaram que o lote do medicamento encontrava-se contaminado por carbonato de bário (BaCO_3).

Qual a principal diferença entre o carbonato de bário e o sulfato de bário? Por que a toxicidade do primeiro é tão superior à do segundo? O que isso tem a ver com equilíbrio químico?

O sulfato de bário é um sal muito pouco solúvel em água. Quando BaSO_4 é adicionado à água, estabelece-se um equilíbrio dinâmico entre os íons dissolvidos em solução e o sal sólido:



$$K = \frac{[\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}]}{[\text{BaSO}_4]} \quad (32)$$

como $[\text{BaSO}_4] = \text{constante}$

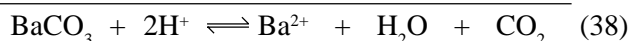
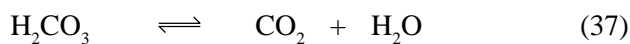
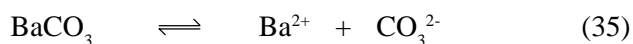
$$K[\text{BaSO}_4] = [\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] \quad (33)$$

$$K_{\text{ps}} = [\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] \quad (34)$$

Onde K_{ps} – constante do produto de solubilidade.

Apesar da alta toxicidade de íons Ba^{2+} , devido ao baixo K_{ps} , $1,4 \times 10^{-10}$ a 25 °C, o composto pode ser ingerido em forma de suspensão. O BaCO_3 também apresenta K_{ps} baixo, $2,0 \times 10^{-9}$, a 25 °C, em água. No entanto, em pH baixo (estômago), torna-se prontamente solúvel (BaCl_2 é um sal solúvel), liberando íons Ba^{2+} em quantidades superiores àquelas toleradas pelo organismo.

Vamos analisar como ocorre este equilíbrio.



Com a hidrólise dos íons carbonato, o equilíbrio tende a se reestabelecer solubilizando parte do sal dissolvido, aumentando a $[\text{Ba}^{2+}]$. Como a $[\text{H}^+]$ no estômago é muito alta, o carbonato se dissolve totalmente e o contraste torna-se letal.

A pesquisa chega ao final?

Após 15 dias de pesquisas sobre equilíbrio, nossa personagem percebeu que aquela primeira anotação relativa à reação de esterificação havia se transformado em um material muito mais profundo, repleto de conceitos, aplicáveis a muitas outras situações do dia-a-dia. O simples interesse por perfumes e essências havia ampliado sua visão de mundo; conseguira, através da busca de um melhor rendimento de reações, entender o funcionamento de sistemas reversíveis, de equilíbrio dinâmico, identificar fatores que alteram o estado de equilíbrio e, mais ainda, compreender o significado da expressão pH.

Com isso, concluiu: “neste curso, cada vez mais, consigo entender a inspiração de Oliver Sacks para escrever *Tio Tungstênio*, tão citado no Módulo 2. A Química realmente é fascinante!”

Por isso, não podemos dizer que sua pesquisa chegou ao fim mas, que um trabalho específico foi concluído. Assim, muitos outros fenômenos precisam ainda ser investigados.

Unidade 8

Testes de vestibular

Organizadores

Maria Eunice
Ribeiro Marcondes

Marcelo Giordan

Elaboradores

Ana Luiza Petillo
Nery

Paulo César
Pinheiro

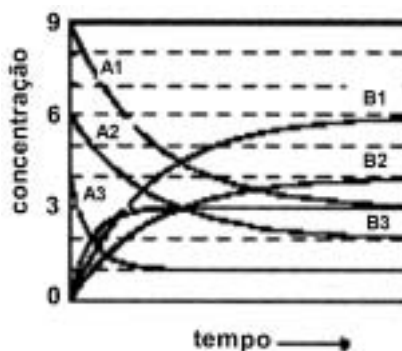
Testes de vestibular

1. A reação de esterificação do ácido etanóico com etanol apresenta constante de equilíbrio igual a 4, à temperatura ambiente. Abaixo, estão indicadas cinco situações, dentre as quais apenas uma é compatível com a reação, considerando-se que a composição final é a de equilíbrio. Qual alternativa representa, nessa temperatura, a reação de esterificação citada?



	composição inicial em mols				composição final em mols			
	X	Y	Z	W	X	Y	Z	W
a)	6	6	0	0	2	2	4	4
b)	6	5	0	0	4	3	2	2
c)	4	5	0	0	2	3	2	2
d)	3	3	1	0	1	1	3	2
e)	0	0	6	6	3	3	3	3

2. A transformação de um composto A em um composto B, até se atingir o equilíbrio ($A \rightleftharpoons B$), foi estudada em três experimentos. De um experimento para o outro, variou-se a concentração inicial do reagente A ou a temperatura ou ambas. Registraram-se as concentrações de reagente e produto em função do tempo.



Com esses dados, afirma-se:

I. Os experimentos 1 e 2 foram realizados à mesma temperatura, pois as constantes de equilíbrio correspondentes são iguais.

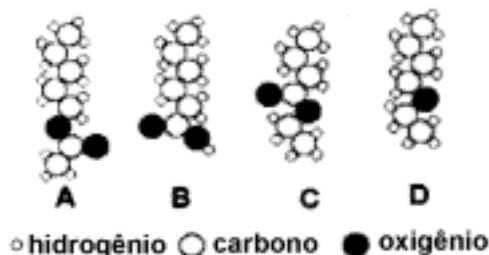
II. O experimento 3 foi realizado numa temperatura mais elevada que o experimento 1, pois no experimento 3 o equilíbrio foi atingido em um tempo menor.

III. A reação é endotérmica no sentido da formação do produto B.

Dessas afirmações,

- a) todas são corretas.
- b) apenas I e III são corretas.
- c) apenas II e III são corretas.
- d) apenas I é correta.
- e) apenas II é correta.

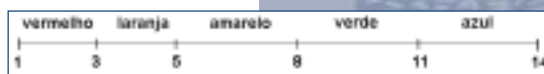
3. Dentre as estruturas abaixo, duas representam moléculas de substâncias, pertencentes à mesma função orgânica, responsáveis pelo aroma de certas frutas.



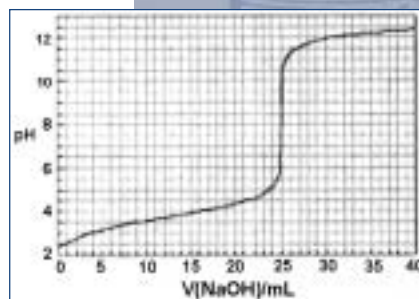
Essas estruturas são:

- a) A e B
- b) B e C
- c) B e D
- d) A e C
- e) A e D

4. Um indicador universal apresenta as seguintes cores em função do pH da solução aquosa em que está dissolvido:

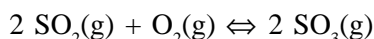


A 25,0 ml de uma solução de ácido fórmico (HCOOH), de concentração 0,100 mol/L, contendo indicador universal, foi acrescentada, aos poucos, solução de hidróxido de sódio (NaOH), de concentração 0,100 mol/L. O gráfico mostra o pH da solução resultante no decorrer dessa adição. Em certo momento, durante a adição, as concentrações de HCOOH e de HCOO⁻ se igualaram. Nesse instante, a cor da solução era

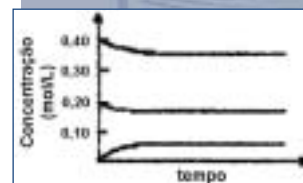


- a) vermelha
- b) laranja
- c) amarela
- d) verde
- e) azul

5. Em uma experiência, aqueceu-se, a uma determinada temperatura, uma mistura de 0,40 mol de dióxido de enxofre e 0,20 mol de oxigênio, contidos em um recipiente de 1L e na presença de um catalisador. A equação química, representando a reação reversível que ocorre entre esses dois reagentes gasosos, é:



As concentrações dos reagentes e do produto foram determinadas em vários tempos, após o início da reação, obtendo-se o gráfico ao lado.



Em uma nova experiência, 0,40 mol de trióxido de enxofre, contido em um recipiente de 1L, foi aquecido à mesma temperatura da experiência anterior e

na presença do mesmo catalisador. Acompanhando-se a reação ao longo do tempo, deve-se ter, ao atingir o equilíbrio, uma concentração de SO_3 de aproximadamente

- a) 0,05 mol/L
- b) 0,18 mol/L
- c) 0,20 mol/L
- d) 0,35 mol/L
- e) 0,40 mol/L

6. Considere os equilíbrios abaixo e o efeito térmico da reação da esquerda para a direita, bem como a espécie predominante nos equilíbrios A e B, à temperatura de 175 °C.

	equilíbrio	efeito térmico	espécie predominante
a)	$\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{g})$	exotérmica	$\text{NH}_3(\text{g})$
b)	$\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{g})$	endotérmica	$\text{NO}_2(\text{g})$
c)	$\text{MgCO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{MgO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$	endotérmica	

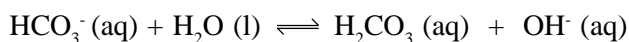
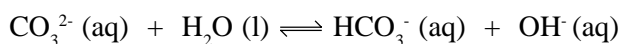
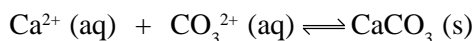
O equilíbrio A foi estabelecido misturando-se, inicialmente, quantidades estequiométricas de $\text{N}_2(\text{g})$ e $\text{H}_2(\text{g})$. Os equilíbrios B e C foram estabelecidos a partir de, respectivamente, N_2O_4 e MgCO_3 puros. A tabela abaixo traz os valores numéricos das constantes desses três equilíbrios, em função da temperatura, não necessariamente na mesma ordem em que os equilíbrios foram apresentados. As constantes referem-se a pressões parciais em atm.

t / °C	K_1	K_2	K_3
100	$1,5 \times 10^1$	$1,1 \times 10^{-5}$	$3,9 \times 10^2$
175	$3,3 \times 10^2$	$2,6 \times 10^{-3}$	2,4
250	$3,0 \times 10^3$	$1,2 \times 10^{-1}$	$6,7 \times 10^{-2}$

Logo, as constantes K_1 , K_2 e K_3 devem corresponder, respectivamente, a

	K_1	K_2	K_3
a)	B	C	A
b)	A	C	B
c)	C	B	A
d)	B	A	C
e)	C	A	B

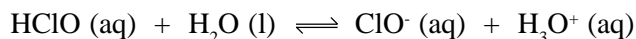
7. Galinhas não transpiram e, no verão, a frequência de sua respiração aumenta para resfriar seu corpo. A maior eliminação de gás carbônico, através da respiração, faz com que as cascas de seus ovos, constituídas principalmente de carbonato de cálcio, se tornem mais finas. Para entender tal fenômeno, considere os seguintes equilíbrios químicos:



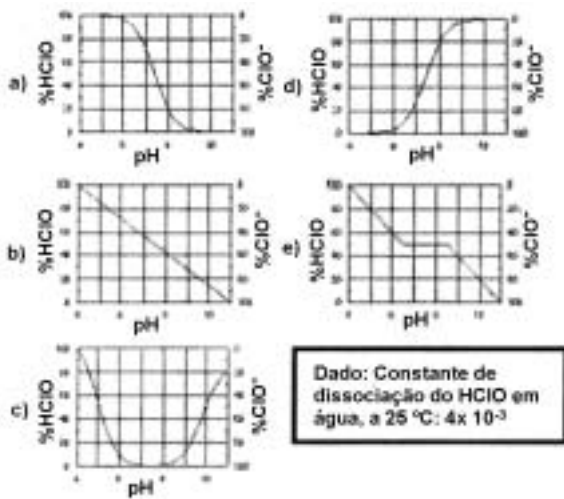
Para que as cascas dos ovos das galinhas não diminuam de espessura no verão, as galinhas devem ser alimentadas

- com água que contenha sal de cozinha.
- com ração de baixo teor de cálcio.
- com água enriquecida de gás carbônico.
- com água que contenha vinagre.
- em atmosfera que contenha apenas gás carbônico.

8. O composto HClO, em água, dissocia-se de acordo com o equilíbrio:



As porcentagens relativas, em mols, das espécies ClO^- e HClO dependem do pH da solução aquosa. O gráfico que representa corretamente a alteração dessas porcentagens com a variação do pH da solução é



9. O vírus da febre aftosa não sobrevive em $\text{pH} < 6$ ou $\text{pH} > 9$, condições essas que provocam a reação de hidrólise das ligações peptídicas de sua camada protéica. Para evitar a proliferação dessa febre, pessoas que deixam zonas infectadas mergulham, por instantes, as solas de seus sapatos em uma solução aquosa de desinfetante, que pode ser o carbonato de sódio. Neste caso, considere que a velocidade da reação de hidrólise aumenta com o aumento da concentração de íons hidroxila (OH^-). Em uma zona afetada, foi utilizada uma solução aquosa de carbonato de sódio, mantida à temperatura ambiente, mas que se mostrou pouco eficiente. Para tornar este procedimento mais eficaz, bastaria

- utilizar a mesma solução, porém a uma temperatura mais baixa.
- preparar uma nova solução utilizando água dura (rica em íons Ca^{2+}).
- preparar uma nova solução mais concentrada.
- adicionar água destilada à mesma solução.
- utilizar a mesma solução, porém com menor tempo de contacto.

10. A auto-ionização da água é uma reação endotérmica. Um estudante mediu o pH da água recém destilada, isenta de CO_2 e a 50°C , encontrando o valor 6,6. Desconfiado de que o aparelho de medida estivesse com defeito, pois esperava o valor 7,0, consultou um colega que fez as seguintes afirmações:

I. O seu valor (6,6) pode estar correto, pois 7,0 é o pH da água pura, porém a 25°C .

II. A aplicação do Princípio de Le Chatelier ao equilíbrio da ionização da água justifica que, com o aumento da temperatura, aumente a concentração de H^+ .

III. Na água, o pH é tanto menor quanto maior a concentração de H^+ .

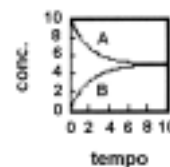
Está correto o que se afirma

- somente em I.
- somente em II.
- somente em III.
- somente em I e II.
- em I, II e III.

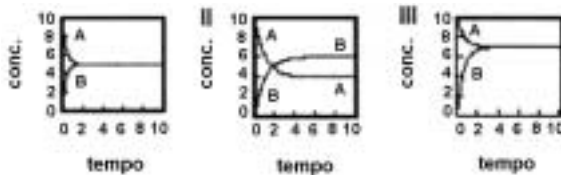
11. No equilíbrio $A \leftrightarrow B$, a transformação de A em B é endotérmica. Esse equilíbrio foi estudado, realizando-se três experimentos.

Experimento	Condições
X	a 20 °C, sem catalisador
Y	a 100 °C, sem catalisador
Z	a 20 °C, com catalisador

O gráfico ao lado mostra corretamente as concentrações de A e de B, em função do tempo, para o experimento X.



Examine os gráficos abaixo.



Aqueles que mostram corretamente as concentrações de A e de B, em função do tempo, nos experimentos Y e Z são, respectivamente,

- I e II.
- I e III.
- II e I.
- II e III.
- III e I.

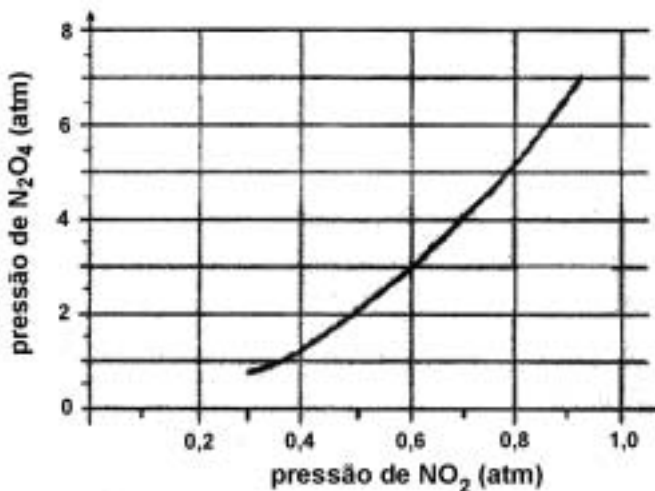
12. Deseja-se distinguir, de maneira simples, as substâncias de cada um dos pares abaixo, utilizando-se os testes sugeridos do lado direito da tabela:

Par de substâncias	Teste
I) nitrato de sódio e bicarbonato de sódio	X) dissolução em água
II) cloreto de sódio e glicose	Y) pH de suas soluções aquosas
III) naftaleno e sacarose	Z) condutibilidade elétrica de suas soluções aquosas

As substâncias dos pares I, II e III podem ser distinguidas, utilizando-se, respectivamente, os testes:

- X, Y e Z
- X, Z e Y
- Z, X e Y
- Y, X e Z
- Y, Z e X

13. No gráfico, estão os valores das pressões parciais de NO_2 e de N_2O_4 , para diferentes misturas desses dois gases, quando, a determinada temperatura, é atingido o equilíbrio: $2 \text{NO}_2 (\text{g}) \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4 (\text{g})$.



Com os dados desse gráfico, pode-se calcular o valor da constante (K_p) do equilíbrio atingido, naquela temperatura. Seu valor numérico é próximo de

- 1
- 2
- 4
- 8
- 12

14. A tabela seguinte fornece dados sobre duas soluções aquosas de certo ácido monoprotônico, HA, a 25 °C.

Solução	Concentração de HA (mol/L)	pH
1	1,0	3,0
2	$1,0 \times 10^{-2}$	4,0

Esses dados indicam que:

I. a concentração de íons $H^+(aq)$, na solução 2, é dez vezes maior do que na solução 1.

II. a solução 1 conduzirá melhor a corrente elétrica do que a solução 2.

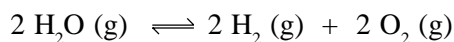
III. O pH da solução do ácido HA, a 25 °C, tenderá ao valor 7,0 quando a concentração de HA tender a zero, ou seja, quando a diluição tender ao infinito.

Dessas afirmações, apenas a:

- I é correta.
- II é correta.
- III é correta.
- I e a II são corretas.
- II e a III são corretas.

Questões

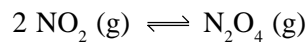
1. A água se decompõe a 25 °C segundo a equação a seguir:



a. Escreva a expressão para a constante de equilíbrio da decomposição da água.

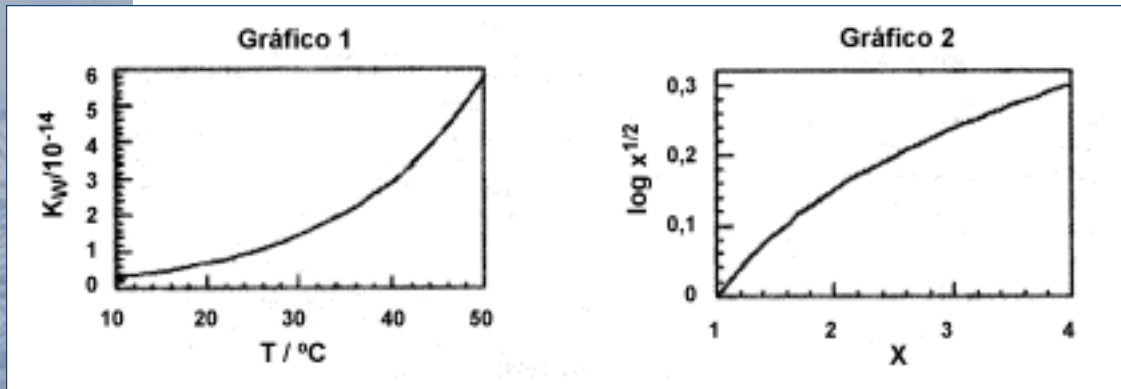
b. Sabendo-se que $K=1,0 \times 10^{-81}$, o que você pode dizer com relação à extensão dessa transformação?

2. O gás NO_2 é castanho e o gás N_2O_4 , incolor. Em um tubo fechado, com gás NO_2 , estabelece-se o equilíbrio e a cor da mistura é castanha:



O tubo é colocado em um béquer com uma mistura de água e gelo, e a cor do sistema se torna cada vez menos intensa, até ficar quase incolor. Quando o tubo é transferido para um béquer com água fervente, a cor castanha fica mais intensa. A reação representada pela equação acima é exotérmica ou endotérmica? Justifique.

3.



O produto iônico da água, K_w , varia com a temperatura conforme indicado no gráfico 1.

a) Na temperatura do corpo humano, 36°C ,

1 – qual é o valor de K_w ?

2 – qual é o valor do pH da água pura e neutra? Para seu cálculo, utilize o gráfico 2.

b) A reação de auto-ionização da água é exotérmica ou endotérmica? Justifique sua resposta, analisando dados do gráfico 1.

Assinale, por meio de linhas de chamada, todas as leituras feitas nos dois gráficos.

4. A reação de acetato de fenila com água, na presença de catalisador, produz ácido acético e fenol. Os seguintes dados de concentração de acetato de fenila, $[\text{A}]$, em função do tempo de reação, t , foram obtidos na temperatura de 5°C :

t/min	0	0,25	0,50	0,75	1,00	1,25	1,50
$[\text{A}]/\text{mol L}^{-1}$	0,80	0,59	0,43	0,31	0,23	0,17	0,12

a) Com esses dados, construa um gráfico da concentração de acetato de fenila (eixo y) em função do tempo de reação (eixo x), utilizando o quadriculado da página ao lado.

b) Calcule a velocidade média de reação no intervalo de 0,25 a 0,50 min e no intervalo de 1,00 a 1,25 min.

c) Utilizando dados do item b, verifique se a equação de velocidade dessa reação pode ser dada por:

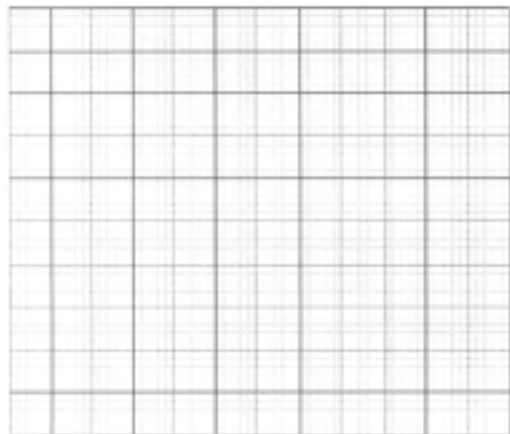
$$v = k [A]$$

onde v = velocidade da reação

k = constante, grandeza que independe de v e de $[A]$

$[A]$ = concentração de acetato de fenila

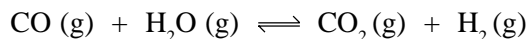
d) Escreva a equação química que representa a hidrólise do acetato de fenila.



5. O cobalto pode ser obtido a partir de seu óxido, por redução com hidrogênio ou com monóxido de carbono. São dadas as equações representativas dos equilíbrios e suas respectivas constantes a 550 °C.



a) Mostre como se pode obter a constante (K_3) do equilíbrio representado por

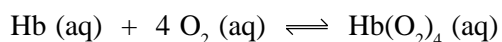
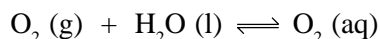


a 550 °C, a partir das constantes dos equilíbrios I e II.

b) Um dos processos industriais de obtenção de hidrogênio está representado no item a. A 550 °C, a reação, no sentido da formação de hidrogênio, é exotérmica. Para este processo, discuta a influência de cada um dos seguintes fatores:

- aumento de temperatura.
- uso de catalisador.
- variação da pressão.

6. O transporte adequado de oxigênio para os tecidos de nosso corpo é essencial para seu bom funcionamento. Esse transporte é feito através de uma substância chamada oxi-hemoglobina, formada pela combinação de hemoglobina (Hb) e oxigênio dissolvidos no nosso sangue. Abaixo estão representados, de maneira simplificada, os equilíbrios envolvidos nesse processo:



100 mL de sangue contêm por volta de 15 g de hemoglobina e 80 g de água. Essa massa de hemoglobina (15 g) reage com cerca de 22,5 mL de oxigênio, medidos nas condições ambiente de pressão e temperatura. Considerando o exposto acima,

a) calcule a quantidade, em mols, de oxigênio que reage com a massa de hemoglobina contida em 100 mL de sangue.

b) calcule a massa molar aproximada da hemoglobina.

c) justifique, com base no princípio de Le Chatelier, aplicado aos equilíbrios citados, o fato de o oxigênio ser muito mais solúvel no sangue do que na água.

Dado: volume molar de O_2 , nas condições ambiente de pressão e temperatura: 25 L/mol

7. O ferro-gusa, produzido pela redução do óxido de ferro em alto-forno, é bastante quebradiço, tendo baixa resistência a impactos. Sua composição média é a seguinte:

Elemento	Fe	C	Si	Mn	P	S	outros
% em massa	94,00	4,40	0,56	0,39	0,12	0,18	0,35

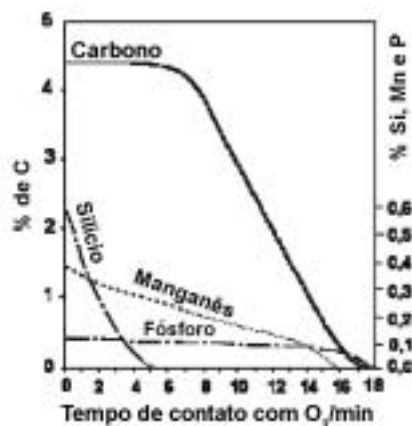
Para transformar o ferro-gusa em aço, é preciso mudar sua composição, eliminando alguns elementos e adicionando outros. Na primeira etapa desse processo, magnésio pulverizado é adicionado à massa fundida de ferro-gusa, ocorrendo a redução do enxofre. O produto formado é removido. Em uma segunda etapa, a massa fundida recebe, durante cerca de 20 minutos, um intenso jato de oxigênio, que provoca a formação de CO , SiO_2 , MnO e P_4O_{10} , os quais também são removidos. O gráfico ao lado mostra a variação da composição do ferro, nessa segunda etapa, em função do tempo de contato com o oxigênio.

Para o processo de produção do aço:

a) Qual equação química representa a transformação que ocorre na primeira etapa? Escreva-a.

b) Qual dos três elementos, Si, Mn ou P, reage mais rapidamente na segunda etapa do processo? Justifique.

c) Qual a velocidade média de consumo de carbono, no intervalo de 8 a 12 minutos?



8. O vinho contém ácidos carboxílicos, como o tartárico e o málico, ambos ácidos fracos. Na produção de vinho, é usual determinar a concentração de tais ácidos. Para isto, uma amostra de vinho é titulada com solução aquosa de hidróxido de sódio de concentração conhecida. Se o vinho estiver muito ácido, seu pH poderá ser corrigido pela adição de uma bactéria que transfor-

ma o ácido málico em ácido láctico. Além disso, também é usual controlar a quantidade de dióxido de enxofre, caso tenha sido adicionado como germicida. Para tanto, uma amostra de vinho é titulada com solução aquosa de iodo de concentração conhecida.

a) Qual dos indicadores da tabela abaixo deverá ser utilizado na titulação ácido-base? Justifique.

b) Por que a transformação do ácido málico em ácido láctico contribui para o aumento do pH do vinho? Explique.

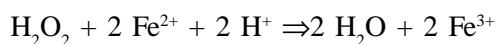
c) Qual a equação balanceada que representa a reação entre dióxido de enxofre e iodo aquosos, em meio ácido, e na qual se formam íons sulfato e iodeto? Escreva essa equação.

Dados:

Indicador	pH de viragem
Azul de bromofenol	3,0 - 4,6
Púrpura de bromocresol	5,2 - 6,8
Fenolftaleína	8,2 - 10,0

Constantes de ionização: ácido málico: $K_1 = 4 \times 10^{-4}$; $K_2 = 8 \times 10^{-6}$
 ácido láctico: $K = 1 \times 10^{-4}$

9. A oxidação de íons de ferro (II), por peróxido de hidrogênio,



foi estudada, a 25 °C, com as seguintes concentrações iniciais:

peróxido de hidrogênio $1,00 \times 10^{-5}$ mol/L

íons de ferro (II) $1,00 \times 10^{-5}$ mol/L

ácido clorídrico..... 1,00 mol/L

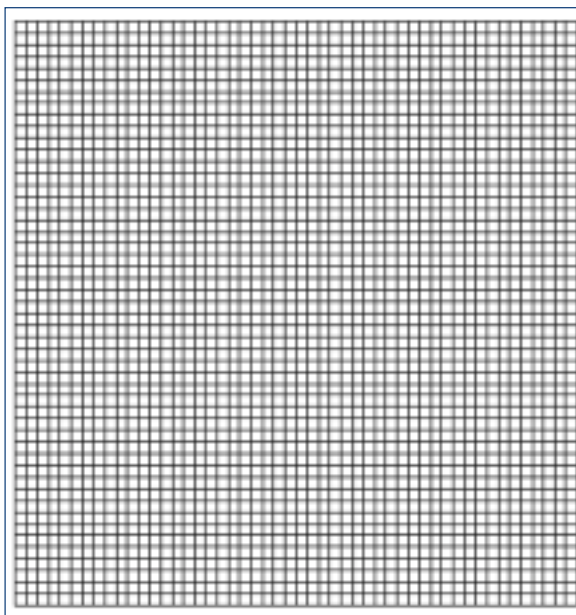
A tabela seguinte traz as concentrações de íons de ferro (III), em função do tempo de reação.

t/min	0	10	20	30	40	50
$[\text{Fe}^{3+}]/10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$	0	0,46	0,67	0,79	0,86	0,91
$[\text{H}_2\text{O}_2]/10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$						

a) Use a área milimetrada abaixo, para traçar um gráfico da concentração de íons de ferro (III), em função do tempo de reação.

b) Complete a tabela com os valores da concentração de peróxido de hidrogênio, em função do tempo de reação.

c) Use a mesma área milimetrada (na página seguinte) e a mesma origem para traçar a curva da concentração de peróxido de hidrogênio, em função do tempo de reação.



Sobre os autores

Paulo César Pinheiro

Licenciado e Bacharel em Química pela UFJF, Mestre em Química Analítica pelo IQ-USP, Professor do Departamento de Ciências Naturais da UFSJ, atualmente cursando o Doutorado na área de Ensino de Ciências e Matemática na FE-USP.

Ana Luiza Petillo Nery

Licenciada e Bacharel com Atribuições Tecnológicas pelo Instituto de Química da USP, é doutora em Ciências (área de concentração: Química Orgânica) pela mesma Instituição. Realizou o pós-doutoramento no Departamento de Bioquímica do IQ-USP, tendo concluído um breve estágio no Laboratório de Química Orgânica da Universidade de Würzburg (Alemanha). Atualmente é professora do Ensino Médio da Escola Vera Cruz em São Paulo.