



UN

3

Pré-vestibular Química



POLIEDRO
SISTEMA DE ENSINO

Autoria: Thiago Bernini Caspar, Cuiherme Aulicino Bastos Jorge e Marcelo Miguel Martins Pelisson.

Direção geral: Nicolau Arbex Sarkis.

Cerência editorial: Emília Noriko Ohno.

Coordenação de projeto editorial: Marília L. dos Santos C. Ribeiro e Viviane R. Nepomuceno.

Analista de projeto editorial: Brunna Mayra Vieira da Conceição.

Edição: Equipe de edição da Editora Poliedro.

Coordenação de edição de texto: Anaiza Castellani Selingardi.

Edição de texto: Equipe de edição de texto da Editora Poliedro.

Coordenação de revisão: Mariana Castelo Queiroz.

Revisão: Equipe de revisão da Editora Poliedro.

Edição de arte: Kleber S. Portela e Wellington Paulo.

Diagramação: Equipe de diagramação da Editora Poliedro.

Ilustração: Equipe de ilustração da Editora Poliedro.

Coordenação de licenciamento: Kelly Garcia.

Licenciamento: Equipe de licenciamento da Editora Poliedro.

Coordenação de engenharia de produção: Juliano Castilho Laet de Holanda.

Analista de produção editorial: Claudia Moreno Fernandes.

Coordenação de PCP: Anderson Flávio Correia.

Analista de PCP: Vandrê Luis Soares.

Projeto gráfico: Alexandre Moreira Lemes e Kleber S. Portela.

Projeto gráfico da capa: Bruno Torres e Varão Monteiro Junior.

Colaboração externa: Diagramação, revisão e preparação de originais: Know-how Editorial.

Edição técnica: Fabiana Eiko Shibahara Asano.

Impressão e acabamento: Nyugraf.

Créditos: capa e frontispício PeteMuller:istockphoto.com 5 Simone Voigt/123rf.com • Ricardo Stuckert/PR/ABr • © Fred Goldstein | Dreamstime.com 83 © Valeriy Kirsanov | Dreamstime.com • © Theumf | Dreamstime.com • © Leigh Warner | Dreamstime.com 149 © HongChan001 | Dreamstime.com • Dave Pape/Wikimedia Commons.

A Editora Poliedro pesquisou junto às fontes apropriadas a existência de eventuais detentores dos direitos de todos os textos e de todas as obras de artes plásticas presentes nesta obra, sendo que sobre alguns nenhuma referência foi encontrada. Em caso de omissão, involuntária, de quaisquer créditos faltantes, estes serão incluídos nas futuras edições, estando, ainda, reservados os direitos referidos nos arts. 28 e 29 da lei 9.610/98.



São José dos Campos - SP
ISBN: 978-85-7901-551-9
Telefone: (12) 3924-1616
editora@sistemapoliedro.com.br
www.sistemapoliedro.com.br

Copyright © 2018
Todos os direitos de edição reservados à Editora Poliedro

SUMÁRIO

Frente 1

8 Reações orgânicas	6
Reações orgânicas.....	7
Cisão homolítica.....	7
Cisão heterolítica.....	7
Reações de substituição.....	7
Reações de adição.....	17
Revisando.....	30
Exercícios propostos.....	34
Texto complementar.....	54
Exercícios complementares.....	61

Frente 2

7 Propriedades coligativas	84
Definição.....	85
Pressão máxima de vapor.....	85
Tonometria.....	88
Ebuliometria.....	90
Criometria.....	90
Osmometria.....	91
Revisando.....	94
Exercícios propostos.....	96
Textos complementares.....	104
Exercícios complementares.....	108
8 Oxirredução	117
Número de oxidação e cálculo do Nox.....	118
Oxidação, redução, agente oxidante e agente redutor.....	123
Revisando.....	125
Exercícios propostos.....	130
Textos complementares.....	135
Exercícios complementares.....	143

Frente 3

6 Equilíbrio químico II	150
Equilíbrio iônico da água.....	151
Conceitos modernos de ácidos e bases.....	155
Teoria de Arrhenius.....	155
Bases.....	156
Teoria de Brønsted-Lowry.....	156
Teoria de Lewis.....	160
Hidrólise de sais.....	162
Equilíbrios heterogêneos.....	166
Revisando.....	173
Exercícios propostos.....	176
Textos complementares.....	187
Exercícios complementares.....	195
Gabarito	210



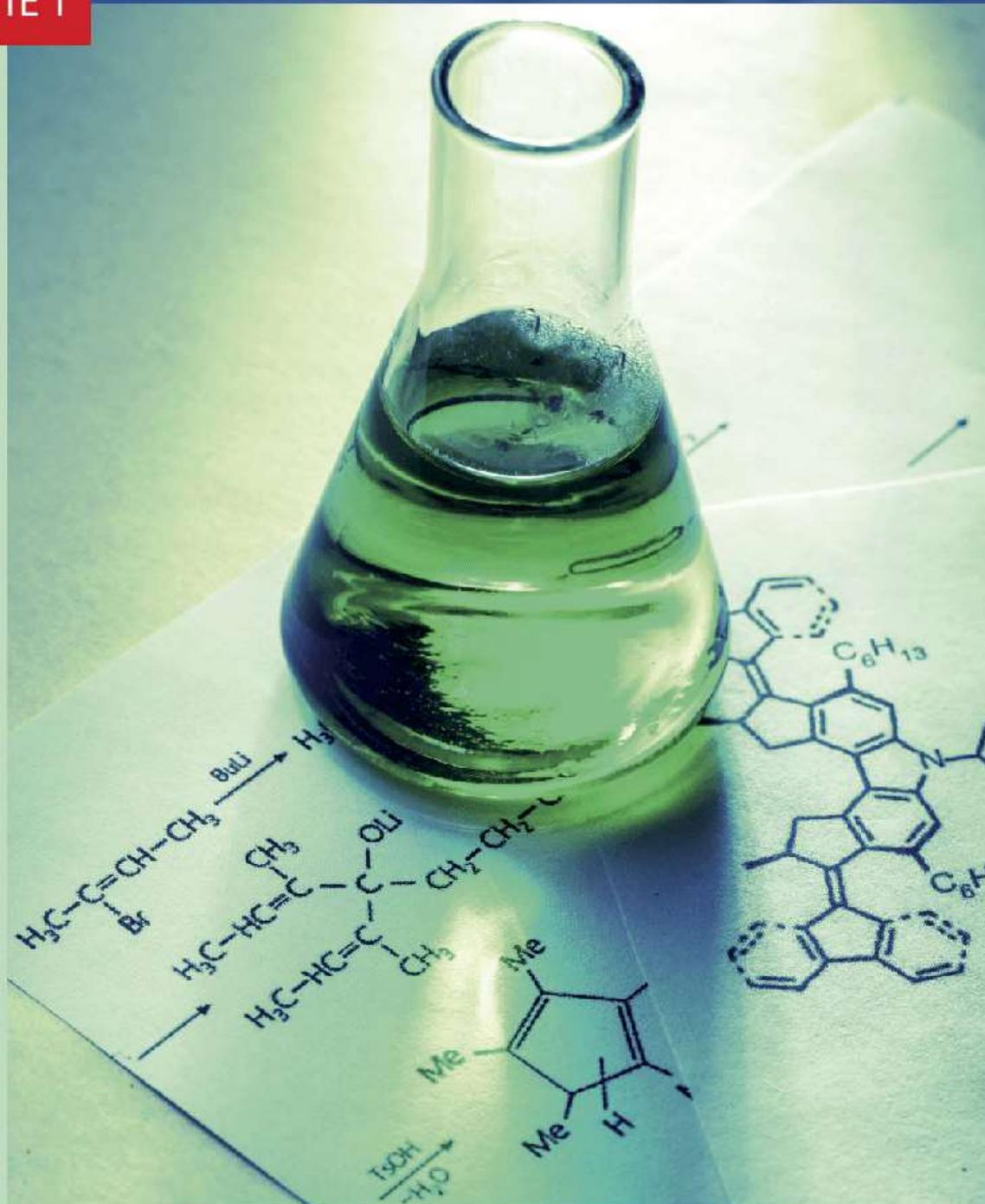


Frente 1

8

Reações orgânicas

FRENTE 1



© GANSSYA | DREAMSTIME.COM

As substâncias orgânicas são utilizadas de várias maneiras, como fármacos, corantes, aromas, perfumes, vitaminas, combustíveis, entre outras. Algumas delas podem ser usadas na forma em que são encontradas na natureza, como certos tipos de óleos vegetais. No entanto, outros produtos, como o sabão, não são encontrados no meio ambiente e devem ser preparados por meio de reações orgânicas.

Reações orgânicas

Uma reação química ocorre quando há o rearranjo dos átomos dos reagentes para a formação de novos produtos, ou seja, quando há quebra das ligações entre os átomos das substâncias reagentes e formação de novas ligações entre esses átomos, que geram novos produtos. A reação química é classificada como **reação química orgânica** quando acontece entre substâncias orgânicas.

A **ligação covalente** é o tipo de ligação química encontrado com mais frequência em substâncias orgânicas. Nesses compostos, há dois tipos de ruptura ou cisão que podem ocorrer: a cisão homolítica e a cisão heterolítica, e são elas que determinarão o tipo de mecanismo pelo qual a reação se processará.

Cisão homolítica

Ocorre quando uma ligação covalente quebra de forma homogênea, ou seja, cada átomo fica com um elétron da ligação. Observe o esquema geral na Fig. 1:

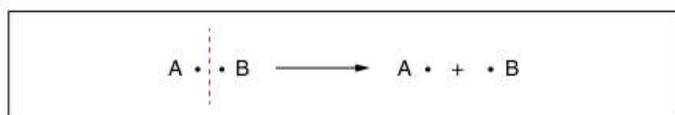


Fig. 1 Cisão homolítica de uma ligação covalente.

Esse tipo de cisão dá origem a reagentes chamados **radicais livres**. Essas espécies químicas são átomos ou moléculas que apresentam uma quantidade ímpar de elétrons em sua camada de valência, fazendo com que esses compostos tenham alta reatividade.

Cisão heterolítica

Ocorre quando uma ligação covalente quebra de forma heterogênea, ou seja, um dos átomos fica com o par de elétrons da ligação, formando duas espécies iônicas. Observe o esquema geral na Fig. 2:

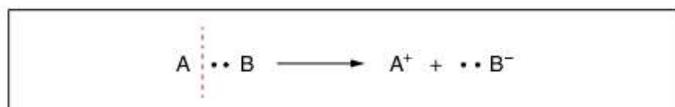


Fig. 2 Cisão heterolítica de uma ligação covalente.

Esse tipo de cisão dá origem a dois reagentes distintos, o cátion (A^+), chamado **eletrófilo**, e o ânion (B^-), chamado **nucleófilo**.

Os reagentes eletrófilos são classificados como ácidos de Lewis (podem receber um par de elétrons) e sempre atacam a parte negativa de uma molécula. Já os reagentes nucleófilos são classificados como bases de Lewis (podem oferecer um par de elétrons) e sempre atacam a parte positiva de uma molécula.

Reações de substituição

Envolvem obrigatoriamente a troca de um átomo (ou grupo de átomos), que faz parte de um composto orgânico, por um átomo (ou grupo de átomos) do outro reagente.

Essas reações são características de compostos que apresentam elevada estabilidade, como os compostos saturados (alcanos, álcoois, haletos de alquila etc.) e os compostos aromáticos.

Reação de substituição em alcanos

Os alcanos também são conhecidos como parafinas (do latim *parum affinis*, pouca afinidade), em razão de sua baixa reatividade, que pode ser explicada pelo fato de as ligações C—H e C—C serem muito fortes e, por consequência, difíceis de quebrar.

As reações com alcanos normalmente ocorrem por meio de mecanismos que envolvem a formação de radicais livres, originados pela pequena diferença de eletronegatividade entre o carbono e o hidrogênio, resultando em ligações pouco polarizadas, o que facilita a cisão homolítica.

Reação de halogenação em alcanos

Sob condições adequadas (luz ultravioleta e calor), os halogênios (Cl_2 ou Br_2), por sua alta eletronegatividade, reagem com alcanos em uma reação de substituição via radical livre.

Esse tipo de reação é utilizado na obtenção de haletos de alquila e consiste na substituição de um ou mais átomos de hidrogênio de um alcano por átomos de cloro ou bromo, de acordo com o seguinte esquema geral (Fig. 3), em que R—H representa um alcano e X—X, um halogênio (Cl_2 ou Br_2):

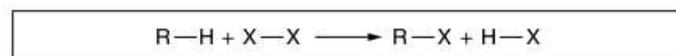


Fig. 3 Esquema geral de halogenação de um alcano.

O iodo (I_2) não tem eletronegatividade suficiente para reagir com os alcanos. Já no caso do flúor (F_2), por ser um oxidante muito forte, a reação difere em muitos aspectos das reações com o cloro e o bromo e, por essa razão, não será tratada aqui.

No exemplo a seguir, uma mistura de metano e cloro reage em uma reação de substituição iniciada pela quebra homolítica da ligação Cl—Cl em razão da presença de luz ultravioleta. Essa reação é dita monocloração do metano (Fig. 4), visto que houve a substituição de apenas um hidrogênio por cloro.

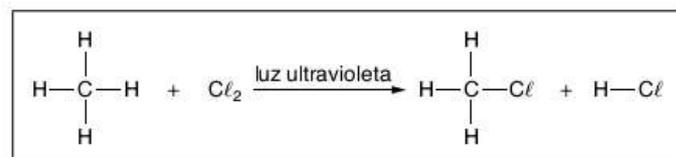


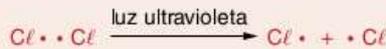
Fig. 4 Monocloração do metano.

SAIBA MAIS

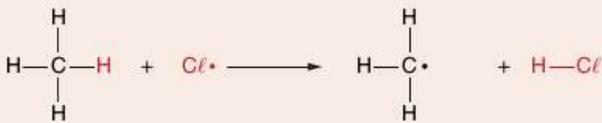
Mecanismo da reação

O mecanismo da reação de halogenação envolve três etapas fundamentais: iniciação, propagação e término.

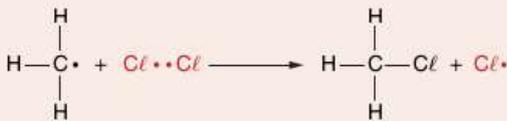
A iniciação envolve a cisão homolítica da molécula de cloro, gerando os radicais livres cloro ($Cl\cdot$).



Os átomos de cloro formados são bastante reativos e, ao colidirem com a molécula do metano, retiram um átomo de hidrogênio, formando uma molécula de HCl e um radical metil ($CH_3\cdot$).

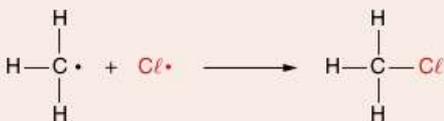
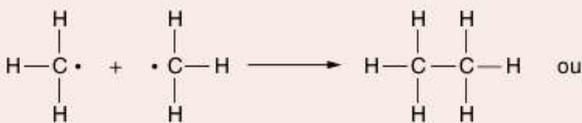


Esse radical formado, por sua vez, ao colidir com uma molécula de cloro (Cl_2), reage originando o clorometano e outro radical cloro, que dá continuidade ao ciclo de propagação.



Nessas etapas, para cada radical consumido, outro é formado, por isso elas são chamadas etapas de propagação.

Porém, na prática, essa situação não é tão simples assim, pois existe a possibilidade de dois radicais livres quaisquer colidirem, levando à formação de novas moléculas. Essas reações são denominadas etapas de término da reação.



Assim como é possível realizar uma monossustituição no metano, também é possível substituir todos os seus hidrogênios por átomos de cloro (Fig. 5).

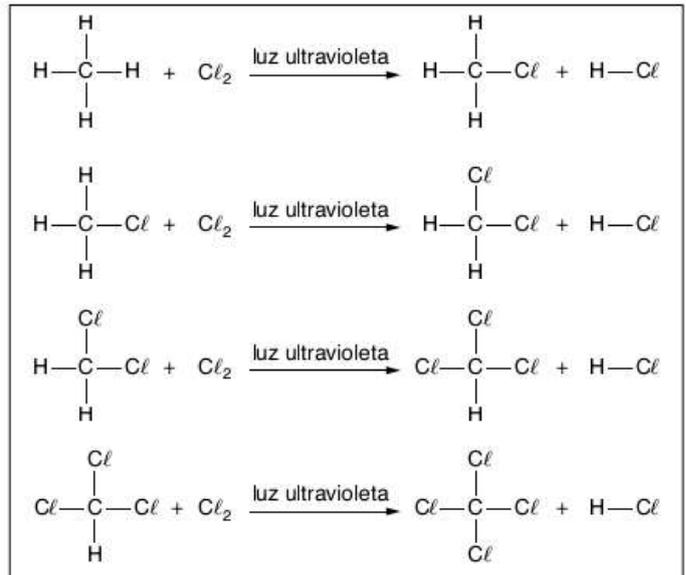


Fig. 5 Tetracloração do metano.

Na halogenação de alcanos com três ou mais átomos de carbono na cadeia, o átomo de halogênio pode substituir qualquer um dos átomos de hidrogênio, formando uma mistura de produtos isômeros de posição. Por exemplo, na monocloração do propano (Fig. 6), é possível obter dois produtos diferentes.

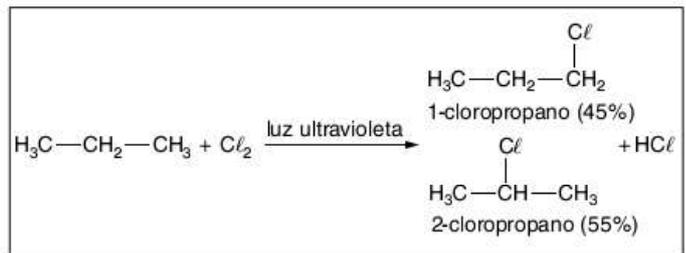
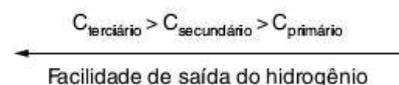


Fig. 6 Monocloração do propano.

As quantidades obtidas de cada produto dependem de dois fatores principais: a velocidade relativa de substituição do hidrogênio e a quantidade de hidrogênios ligados em cada átomo.

Estatisticamente, a obtenção do 1-cloropropano é mais favorável. Apesar disso, os hidrogênios do carbono secundário reagem 3,8 vezes mais rápido que os dos carbonos primários. Dessa forma, obtém-se uma porcentagem maior de 2-cloropropano.

A velocidade relativa de substituição de hidrogênio obedece ao seguinte critério:



Essa ordem é consequência da estabilidade do radical alquila formado na cisão homolítica. A estabilidade dos radicais alquila é, em parte, explicada considerando-se o efeito indutivo doador de elétrons dos grupos alquila ($-R$) que estão ligados ao carbono que contém o elétron desemparelhado, ou seja, da propriedade desses

grupos em aproximar o par de elétrons compartilhado, e, assim, estabilizar o carbono que contém o elétron desemparelhado.



Observe que, ao retirarmos um átomo de hidrogênio de um carbono terciário, esse carbono terá sua deficiência de elétrons atenuada por três grupos alquila; se o hidrogênio for retirado de um carbono secundário, sua deficiência de elétrons será atenuada por dois grupos alquila; e, se o hidrogênio for retirado de um carbono primário, sua deficiência de elétrons será atenuada por um grupo alquila. Quanto maior o número de grupos alquila atenuando a deficiência de elétrons, maior a estabilidade do radical formado e, conseqüentemente, maior a facilidade de substituir um hidrogênio.

Quando realizamos a bromação de um alcano, a ordem de velocidade relativa é a mesma, porém a diferença entre as velocidades é mais pronunciada, já que o bromo é menos eletronegativo que o cloro e reage mais lentamente. Portanto, o bromo é mais seletivo na substituição. Observe, na Fig. 7, a porcentagem obtida dos dois isômeros na monobromação do propano.

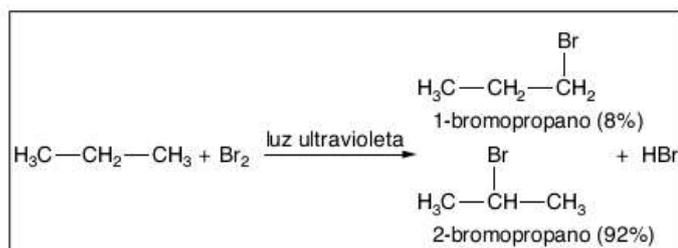
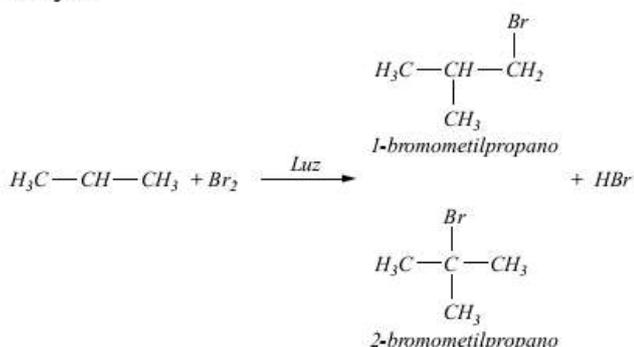


Fig. 7 Monobromação do propano.

Exercícios resolvidos

1 Na monobromação do metilpropano, na presença de luz, é possível obter dois produtos isômeros de posição. Escreva a equação de monobromação do metilpropano, os nomes dos produtos obtidos e, com base na velocidade relativa de substituição dos hidrogênios, indique o composto preferencialmente formado.

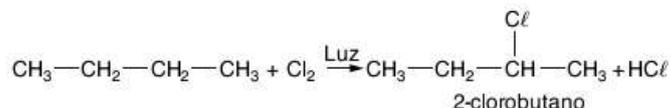
Resolução:



O produto formado preferencialmente é o 2-bromometilpropano, pois corresponde à substituição do hidrogênio do carbono terciário.

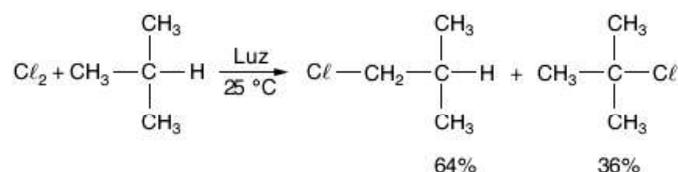
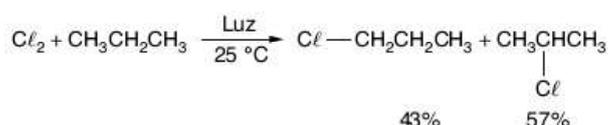
2 Indique o nome do produto formado preferencialmente na monobromação do butano na presença de luz.

Resolução:



O produto obtido preferencialmente é o 2-clorobutano, pois corresponde à substituição do hidrogênio do carbono secundário.

3 Fuvest Alcanos reagem com cloro, em condições apropriadas, produzindo alcanos monoclорados, por substituição de átomos de hidrogênio por átomos de cloro, como esquematizado:



Considerando os rendimentos percentuais de cada produto e o número de átomos de hidrogênio de mesmo tipo (primário, secundário ou terciário), presentes nos alcanos acima, pode-se afirmar que, na reação de cloração, efetuada a 25 °C,

- um átomo de hidrogênio terciário é cinco vezes mais reativo do que um átomo de hidrogênio primário.
- um átomo de hidrogênio secundário é quatro vezes mais reativo do que um átomo de hidrogênio primário.

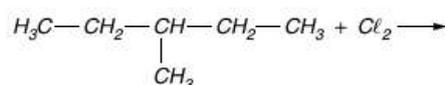
Observação: Hidrogênios primário, secundário e terciário são os que se ligam, respectivamente, a carbonos primário, secundário e terciário.

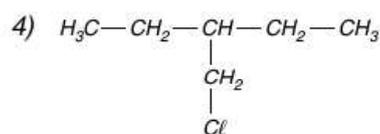
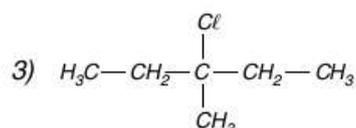
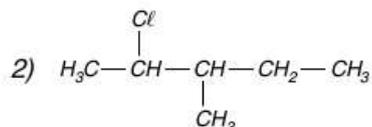
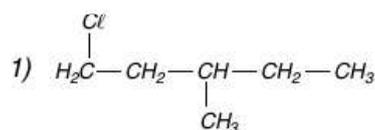
A monocloração do 3-metilpentano, a 25 °C, na presença de luz, resulta em quatro produtos, um dos quais é o 3-cloro-3-metilpentano, obtido com 17% de rendimento.

- Escreva a fórmula estrutural de cada um dos quatro produtos formados.
- Com base na porcentagem de 3-cloro-3-metilpentano formado, calcule a porcentagem de cada um dos outros três produtos.

Resolução:

a) Os produtos formados são:





- b) Do enunciado, tem-se que, na formação do 3-cloro-3-metilpentano, o rendimento é 17%. Como o carbono terciário apresenta apenas um hidrogênio, concluímos que o rendimento de cada hidrogênio de carbono terciário é de 17%. Sabemos também, a partir do enunciado, que um hidrogênio ligado a carbono terciário é cinco vezes mais reativo do que o hidrogênio ligado ao carbono primário, e que um hidrogênio de carbono secundário é quatro vezes mais reativo do que um átomo de hidrogênio de carbono primário. Dessa forma, podemos calcular a reatividade de cada hidrogênio: Cada hidrogênio primário: $17\% / 5 = 3,4\%$
Cada hidrogênio secundário: $3,4\% \cdot 4 = 13,6\%$
Com esses valores, podemos calcular o rendimento de cada produto. Basta multiplicar o valor da reatividade do hidrogênio pela quantidade de hidrogênios que pode ser substituída.

Produto formado	Hidrogênios que podem ser substituídos	Cálculo do rendimento
$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ \text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ 1-cloro-3-metilpentano	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ 6 hidrogênios	$6 \cdot 3,4\% = 20,4\%$
$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ 2-cloro-3-metilpentano	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ 4 hidrogênios	$4 \cdot 13,6\% = 54,4\%$
$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{Cl} \end{array}$ 1-cloro-2-etilbutano	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ 3 hidrogênios	$3 \cdot 3,4\% = 10,2\%$

Reação de substituição em aromáticos

Em compostos aromáticos, os elétrons π encontram-se em ressonância, o que fornece a eles uma estabilidade especial. As reações mais características dos compostos aromáticos são as de substituição que ocorrem com reagentes eletrófilos, pois a alta densidade de elétrons de um sistema aromático atrai

espécies químicas eletrofílicas (espécies com grande afinidade por elétrons), que substituem um dos hidrogênios do anel.

Esse tipo de reação é denominado **substituição aromática eletrofílica** e, de forma genérica, pode ser representada como mostrado na Fig. 8, em que “E” representa um grupo eletrófilo (carga positiva) e “Nu” um grupo nucleófilo (carga negativa).

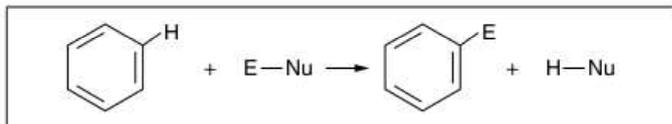


Fig. 8 Reação genérica de substituição aromática eletrofílica.

Em uma reação qualquer de substituição aromática eletrofílica no benzeno, os hidrogênios são todos equivalentes, portanto é indiferente qual dos seis hidrogênios será substituído. Esse tipo de reação permite a introdução direta de uma grande variedade de grupos em um anel aromático. Há cinco tipos de reação que ocorrem por substituição aromática eletrofílica: halogenação, nitração, sulfonação, alquilação de Friedel-Crafts e acilação de Friedel-Crafts.

Halogenação

Nesse tipo de reação, os reagentes utilizados são: Cl_2 , Br_2 ou I_2 . Como os halogênios tendem a sofrer cisão homolítica, formando radicais livres, é necessário utilizar catalisadores que atuem como ácidos de Lewis para realizar uma cisão heterolítica e, dessa forma, gerar uma espécie eletrofílica. Os catalisadores mais utilizados nesse tipo de reação são: AlCl_3 , BF_3 e FeBr_3 .

Observe, na Fig. 9, uma reação de halogenação (cloração) do benzeno.

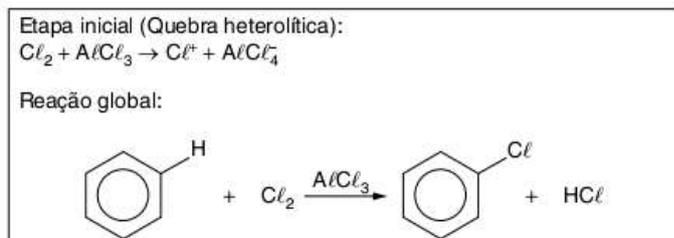


Fig. 9 Halogenação do benzeno.

Nitração

Nesse tipo de reação, o benzeno reage com o ácido nítrico (HNO_3). O ácido sulfúrico (H_2SO_4) é utilizado como catalisador na etapa inicial para formar um grupo eletrofílico NO_2^+ oriundo do ácido nítrico, que substitui o hidrogênio, formando um nitrocomposto (Ar-NO_2), conforme mostrado na Fig. 10.

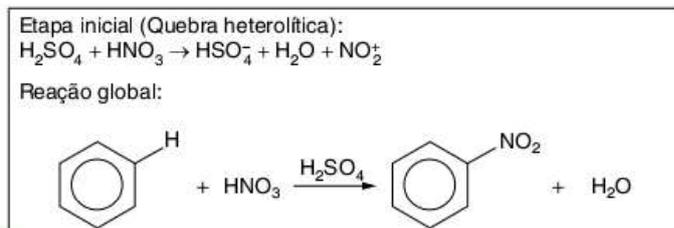
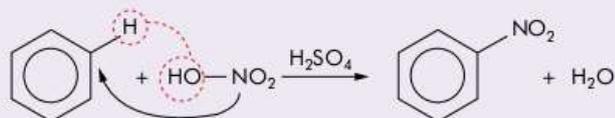


Fig. 10 Nitração do benzeno.

ATENÇÃO!

O ácido nítrico (HNO_3) também pode ser representado da seguinte maneira: $\text{HO}-\text{NO}_2$. Portanto, a reação pode ser representada simplificada da seguinte forma:



Sulfonação

Na reação de sulfonação, o hidrogênio é substituído por um grupo sulfônico ($-\text{SO}_3\text{H}$), para produzir o ácido benzenosulfônico ($\text{Ar}-\text{SO}_3\text{H}$) (Fig. 11). Nesse caso, a espécie reativa é a espécie química SO_3 , presente no ácido sulfúrico fumegante ou obtida por desidratação do ácido sulfúrico concentrado por aquecimento.

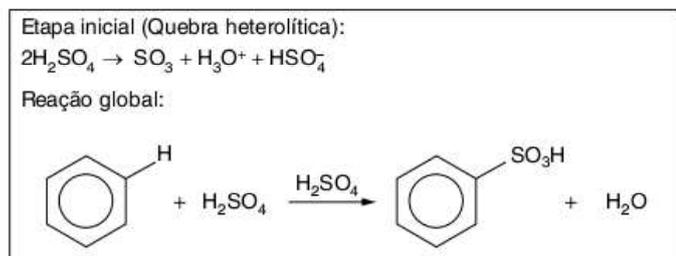
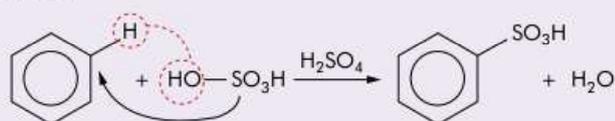


Fig. 11 Sulfonação do benzeno.

ATENÇÃO!

O ácido sulfúrico (H_2SO_4) também pode ser representado da seguinte maneira: $\text{HO}-\text{SO}_3\text{H}$. Portanto, é possível representar simplificada a reação da seguinte forma:



Alquilação de Friedel-Crafts

Nesse tipo de reação, o hidrogênio do anel aromático é substituído por um radical alquila proveniente de um haleto de alquila ($\text{R}-\text{X}$). Essa reação ocorre de forma semelhante à halogenação, pois o haleto de alquila é colocado para reagir com um ácido de Lewis, formando a espécie eletrofílica, conforme representado na Fig. 12.

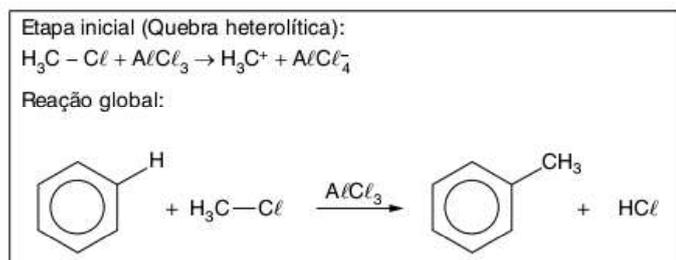


Fig. 12 Alquilação de Friedel-Crafts.

Nesse exemplo, foi utilizado o cloreto de metila, porém essa reação também pode acontecer com qualquer outro radical alquila e com o bromo ou o iodo.

Acilação de Friedel-Crafts

Trata-se de uma reação em que o hidrogênio do anel aromático é substituído por um grupo acila ($\text{R}-\text{C}(=\text{O})-$). Essa reação ocorre de forma semelhante à alquilação, pois o haleto de acila é colocado para reagir com um ácido de Lewis para formar a espécie eletrofílica, conforme representado na Fig. 13.

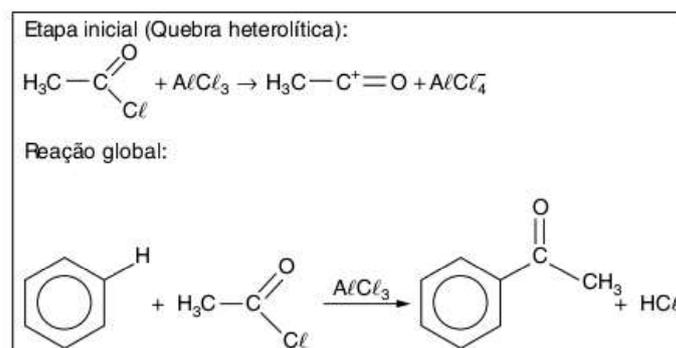
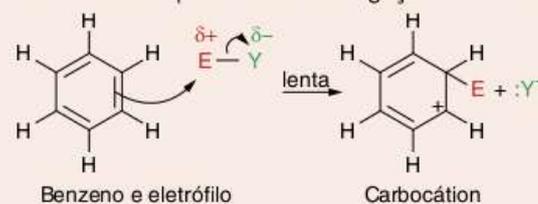


Fig. 13 Acilação de Friedel-Crafts.

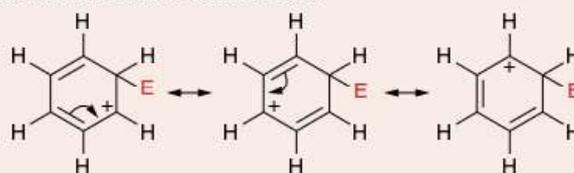
SAIBA MAIS

Mecanismo da reação de substituição aromática eletrofílica

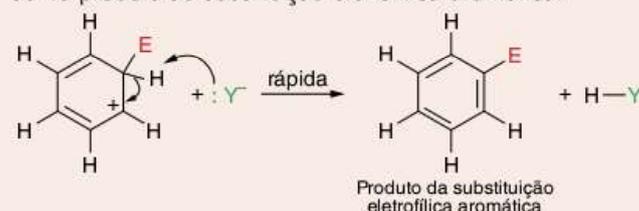
A primeira etapa é a determinante da velocidade. Nela, um carbocátion é formado quando um par de elétrons pi (π) do anel aromático é utilizado para formar uma ligação com o eletrófilo.



O carbocátion formado nessa etapa é estabilizado pela deslocalização de elétrons, representada pela ressonância entre as estruturas contribuintes:



Após sua formação, o carbocátion perde rapidamente um próton (H^+), restaurando a aromaticidade do anel e resultando no produto da substituição eletrofílica aromática.



Dirigência em aromáticos

Vimos, nos exemplos anteriores, que uma reação de substituição aromática eletrofílica qualquer leva à formação de um único composto monossustituído. No entanto, ao realizarmos uma segunda substituição, verifica-se, experimentalmente, que o primeiro grupo ligado no anel influencia, de maneira direta, a posição (*orto*, *meta* ou *para*, como na Fig. 14) em que ocorrerá a segunda substituição e, por essa razão, é chamado grupo dirigente.



Fig. 14 Posições *orto*, *meta* e *para* no benzeno monossustituído (representado por G).

Os grupos dirigentes são divididos em duas classes: **grupos *orto-para* dirigentes** e **grupos *meta* dirigentes**.

• Grupos *orto* e *para* dirigentes

Aqueles que, quando presentes no anel aromático, orientam a segunda substituição, preferencialmente nas posições *orto* e *para*, formando dois produtos principais. Os principais grupos *orto* e *para* dirigentes são mostrados na Tab. 1.

Amina	-NH ₂ , -NH-R, R-N-R
Hidróxi	-OH
Grupos alquila	-CH ₃ , -CH ₂ -CH ₃ , ...
Grupos arila	
Halogênios	-Cl, -Br, -I
Alcóxi	-O-R

Tab. 1 Principais grupos *orto* e *para* dirigentes.

Observe o exemplo da nitração do fenol, representado na Fig. 15, em que o grupo -OH é *orto* e *para* dirigente, portanto há formação de dois produtos, um na posição *orto* e um na posição *para*.

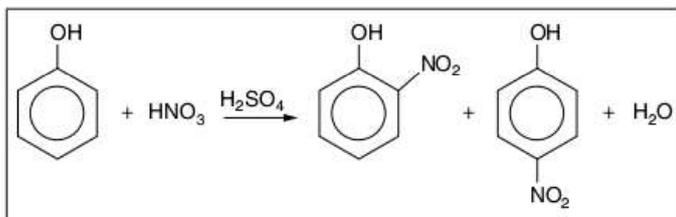


Fig. 15 Nitração do fenol.

• Grupos *meta* dirigentes

São grupos que, quando presentes no anel aromático, orientam a segunda substituição, preferencialmente na

posição *meta*. Os principais grupos *meta* dirigentes são mostrados na Tab. 2.

Nitro	-NO ₂
Sulfônico	-SO ₃ H
Carboxila	-COOH
Aldeído	-CHO
Carbonila	-CO-
Nitrila	-CN
Éster	-COOR

Tab. 2 Principais grupos *meta* dirigentes.

Observe o exemplo da Fig. 16, que representa a cloração do nitrobenzeno. Nesse caso, como o grupo -NO₂ é *meta* dirigente, há formação de um único produto na posição *meta*.

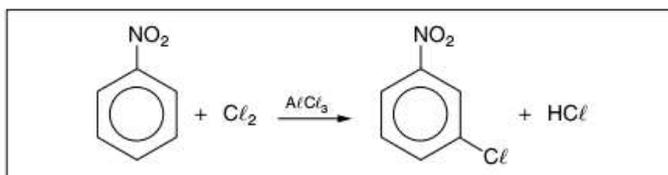


Fig. 16 Monocloração do nitrobenzeno.

Para prever os produtos de uma reação envolvendo um composto aromático monossustituído, basta verificar a que grupo pertence o primeiro substituinte. Observe que, no caso dos grupos *orto* e *para* dirigentes, o elemento ligado diretamente no anel aromático é sempre mais eletronegativo que o segundo. Dessa forma, esse elemento sempre apresentará carga negativa e, como consequência, o átomo de carbono do anel que está ligado diretamente a ele apresentará carga positiva.

Distribuindo as cargas alternadas ao redor do anel, verifica-se que as negativas ocuparão as posições *orto* e *para*. Como o reagente é sempre eletrofílico (tem afinidade por elétrons), ele será atraído para as posições em que aparecem cargas negativas (Fig. 17).

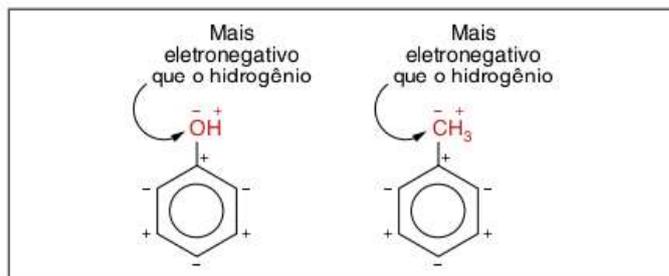


Fig. 17 Distribuição das cargas no benzeno monossustituído com um grupo *orto* e *para* dirigente.

No caso dos grupos *meta* dirigentes, o elemento ligado diretamente no anel aromático é sempre menos eletronegativo que o segundo. Dessa forma, esse elemento sempre apresentará carga positiva e, como consequência, o átomo de carbono do anel que está ligado diretamente a ele apresentará carga negativa.

Distribuindo as cargas alternadas ao redor do anel (Fig. 18), verifica-se que as negativas ocuparão a posição *meta*. Portanto, o reagente eletrofílico será atraído para as posições em que aparecem cargas negativas.

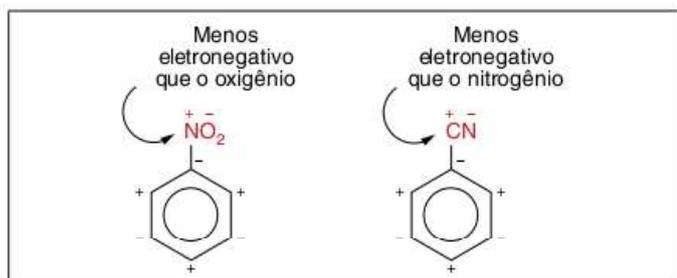


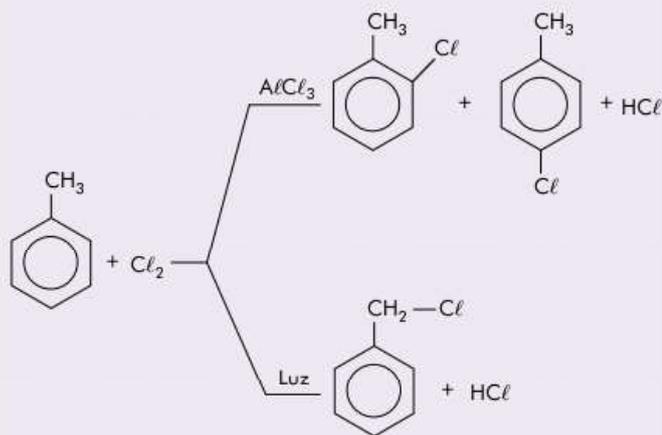
Fig. 18 Distribuição das cargas no benzeno monossustituído com um grupo *meta* dirigente.

ATENÇÃO!

Na reação de halogenação de alquilbenzenos, como o tolueno (metilbenzeno), sempre existirá a possibilidade de ocorrer substituição na cadeia lateral (grupo alquil) do anel ou no anel aromático.

Caso seja utilizada, nessa reação, luz ultravioleta ou calor, o halogênio sofrerá cisão homolítica, formando radicais livres e, conseqüentemente, a substituição acontecerá na cadeia lateral, como ocorre nos alcanos.

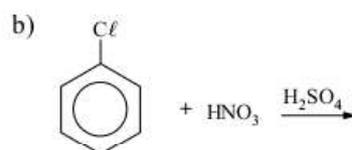
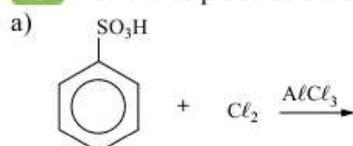
Se a reação for realizada no escuro, a frio e na presença de catalisadores que atuam como ácido de Lewis, o halogênio sofrerá cisão heterolítica, e a reação será de substituição aromática eletrofílica, conforme representado a seguir.



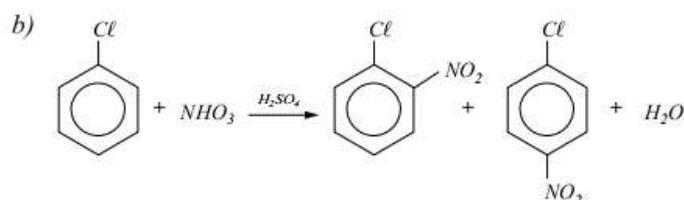
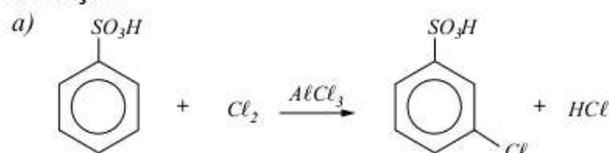
Halogenação do tolueno em duas condições diferentes.

Exercício resolvido

4 Escreva os produtos das seguintes reações:



Resolução:



Substituição do halogênio em haletos orgânicos

Os haletos de alquila podem sofrer reação de substituição nucleofílica. Isso se deve, principalmente, à existência de pelo menos uma ligação polar nesses compostos. Como os halogênios (representados pela letra X) são mais eletronegativos que o carbono, eles polarizam a ligação, deixando um carbono parcialmente positivo, conforme representado na Fig. 19.

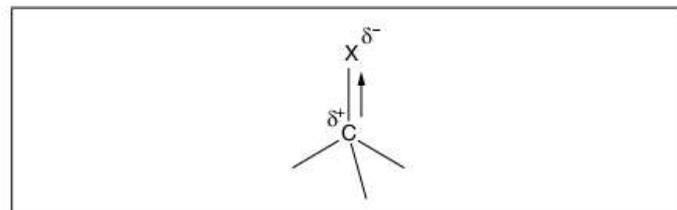


Fig. 19 Polarização da ligação carbono-halogênio.

Dessa forma, há possibilidade de o halogênio ser substituído por algum grupo nucleofílico (grupo com par de elétrons livres).

Observe o exemplo da Fig. 20, em que o cloro é substituído por um grupo hidroxila em meio aquoso.

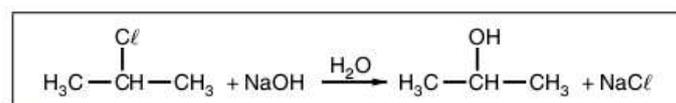


Fig. 20 Substituição do cloro por uma hidroxila.

Nesse caso, há um ataque dos íons hidroxila ao carbono com carga parcial positiva e conseqüente saída do ânion cloro, que se une ao cátion do sódio, formando um sal (Fig. 21).

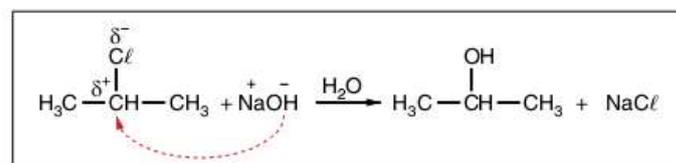


Fig. 21 Ataque do íon hidroxila ao carbono de carga parcial positiva.

No exemplo da Fig. 22, o bromo é substituído por um grupo hidroxila em meio aquoso, e novamente ocorre o ataque do íon hidroxila ao carbono de carga parcial positiva e a consequente saída do ânion brometo.

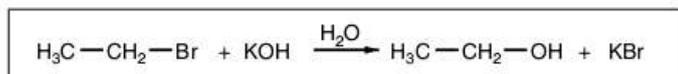


Fig. 22 Substituição do bromo por uma hidroxila.

Em razão da diferença entre a eletronegatividade dos halogênios, os iodetos de alquila são mais facilmente substituídos por hidroxilas, seguidos pelos brometos e cloretos. Os fluoretos praticamente não sofrem esse tipo de reação.

Com relação ao tipo de carbono em que está ligado o halogênio, o carbono terciário é mais reativo que o carbono secundário, que é mais reativo que o carbono primário.

Substituição da hidroxila em álcoois

Os álcoois podem sofrer reações de substituição em um processo semelhante ao de substituição de halogênio em haletos de alquila, visto anteriormente.

A reação de um álcool com um ácido halogenídrico (HCl, HBr ou HI), sob aquecimento, leva a um processo de substituição da hidroxila do álcool por um halogênio, formando o haleto correspondente. Observe a reação do propan-2-ol com ácido clorídrico concentrado, formando 2-cloropropano (Fig. 23).

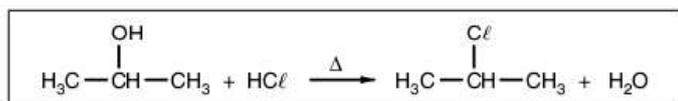


Fig. 23 Substituição da hidroxila pelo cloro.

Outro exemplo de substituição de hidroxila é o caso da **desidratação intermolecular de álcoois**. Nesse tipo de reação, a hidroxila de um álcool é substituída pelo grupo alcóxi (—O—R) do outro álcool, formando um éter. Observe, na Fig. 24, a reação de desidratação entre duas moléculas de etanol e a formação do éter dietílico.

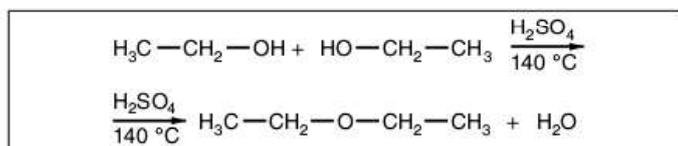
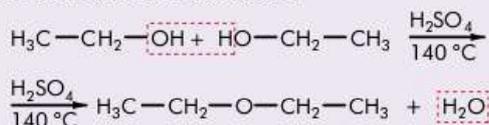


Fig. 24 Desidratação intermolecular do etanol.

ATENÇÃO!

Observe que, na desidratação intermolecular de álcoois, ocorre a formação de uma molécula de água. Podemos representar essa reação de forma simplificada a partir da reação entre um grupo hidroxila de um álcool com o hidrogênio da hidroxila do outro álcool.



Substituição em grupos acila

Trata-se de reações de substituição que ocorrem em ácidos carboxílicos, ésteres, anidridos e cloretos de ácidos carboxílicos, em que os grupos —OH, —OR, —OOCR ou —Cl, respectivamente, são substituídos por um grupo capaz de realizar ligação com a carbonila.

Reação de esterificação

O cientista alemão Emil Fischer e seus colaboradores descobriram, em 1895, que, ao aquecer um ácido carboxílico junto com um álcool, na presença de um ácido forte como catalisador (geralmente ácido sulfúrico), forma-se um éster. Essa reação pode ser representada de forma genérica, como na Fig. 25:

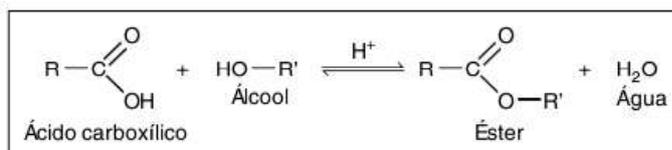


Fig. 25 Esterificação de Fischer.

Esse processo é chamado **esterificação de Fischer**, e é o método mais comum de se preparar um éster. Observe, na Fig. 26, o exemplo da formação do etanoato de metila a partir da reação entre o ácido etanoico e o metanol.

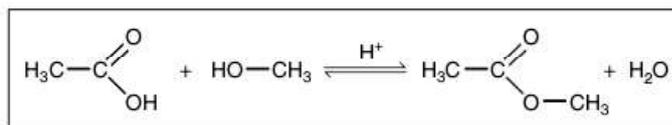


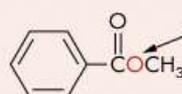
Fig. 26 Formação do etanoato de metila.

Observe que a esterificação de Fischer é, na verdade, um equilíbrio químico, ou seja, a reação catalisada por ácido é reversível, e a posição do equilíbrio, em geral, fica ligeiramente do lado dos produtos. Para fins preparativos, esse equilíbrio pode ser facilmente deslocado por meio da exploração do princípio de Le Châtelier. Portanto, a formação do éster pode ser favorecida pelo uso de excesso do álcool ou do ácido carboxílico, ou ainda pela remoção de um dos produtos.

SAIBA MAIS

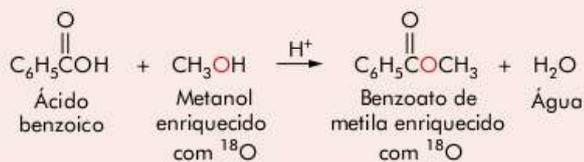
Mecanismo da esterificação catalisada por ácido

Uma questão importante sobre o mecanismo da esterificação catalisada por ácido diz respeito à origem do oxigênio do grupo alcóxi (—O—R). Por exemplo, o oxigênio do metóxi (—O—CH₃) do benzoato de metila vem do metanol ou do ácido benzoico?



Esse é o oxigênio presente originalmente no ácido benzoico, ou ele é o oxigênio do metanol?

Uma resposta dada foi fornecida por Irving Roberts e Harold C. Urey, da Universidade Columbia, em 1938. Eles prepararam metanol enriquecido com o isótopo de massa 18 do oxigênio. Quando essa amostra do metanol foi esterificada com ácido benzoico, o produto benzoato de metila continha todo ^{18}O que estava originalmente presente no metanol.



Os resultados da experiência de Roberts-Urey nos dizem que a ligação C—O do álcool é preservada durante a esterificação. O oxigênio, que é perdido como uma molécula de água, deve vir do ácido carboxílico.

CAREY, Francis A. **Química Orgânica**. Trad. Kátia A. Roque, Jane de Moura Menezes e Thelma Regina Matheus. 7. ed. São Paulo: AMGH, v. 2. p. 836-8.

Existem outros métodos de preparação de ésteres que não formam equilíbrio químico como na esterificação de Fischer, mas ocorrem por mecanismos semelhantes.

Podemos preparar um éster a partir da reação entre um anidrido de ácido e um álcool ou fenol, conforme representado nas Fig. 27 e Fig. 28.

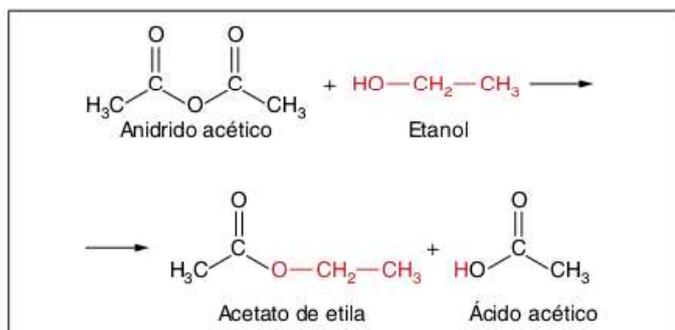


Fig. 27 Formação de um éster a partir da reação entre um anidrido e um álcool.

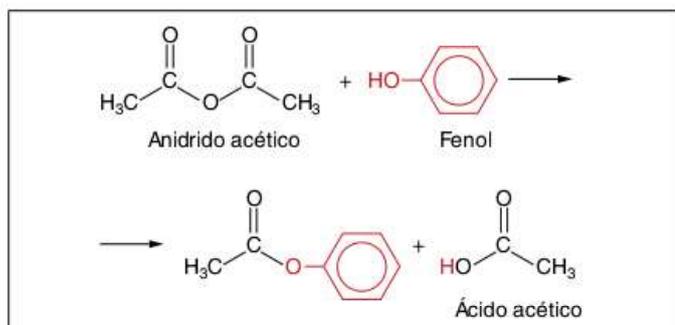


Fig. 28 Formação de um éster a partir da reação entre um anidrido e um fenol.

Esse método é utilizado na produção do ácido acetilsalicílico a partir do ácido salicílico, conforme representado na Fig. 29.

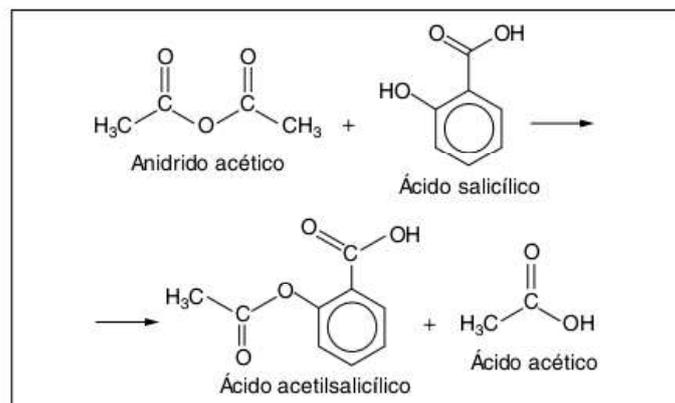


Fig. 29 Produção do ácido acetilsalicílico.

Outro método de preparação de ésteres é a partir da reação entre um cloreto de ácido carboxílico e um álcool ou fenol, conforme representado nas Fig. 30 e Fig. 31.

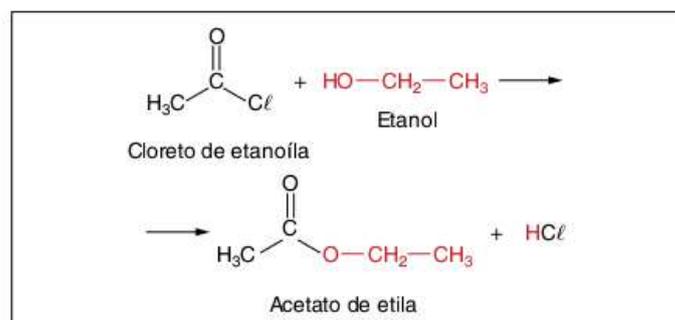


Fig. 30 Formação de um éster a partir da reação entre um cloreto de ácido e um álcool.

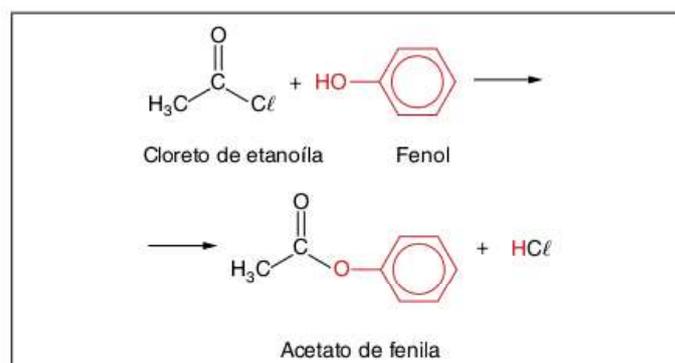


Fig. 31 Formação de um éster a partir da reação entre um cloreto de ácido e um fenol.

Hidrólise do éster catalisada por ácidos

Ésteres podem ser convertidos em ácidos carboxílicos em uma reação com água catalisada por ácido. Esse processo é chamado **hidrólise ácida** e é exatamente o inverso da reação de esterificação de Fischer, conforme representado na Fig. 32.

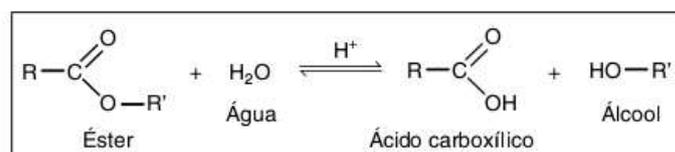


Fig. 32 Hidrólise ácida do éster.

Observe o exemplo da Fig. 33, em que o etanoato de metila sofre hidrólise em meio ácido, formando o ácido etanoico e o metanol.

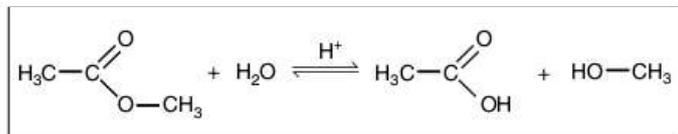


Fig. 33 Hidrólise ácida do etanoato de metila.

Hidrólise básica do éster

Nesse tipo de reação, ésteres reagem com uma solução concentrada de uma base forte (NaOH ou KOH), e seus produtos são um sal de ácido carboxílico e um álcool.

Observe o exemplo, na Fig. 34, da hidrólise básica do etanoato de metila com consequente formação do etanoato de sódio e do metanol.

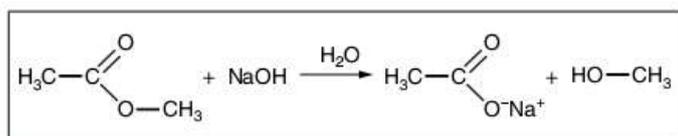


Fig. 34 Hidrólise básica do etanoato de metila.

ATENÇÃO!

Observe que a hidrólise básica do éster não é um equilíbrio, pois o sal de ácido carboxílico não reage com o álcool.

Esse processo também recebe o nome de **saponificação**, pois essa reação é utilizada na produção de sabão.



© DANTON | DREAMTIME.COM

A maioria dos sabões é produzida a partir de gorduras e óleos, que contêm três grupos ésteres. Após o tratamento do óleo ou da gordura com uma base forte, os grupos ésteres são hidrolisados, formando três moléculas de sal de ácido carboxílico (sabão) e o glicerol, conforme Fig. 35.

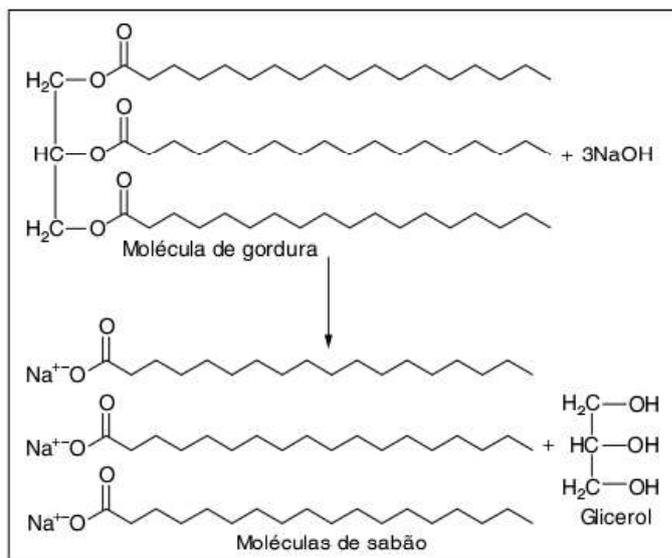


Fig. 35 Saponificação de uma molécula de gordura.

Transesterificação (alcoólise)

O processo de transesterificação consiste em transformar um éster em outro diferente, por meio da substituição do grupo alcóxi ($-\text{O}-\text{R}$) do éster por um grupo alcóxi diferente, proveniente de um álcool. A transesterificação pode ser representada, de forma genérica, como na Fig. 36:

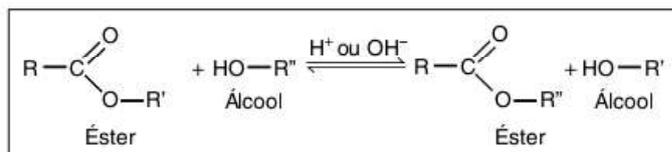


Fig. 36 Reação de transesterificação.

Observe que essa reação pode ser catalisada por um meio ácido ou por um meio básico e também forma um equilíbrio.

No exemplo a seguir (Fig. 37), o etanoato de metila, ao reagir com etanol, é transesterificado em etanoato de etila.

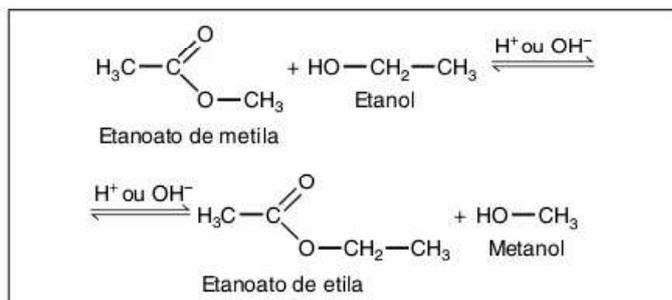


Fig. 37 Transesterificação do etanoato de metila.

A principal utilização da transesterificação é na obtenção do **biodiesel**, biocombustível que pode ser utilizado como substituto do diesel.

A produção do biodiesel consiste na reação de transesterificação de óleos vegetais ou gorduras animais (triglicerídeos)

com etanol ou metanol, na presença de catalisador, conforme representado na Fig. 38.

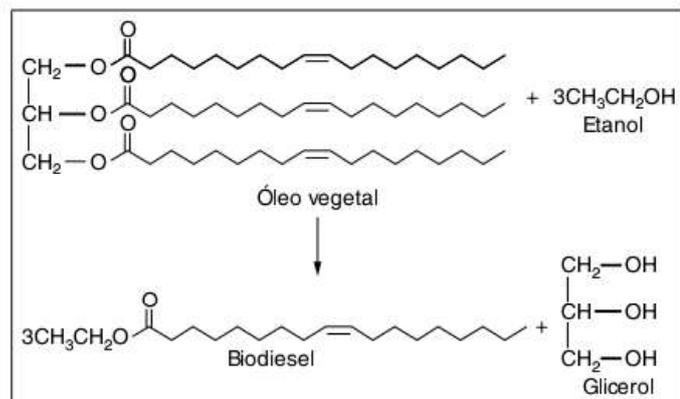


Fig. 38 Produção de biodiesel.

Reações de adição

Aquelas em que duas ou mais moléculas se unem, originando uma única molécula. As reações de adição são características de compostos orgânicos que têm ligações pi (π), sejam localizadas entre carbonos, como nos compostos insaturados (alcenos, alcinos, dienos etc.), sejam localizadas entre carbono e outros elementos, como o oxigênio ou o nitrogênio.

A ligação pi (π), por ser mais fraca que a ligação sigma (σ), exige uma quantidade menor de energia para quebrar. Dessa forma, em uma reação de adição, haverá quebra da ligação pi (π) e formação de duas novas ligações sigma (σ), conforme representado na Fig. 39:

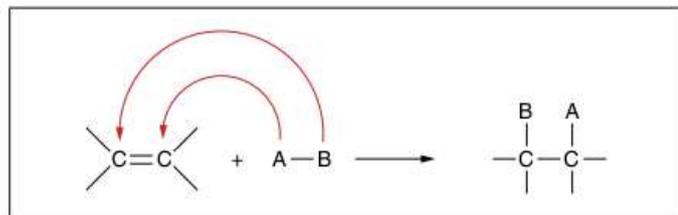


Fig. 39 Reação de adição genérica.

Adição em compostos insaturados (ligação π entre carbonos)

As reações de adição mais comuns em compostos insaturados são: hidrogenação, halogenação, adição de halogenidreto (HX) e hidratação.

Hidrogenação catalítica

Consiste na adição do gás hidrogênio (H_2) em ligações duplas ou triplas, na presença de catalisadores metálicos, como a platina (Pt), o níquel (Ni) ou o paládio (Pd).

Na hidrogenação catalítica dos alcenos ou cicloalcenos, o produto sempre será um composto saturado. Seguem alguns exemplos dessas reações (Fig. 40 e Fig. 41).

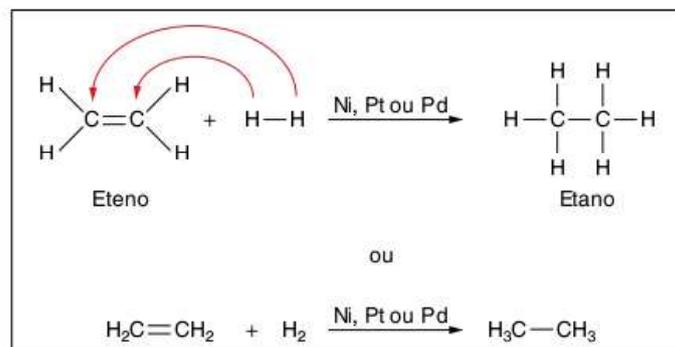


Fig. 40 Hidrogenação do eteno.

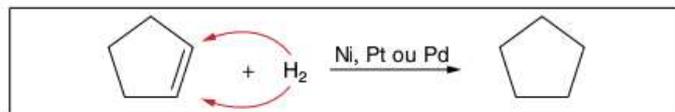
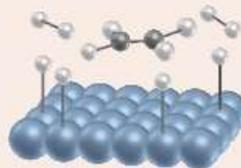


Fig. 41 Hidrogenação do ciclopenteno.

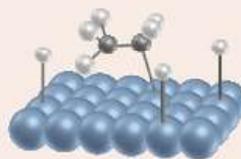
SAIBA MAIS

Mecanismo da hidrogenação de alcenos

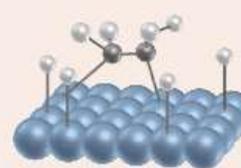
Etapa 1: As moléculas de hidrogênio reagem com átomos de metal na superfície do catalisador. A ligação σ hidrogênio-hidrogênio relativamente forte é quebrada e substituída por duas ligações fracas metal-hidrogênio.



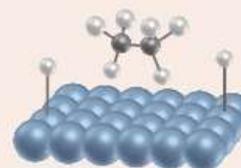
Etapa 3: Um átomo de hidrogênio é transferido da superfície do catalisador para um dos carbonos da ligação dupla.



Etapa 2: O alceno reage com o catalisador metálico. A componente π da ligação dupla entre os dois carbonos é substituída por duas ligações σ relativamente fracas carbono-metal.



Etapa 4: O segundo átomo de hidrogênio é transferido, formando o alceno. Os locais da superfície do catalisador nos quais a reação ocorreu ficam livres para aceitar moléculas adicionais de hidrogênio e alceno.



CAREY, Francis A. *Química Orgânica*. Trad. Kátia A. Roque, Jane de Moura Menezes e Thelma Regina Matheus. 7. ed. São Paulo: AMGH, 2011. v. 1. p. 255.

Na hidrogenação de alcinos, o produto formado pode ser um alceno (hidrogenação parcial) ou um alceno (hidrogenação total). Se for utilizado apenas um mol de H_2 , ocorrerá hidrogenação parcial, com consequente formação de um alceno, conforme representado na Fig. 42.

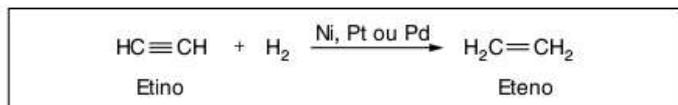


Fig. 42 Hidrogenação parcial do etino.

Se forem utilizados dois mols de H_2 , será obtido um alceno (Fig. 43).

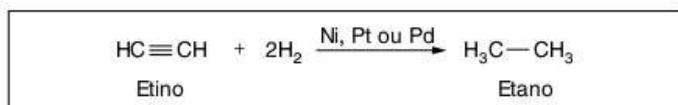


Fig. 43 Hidrogenação total do etino.

Halogenação

Consiste na adição de Cl_2 , Br_2 , ou I_2 em ligações duplas ou triplas. Como os halogênios são muito eletronegativos e têm muita afinidade pelos elétrons de uma ligação pi (π), essa reação normalmente não requer nenhum tipo de condição especial, como catalisadores ou aquecimento.

A halogenação de uma ligação dupla produz um di-haleto vicinal (molécula com dois halogênios em carbonos vizinhos), conforme representado na reação genérica a seguir (Fig. 44).

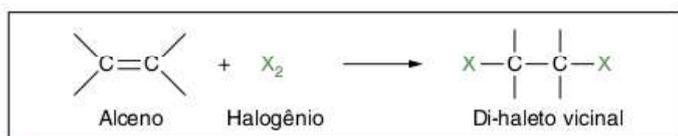


Fig. 44 Adição de halogênio (X_2) em um alceno.

Seguem alguns exemplos de adição de halogênios em ligações duplas (Fig. 45 e Fig. 46).

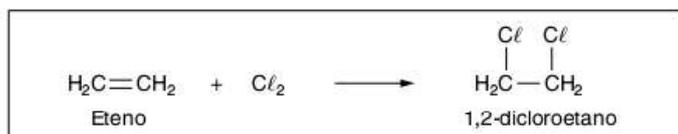


Fig. 45 Adição de cloro no eteno.

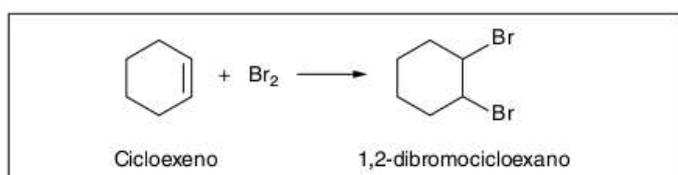


Fig. 46 Adição de bromo no cicloexeno.

No caso da halogenação de ligações triplas entre carbonos, o comportamento será igual ao da reação de hidrogenação,

podendo ser parcial ou total. O produto formado dependerá da quantidade estequiométrica utilizada de halogênio. Para um mol de halogênio, a adição será parcial; para dois mols de halogênio, a adição será total, conforme representado na Fig. 47.

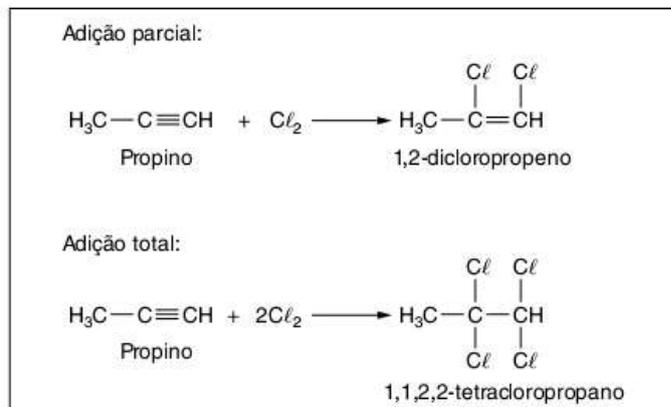


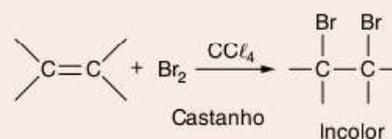
Fig. 47 Adição parcial e adição total de cloro no propino.

SAIBA MAIS

Teste de bromo

Um teste comum para verificar se uma cadeia alifática é saturada ou insaturada consiste na reação com solução de bromo (Br_2/CCl_4).

Essa solução apresenta uma coloração castanha. Se o composto for insaturado reagirá com o bromo (Br_2) presente na solução, provocando seu descolorimento.



Se o composto for saturado, a reação não acontece, ou seja, não haverá descolorimento da solução.



A coloração da solução à esquerda se deve à presença de bromo. Ao ser adicionado um alceno nessa solução, este reage com o bromo, descolorindo-a (tubo da direita).

No tubo de ensaio à esquerda temos a solução de bromo (castanho), e, no tubo de ensaio à direita, a solução incolor obtida pela reação com composto insaturado.

Adição de halogenidreto (HX)

Os halogenidretos (HCl, HBr e HI) têm a ligação do hidrogênio com o halogênio muito polarizada e podem reagir facilmente com os elétrons pi (π) de um composto insaturado. Essa reação é catalisada pelos próprios íons H^+ provenientes dos ácidos halogenídricos.

Quando essa reação é realizada em alcenos, o produto obtido será um haleto de alquila, conforme representado na Fig. 48.

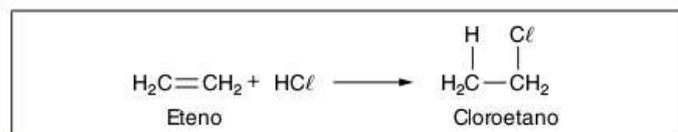


Fig. 48 Adição do HCl no eteno.

Observe que, nesse caso, como a molécula do eteno é simétrica, será obtido apenas um produto, já que a entrada do cloro em qualquer um dos dois carbonos da ligação dupla leva à formação do mesmo produto.

Considere agora a adição do HCl no propeno. Nesse caso, é possível a formação de dois produtos, o 1-cloropropano e o 2-cloropropano (Fig. 49).

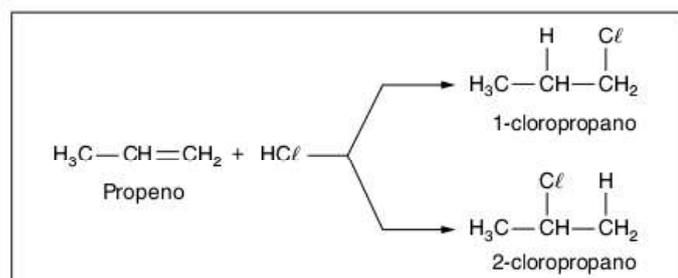


Fig. 49 Possíveis produtos da adição do HCl no propeno.

Apesar de serem possíveis dois produtos, na prática, é formado apenas o 2-cloropropano, pois a adição de HX a um alceno segue a regra experimental observada, em 1869, pelo químico russo Vladimir Markovnikov, que estabelece: **Na adição de HX a um alceno, o hidrogênio é adicionado ao carbono mais hidrogenado da ligação dupla.** Dessa forma, a reação de adição do HCl ao propeno deve ser representada conforme a Fig. 50.

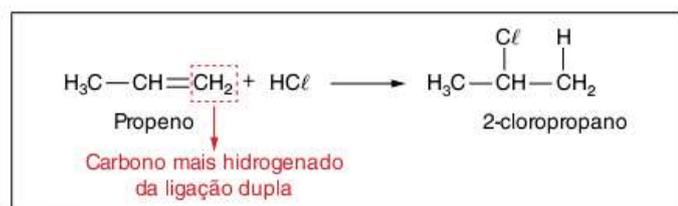


Fig. 50 Adição do HCl no propeno.

ATENÇÃO!

A adição de HX em ligações triplas também obedece à regra de Markovnikov.

Adição de HBr na presença de peróxido

A única exceção à regra de Markovnikov é quando se realiza a adição de HBr a uma ligação dupla em presença de peróxido. Nesse caso, o hidrogênio é adicionado ao carbono menos hidrogenado da ligação dupla, pois a presença do peróxido altera o mecanismo de adição eletrofílica para radicais livres, em razão de uma cisão homolítica do HBr (Fig. 51).

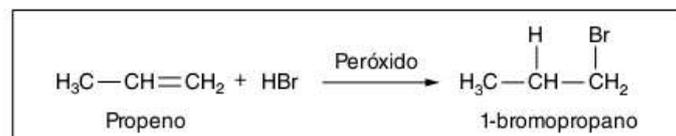


Fig. 51 Adição de HBr em presença de peróxido.

Esse efeito é conhecido como efeito peróxido, regra anti-Markovnikov ou regra de Karasch.

Hidratação

Consiste na adição de água (H_2O) em ligações duplas ou triplas. Essas reações são catalisadas com um ácido forte e também obedecem à regra de Markovnikov, pois o mecanismo é semelhante à adição de HX.

Quando hidratamos uma ligação dupla, o produto formado será sempre um álcool, conforme representado nas Fig. 52 e Fig. 53.

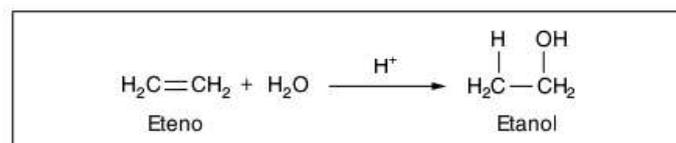


Fig. 52 Hidratação do eteno.

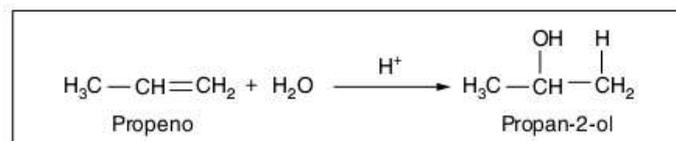


Fig. 53 Hidratação do propeno.

Quando essa reação é realizada em alcinos, o produto obtido será um enol, que é um composto instável e tautomeriza, formando um composto carbonílico (aldeído ou cetona), conforme representado nas Fig. 54 e Fig. 55.

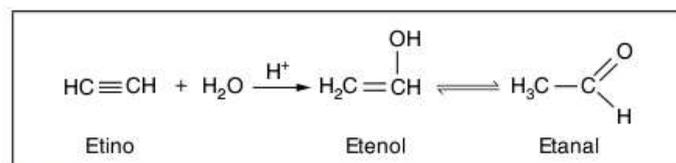


Fig. 54 Hidratação do etino.

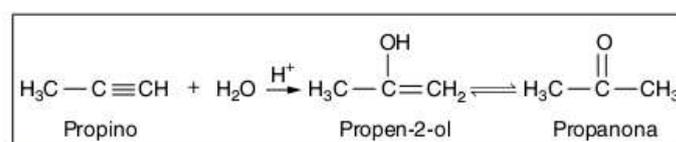


Fig. 55 Hidratação do propino.

Dessa forma, não é possível adicionar dois mols de H_2O em ligações triplas.

Adição em alcadienos

Como os alcadienos apresentam duas ligações duplas na cadeia, podem sofrer adição de um ou dois mols do reagente. Tanto os alcadienos acumulados quanto os isolados reagem com um ou dois mols de reagentes, de maneira semelhante aos alcenos, sem nenhuma anomalia no comportamento.

Já os alcadienos conjugados apresentam um comportamento diferente quando realizamos a adição de apenas um mol de reagente, pois acontece um fenômeno de ressonância. Observe, na Fig. 56, o exemplo da adição do bromo (Br_2) no buta-1,3-dieno.

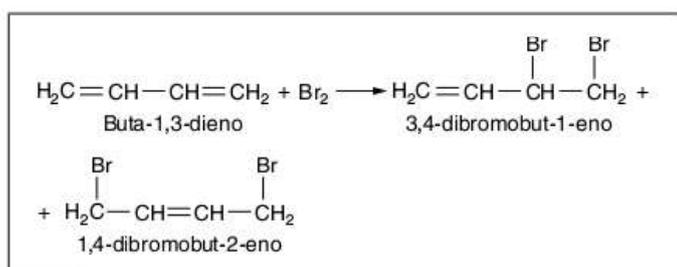
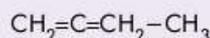


Fig. 56 Adição de bromo no buta-1,3-dieno.

ATENÇÃO!

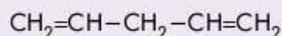
Classificação dos alcadienos

- Alcadienos acumulados: aqueles em que as ligações duplas partem de um mesmo carbono.



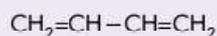
O propadieno é um alcadieno acumulado.

- Alcadienos isolados: aqueles em que as ligações duplas são separadas por, pelo menos, duas ligações simples.



O penta-1,4-dieno é um alcadieno isolado.

- Alcadienos conjugados: aqueles em que as ligações duplas aparecem alternadamente.



O buta-1,3-dieno é um alcadieno conjugado.

O comportamento esperado, nesse caso, era o da adição do reagente em uma das ligações duplas, formando o composto 3,4-dibromobut-1-eno, mas, em razão da ressonância existente na molécula, há também a formação do composto 1,4-dibromobut-2-eno, em uma adição denominada **adição 1,4**.

Na prática, costuma-se obter uma mistura dos dois compostos, e a proporção entre eles depende da temperatura da reação.

Adição em aromáticos

Por apresentarem ressonância eletrônica, os compostos aromáticos são muito estáveis e normalmente sofrem reações de substituição eletrofílica, conforme foi visto no tópico de reações de substituição. No entanto, é possível realizar reações de adição em aromáticos em condições especiais de temperatura e pressão.

Hidrogenação do benzeno

É possível realizar a hidrogenação total do benzeno a $180^\circ C$ e 140 atm de pressão, formando cicloexano (Fig. 57).

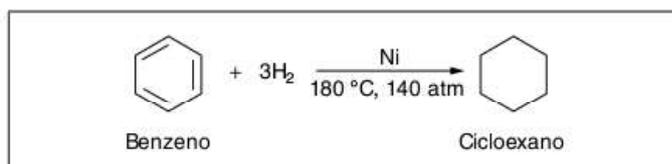


Fig. 57 Hidrogenação do benzeno.

Halogenação do benzeno

Também é possível, em condições especiais de temperatura e pressão, realizar a adição de cloro ao benzeno (Fig. 58).

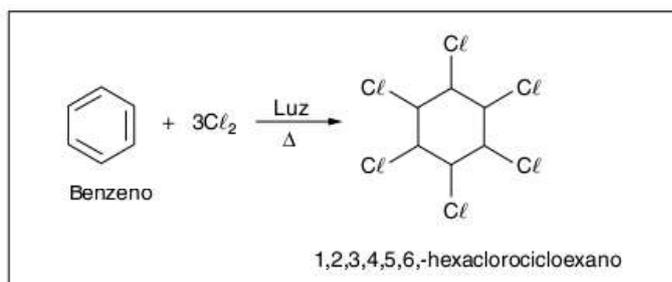


Fig. 58 Cloração do benzeno.

Adição versus substituição em ciclanos

Assim como os alcanos, os ciclanos sofrem preferencialmente reações de substituição. No entanto, alguns podem sofrer reações de adição, em razão de uma tensão nas suas ligações.

Teoria das tensões de Baeyer

O químico alemão Adolf von Baeyer desenvolveu, em 1885, a **teoria das tensões dos anéis** para explicar as diferentes reatividades dos ciclanos.

Nos ciclanos, todos os carbonos são híbridos sp^3 . Dessa forma, a geometria mais estável para esses carbonos é a tetraédrica, com ângulos de $109^\circ 28'$ entre as ligações simples.

No caso do ciclopropano, temos obrigatoriamente uma molécula plana com ângulos de 60° entre as ligações. Essa grande diferença entre o ângulo real e o ângulo mais estável para o carbono sp^3 ($109^\circ 28' - 60^\circ = 49^\circ 28'$) é responsável por uma tensão nas ligações do ciclopropano, pois a interpolação dos orbitais não ocorre de maneira eficiente (Fig. 59).

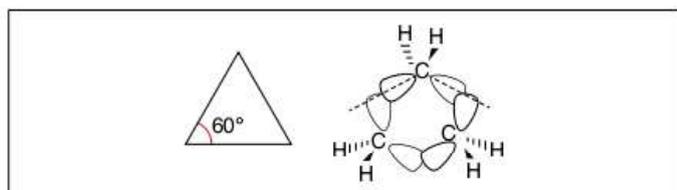


Fig. 59 Ângulo interno e interpolação dos orbitais do ciclopropano.

No ciclobutano, se considerado plano, a diferença entre os ângulos é menor ($109^{\circ}28' - 90^{\circ} = 19^{\circ}28'$) e, conseqüentemente, as tensões nas ligações também são menores que no ciclopropano (Fig. 60).

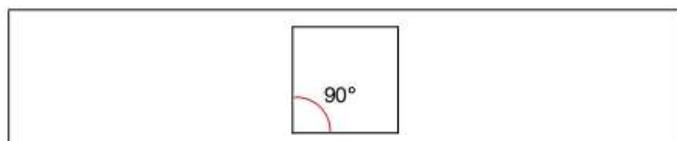


Fig. 60 Ângulo interno do ciclobutano.

No caso do ciclopentano, o ângulo interno do pentágono regular é de 108° (Fig. 61), o que faz com que a diferença entre os ângulos seja menor ainda ($109^{\circ}28' - 108^{\circ} = 1^{\circ}28'$). Dessa forma, há pouca tensão nas ligações.

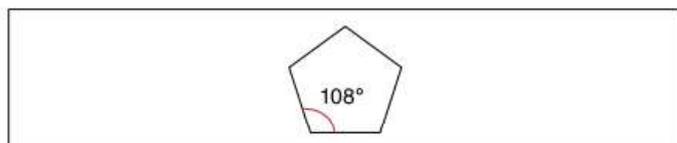


Fig. 61 Ângulo interno do ciclopentano.

Quanto maior for a diferença entre o ângulo teórico e o ângulo real, maior será a instabilidade do ciclo (Fig. 62) e, conseqüentemente, maior a tendência de reagir com quebra do anel.

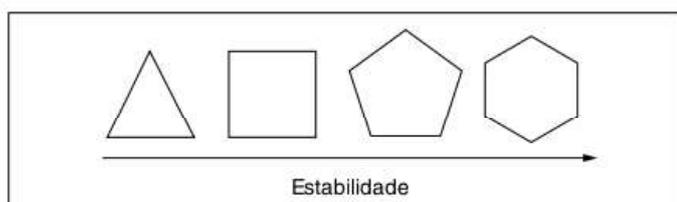


Fig. 62 Estabilidade crescente dos ciclanos.

Baeyer erroneamente indicou que deveria existir uma instabilidade no anel do ciclohexano, pois o ângulo interno de um hexágono regular (120°) é maior que $109^{\circ}28'$. No entanto, experimentalmente, verifica-se que o anel do ciclohexano é muito estável, ou seja, é difícil quebrar sua ligação.

A falha na teoria das tensões de Baeyer foi considerar o ciclohexano uma molécula plana, quando, na verdade, ela pode adquirir as conformações tridimensionais **cadeira** e **barco** (Teoria de Sasche-Mohr), conforme Fig. 63. Essas conformações fecham os ângulos internos do ciclo até

atingirem o valor de $109^{\circ}28'$. Dessa forma, não existem tensões nas ligações do ciclohexano.

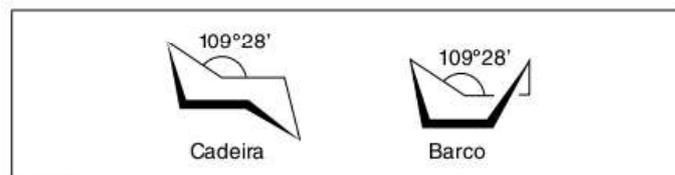


Fig. 63 Conformações do ciclohexano.

A conformação cadeira do ciclohexano é mais estável que a conformação barco, por apresentar maior distância entre os ligantes dos carbonos das extremidades.

Hidrogenação

Ciclanos pequenos podem sofrer reações de adição de hidrogênio com conseqüente abertura do anel. Observe os exemplos a seguir (Fig. 64).

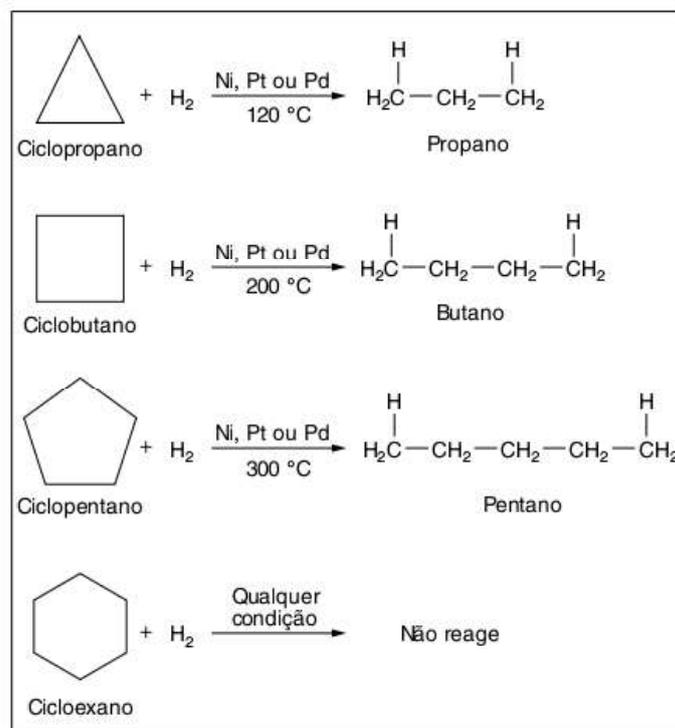


Fig. 64 Hidrogenação de ciclanos.

Note que, com o aumento da estabilidade do anel, aumenta a temperatura necessária para que ocorra a hidrogenação da cadeia. O ciclohexano não sofre reação de adição por ser muito mais estável que os demais.

Halogenação

A reação de adição de halogênio também pode ser realizada nos ciclanos. Nesse caso, quando a tensão diminui, a reação de adição dá lugar à reação de substituição. Observe os exemplos da Fig. 65.

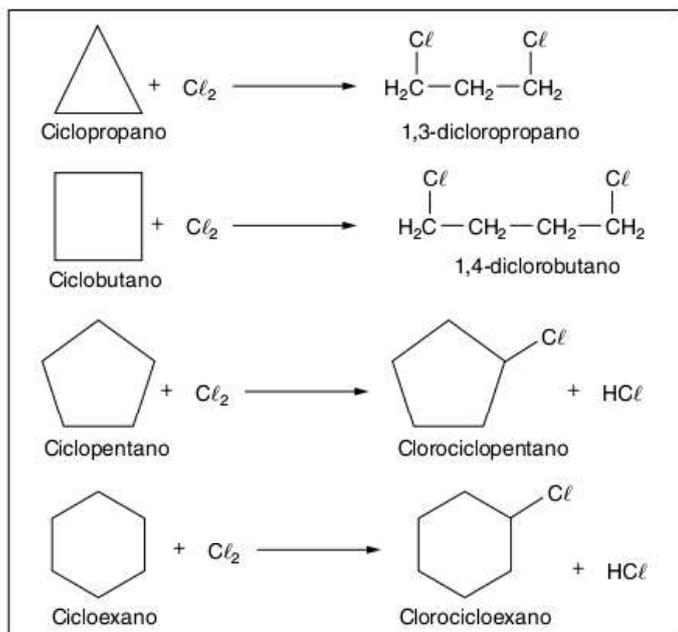


Fig. 65 Halogenação de ciclanos.

Adição em carbonilas (ligação pi entre carbono e oxigênio)

As carbonilas também podem sofrer reações de adição com quebra da ligação pi (π), conforme mostra a reação genérica representada na Fig. 66:

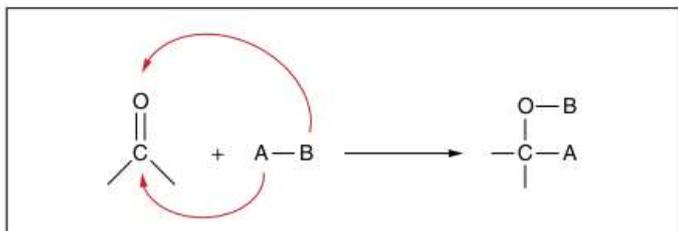


Fig. 66 Adição em carbonila.

Hidrogenação de carbonilas

As carbonilas presentes em aldeídos e cetonas podem sofrer adição de hidrogênio, de forma semelhante à hidrogenação de ligação dupla entre carbonos, formando álcoois primários e secundários, respectivamente. Observe, na Fig. 67, a hidrogenação do etanal e da propanona.

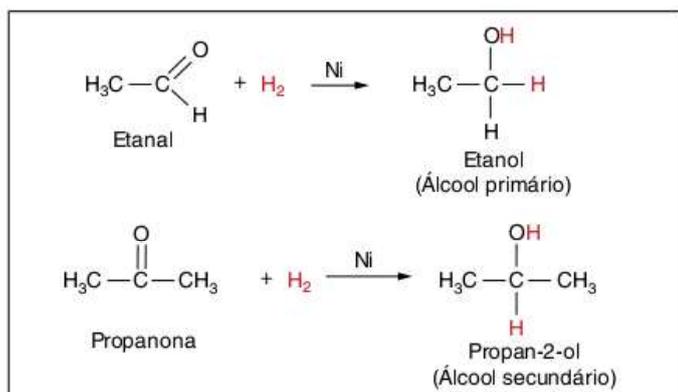


Fig. 67 Hidrogenação do etanal e da propanona.

Adição de reagente de Grignard (RMgX)

Os compostos de Grignard apresentam fórmula geral RMgX, em que R é um radical orgânico, Mg é o metal magnésio, e X, um halogênio. São substâncias orgânicas que pertencem a um grupo de compostos ditos organometálicos, pois apresentam, em sua constituição, um metal ligado diretamente a um carbono de um radical orgânico.

O reagente de Grignard é preparado reagindo-se um haleto orgânico com magnésio metálico em solução de éter, conforme representado a seguir (Fig. 68).

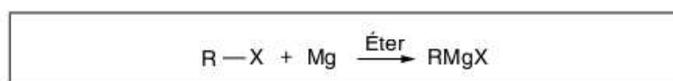


Fig. 68 Preparação do reagente de Grignard.

A reação de Grignard é uma ferramenta importante na formação de ligações carbono-carbono, pois o composto organometálico formado tem um carbono com carga parcial negativa, uma vez que está ligado diretamente ao magnésio. Isso permite o ataque a carbonos com carga parcial positiva, como os das carbonilas.

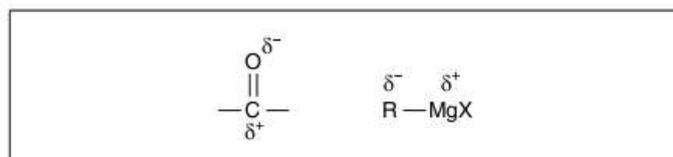
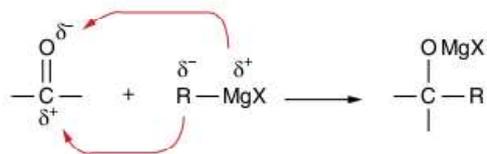


Fig. 69 Cargas parciais da carbonila e do reagente de Grignard.

Os compostos de Grignard são muito sensíveis à presença de água. O carbono com carga parcial negativa remove hidrogênio positivo da água e transforma-se em um hidrocarboneto. Por essa razão, a reação de Grignard deve ser realizada em duas etapas:

1ª etapa: adição do reagente de Grignard à carbonila em meio anidro (sem água).



2ª etapa: tratamento do sal formado com água.



Seguem, nas Fig. 70 e Fig. 71, alguns exemplos de adição de reagentes de Grignard em aldeídos e cetonas.

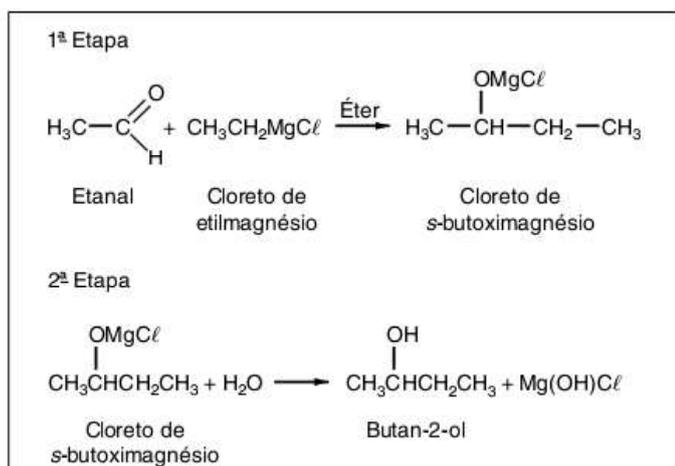


Fig. 70 Adição de um reagente de Grignard no etanal.

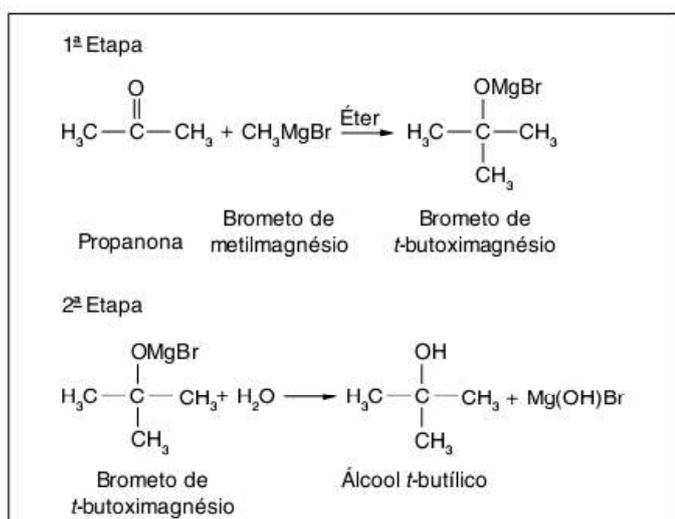
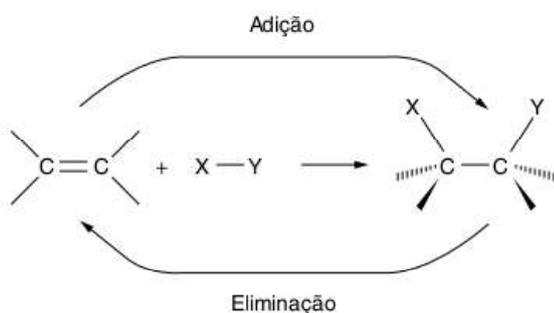


Fig. 71 Adição de um reagente de Grignard na propanona.

Reações de eliminação

De forma geral, as reações de eliminação são o oposto das reações de adição, pois se formam dois ou mais produtos a partir de um reagente.



As duas reações de eliminação mais comuns para a formação de alcenos são a eliminação de HX (desidro-halogenação) e a desidratação intramolecular de álcoois.

Eliminação de HX

Normalmente ocorre pela reação de um haleto de alquila com uma base forte (NaOH ou KOH) em um meio alcoólico. Essa reação é um excelente método de preparação de alcenos.

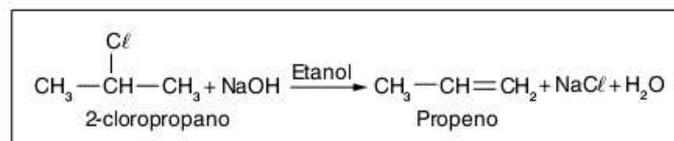


Fig. 72 Eliminação do HCl do 2-cloropropano.

Existem casos em que a eliminação de HX pode formar diferentes alcenos. De acordo com a regra formulada pelo químico russo Alexander Zaitsev, em 1875, em uma reação de eliminação, o alceno que se forma preferencialmente é o que contém maior número de grupos alquilas ligados aos átomos de carbono da ligação dupla.

Considerando que o carbono com o maior número de grupos alquilas ligados a ele apresentará o menor número de hidrogênios, podemos reescrever a regra de Zaitsev da seguinte forma: “Na eliminação de HX, o carbono que perde o hidrogênio é o carbono menos hidrogenado”. Observe o exemplo da Fig. 73:

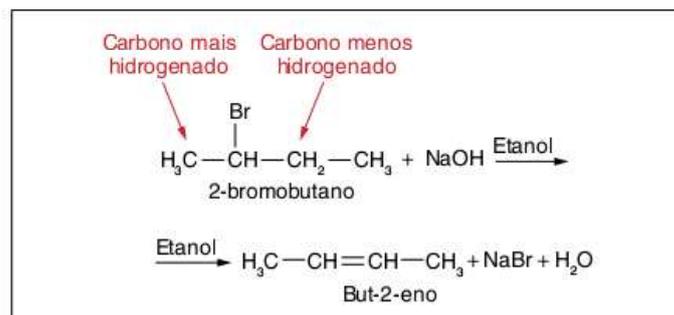


Fig. 73 Eliminação de HBr do 2-bromobutano.

Desidratação intramolecular de álcoois

Esse tipo de reação acontece quando uma molécula de água é eliminada de uma molécula de álcool, formando um alceno.

Adesidratação de álcoois costuma ser realizada na presença de um catalisador ácido, como o ácido sulfúrico (H₂SO₄), e mediante aquecimento. Observe o exemplo das Fig. 74 e Fig. 75.

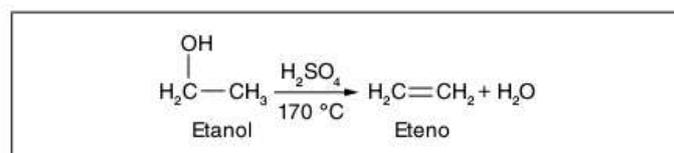


Fig. 74 Desidratação intramolecular do etanol.

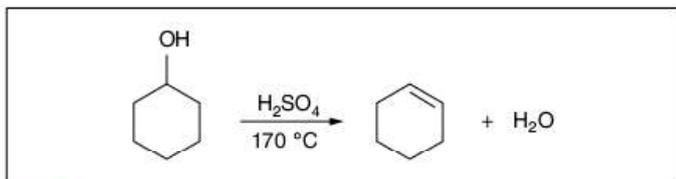


Fig. 75 Desidratação intramolecular do cicloexanol.

A desidratação intramolecular também segue a regra de Zaitsev, ou seja, caso existam duas ou mais possibilidades de eliminação de hidrogênio, este deve ser eliminado do carbono menos hidrogenado.

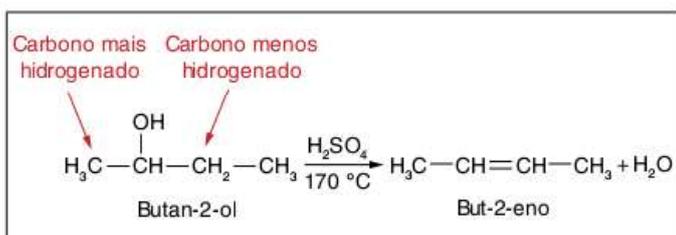
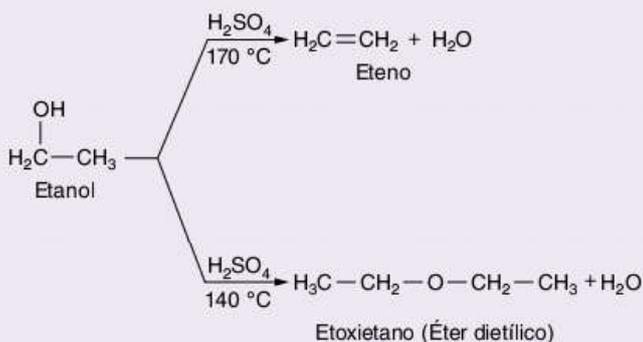


Fig. 76 Desidratação intramolecular do butan-2-ol.

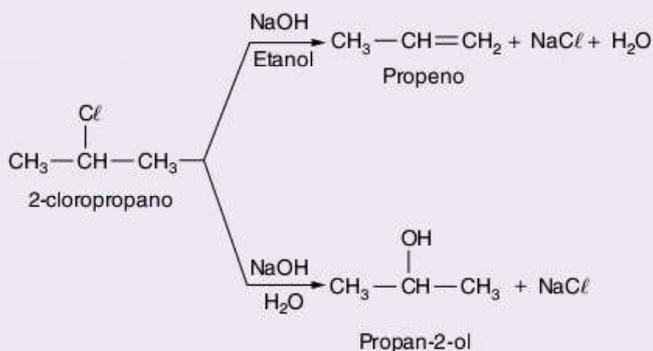
ATENÇÃO!

A reação de eliminação sempre compete com a de substituição. É comum que pequenas variações nas condições reacionais resultem em produtos distintos, conforme representado a seguir.

Desidratações intramolecular e intermolecular de álcool:



Substituição do halogênio e eliminação de HX



Reações de oxidação de compostos orgânicos

Essas reações são aquelas que envolvem o aumento do NOX do elemento carbono, que pode variar entre +4 e -4, dependendo dos elementos que estão ligados a ele (Fig. 77).

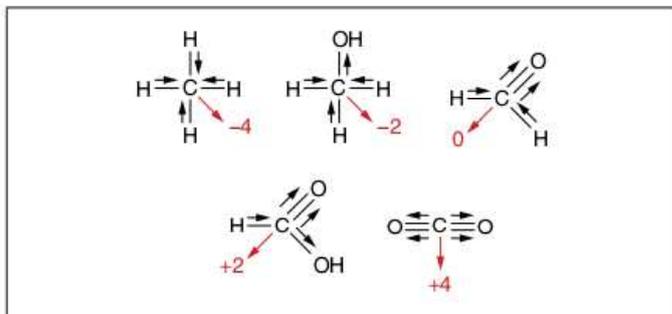


Fig. 77 NOX do carbono em alguns compostos.

Reações de combustão

A combustão é a reação de oxidação mais comum, e a maioria dos compostos pode sofrer-lá. Sempre que existirem, em um composto, ligações carbono-carbono ou carbono-hidrogênio, o composto orgânico poderá reagir com o gás oxigênio (O_2).

Na combustão completa de compostos orgânicos formados por carbono, hidrogênio e/ou oxigênio, os produtos formados são CO_2 e H_2O . Observe alguns exemplos de combustão completa de compostos orgânicos (Fig. 78 a Fig. 82).

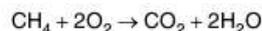


Fig. 78 Combustão completa do metano.

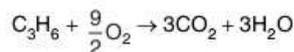


Fig. 79 Combustão completa do propeno.

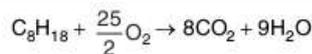


Fig. 80 Combustão completa do octano.

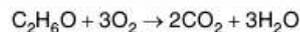


Fig. 81 Combustão completa do etanol.

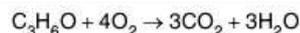


Fig. 82 Combustão completa da acetona.

Quando a quantidade de gás oxigênio (O_2) for insuficiente, a combustão será incompleta. Nessas reações, geralmente ocorrem tanto a formação de CO_2 como a de CO (monóxido de carbono) e C (fuligem ou negro de fumo). No entanto, quando representamos uma reação de combustão incompleta, costuma-se colocar apenas um desses produtos (CO ou C), pois, dessa forma, torna-se possível balancear a reação sem a necessidade de conhecer a proporção dos produtos.

Seguem (Fig. 83 a Fig. 85) alguns exemplos de reações de combustão incompleta.

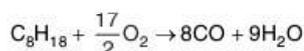


Fig. 83 Combustão incompleta do octano.

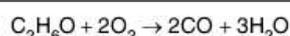


Fig. 84 Combustão incompleta do etanol.

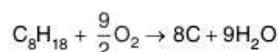


Fig. 85 Combustão incompleta (com formação de fuligem) do octano.

Reação de oxidação de álcool

Álcoois sofrem oxidação quando colocados na presença de um agente oxidante. Os dois reagentes mais utilizados em laboratório para promover a oxidação de um álcool são o KMnO_4 (permanganato de potássio) ou o $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (dicromato de potássio), ambos em meio ácido (normalmente H_2SO_4), a quente.

Esses agentes oxidantes liberam oxigênio nascente [O], que remove um ou mais hidrogênios do carbono ligado ao grupo —OH.

Um álcool primário contém dois hidrogênios ligados no carbono da hidroxila. Dessa forma, pode perder um hidrogênio, formando um aldeído (oxidação parcial), ou pode perder os dois hidrogênios, formando um ácido carboxílico (oxidação total), conforme representado na Fig. 86.

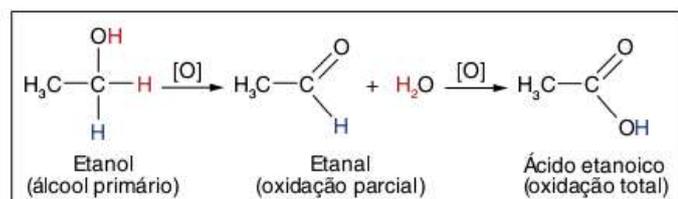


Fig. 86 Oxidação do etanol.

SAIBA MAIS

O teste do bafômetro

O etanol é um álcool primário e reage com o dicromato de potássio, em condições ácidas (solução de cor laranja), produzindo o ácido etanoico (ácido acético).

No processo, o etanol é oxidado, e o cromo, presente no dicromato de potássio, é reduzido de Cr^{6+} para Cr^{3+} . A nova substância de cromo tem uma cor diferente e, portanto, o progresso da reação pode ser controlado pela variação de sua cor, de laranja ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) para verde (Cr^{3+}).

Essa reação constitui a base para a maioria dos testes de bafômetro que avaliam o nível de álcool no sangue. O teste consiste em um tubo, com um saco acoplado a uma das extremidades. O interior do tubo contém sílica gel impregnada por $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Conforme o motorista assopra através do tubo, o álcool presente na respiração reage com o agente oxidante e ocorre uma mudança de cor. O grau de mudança de cor fornece uma indicação do teor de álcool no sangue do motorista.



Tubo utilizado para o teste do bafômetro.

Nos bafômetros mais modernos, a quantidade de álcool é medida pela alteração na condutividade elétrica de sensores pela formação dos produtos da reação de oxidação do metanol.

Já um álcool secundário apresenta apenas um hidrogênio ligado no carbono da hidroxila. Dessa forma, perde seu único hidrogênio e forma uma cetona (Fig. 87).

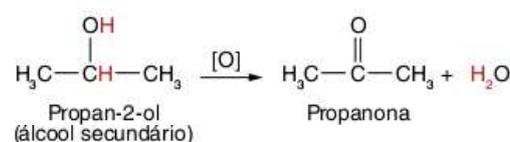


Fig. 87 Oxidação do propano-2-ol.

Um álcool terciário não contém hidrogênio ligado no carbono da hidroxila, portanto não sofre oxidação na presença desses agentes oxidantes (Fig. 88).

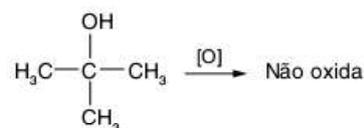


Fig. 88 Não oxidação do 2-metilpropan-2-ol.

ATENÇÃO!

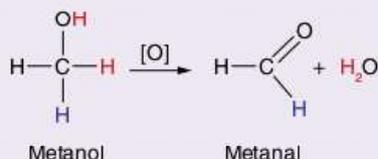
Oxidação do metanol

O metanol é o único álcool com três hidrogênios ligados no carbono da hidroxila e, dessa forma, tem três etapas de oxidação.

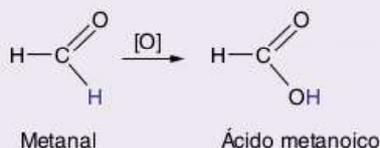
Sua oxidação apresentará, como produtos intermediários, o metanal e o ácido metanoico. Este será oxidado a ácido carbônico (H_2CO_3), que, por ser instável, sofre decomposição, formando gás carbônico (CO_2) e água (H_2O).

Observe, a seguir, as etapas de oxidação do metanol.

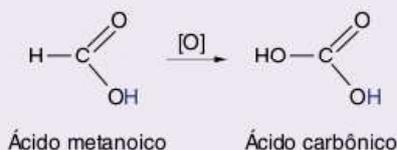
1ª Etapa: o metanol é oxidado e forma o metanal



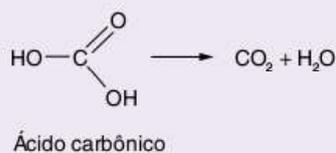
2ª Etapa: o metanal é oxidado e forma o ácido metanoico



3ª Etapa: o ácido metanoico é oxidado e forma o ácido carbônico



4ª Etapa: o ácido carbônico sofre decomposição e forma gás carbônico e água



Oxidação de ligação pi (π) entre carbonos

Compostos insaturados podem sofrer reação de oxidação, em razão de a força da ligação pi (π) ser menor que a da ligação sigma (σ). Assim, os agentes oxidantes são atraídos pela ligação pi, que reage rompendo a ligação e inserindo o oxigênio na molécula.

Os produtos formados dependem do tipo de oxidação que acontece. São três tipos diferentes de reação de oxidação: ozonólise, oxidação branda e oxidação energética.

Ozonólise de alcenos

Trata-se de uma reação entre alcenos e ozônio (O_3), formando ozonetos ou ozonídeos, seguida de hidrólise (quebra pela água) do ozonídeo formado, o que produz aldeídos e/ou cetonas, além de peróxido de hidrogênio (H_2O_2).

O ozônio é um eletrófilo forte e consegue romper as ligações sigma (σ) e pi (π) da ligação dupla carbono-carbono, formando ozoneto ou ozonídeo (Fig. 89).

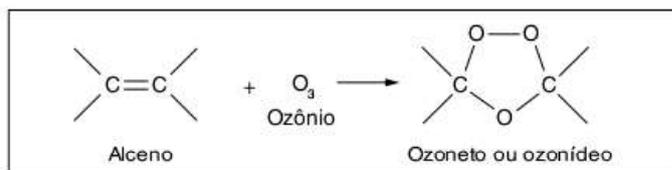


Fig. 89 Formação do ozonídeo.

Em seguida, o ozonídeo sofre hidrólise em água (Fig. 90), produzindo os compostos carbonílicos, além do peróxido de hidrogênio.

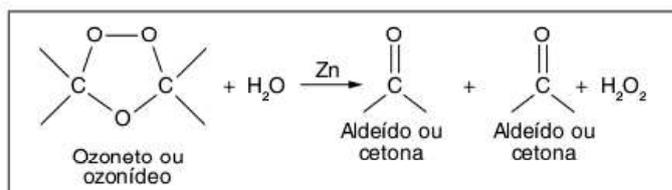


Fig. 90 Hidrólise do ozonídeo.

Como os aldeídos são facilmente oxidados a ácidos carboxílicos, sob as condições de hidrólise do ozonídeo, inclui-se um agente redutor, como o zinco (Zn), durante a etapa de hidrólise. Assim, o zinco reage com qualquer excesso de oxidante presente (ozônio e peróxido de hidrogênio) na reação, impedindo-o de oxidar qualquer aldeído formado.

Os compostos carbonílicos formados podem ser dois aldeídos, duas cetonas ou um aldeído e uma cetona. Quando os carbonos que participam da ligação dupla forem primários ou secundários, o produto formado será aldeído; quando o carbono for terciário, o produto formado será cetona.

Por exemplo, na ozonólise do propeno (Fig. 91), a dupla ligação é realizada entre um carbono primário e um secundário. Dessa forma, os produtos formados serão apenas aldeídos.

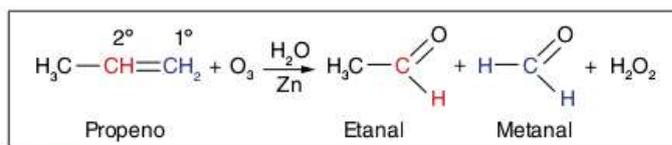


Fig. 91 Ozonólise do propeno.

Já na ozonólise do 2-metilbut-2-eno (Fig. 92), a dupla ligação é realizada entre um carbono secundário e um terciário. Portanto, ocorre a formação de um aldeído e uma cetona, conforme representado a seguir.

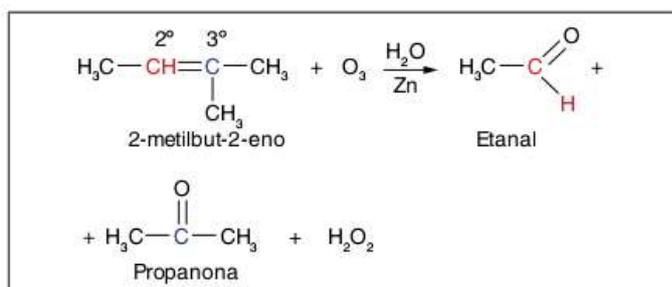


Fig. 92 Ozonólise do 2-metilbut-2-eno.

Oxidação branda de ligação dupla

Também conhecida como di-hidroxilação, a oxidação branda é geralmente realizada com KMnO_4 em solução diluída levemente básica ou neutra e em baixas temperaturas.

Nessa reação, apenas a ligação pi (π) é quebrada, e duas hidroxilas são adicionadas aos carbonos da ligação dupla. O produto formado será sempre um diol vicinal (Fig. 93).

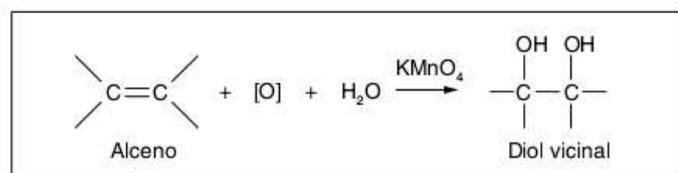


Fig. 93 Oxidação branda de um alceno.

Os exemplos a seguir (Fig. 94 e Fig. 95) ilustram a oxidação branda de ligação dupla em cadeias abertas e fechadas.

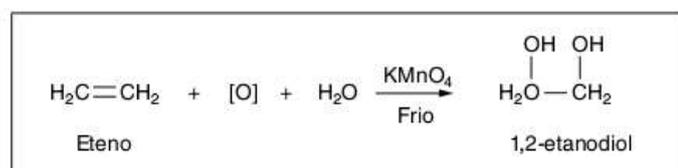


Fig. 94 Oxidação branda do eteno.

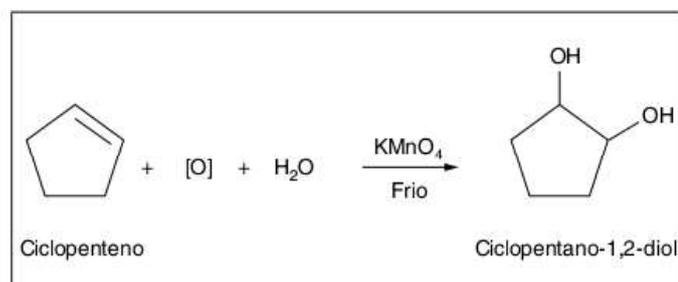


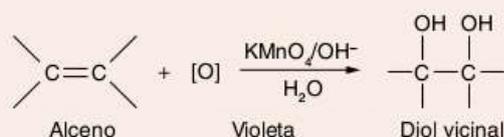
Fig. 95 Oxidação branda do ciclopenteno.

SAIBA MAIS

Teste de Baeyer

Consiste em um teste para diferenciar ciclanos de alcenos, em que se utiliza o reativo de Baeyer, uma solução de coloração violeta formada por permanganato de potássio (KMnO_4) em meio aquoso básico (NaHCO_3).

Alcenos sofrem oxidação branda na presença do reagente de Baeyer, provocando o descoloramento da solução.



Ciclanos não sofrem oxidação na presença do reagente de Baeyer. Dessa forma, não provocam o descolorimento da solução.

Oxidação energética de ligação dupla

Nessa oxidação, utiliza-se como agente oxidante o KMnO_4 (permanganato de potássio) ou o $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (dicromato de potássio), ambos em meio ácido (normalmente H_2SO_4) a quente.

Esses agentes oxidantes liberam grande quantidade de oxigênio nascente $[\text{O}]$, que promove a quebra da ligação dupla. O produto formado na oxidação energética de um alceno depende da localização da ligação dupla na cadeia.

Carbonos primários de ligação dupla formam CO_2 e H_2O , carbonos secundários de ligação dupla formam ácido carboxílico, e carbono terciário de ligação dupla forma cetona.

O exemplo da Fig. 96 ilustra a oxidação energética de uma ligação dupla localizada entre um carbono primário e um carbono secundário.

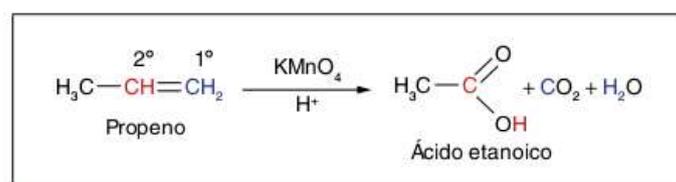


Fig. 96 Oxidação energética do propeno.

Na oxidação energética do 2-metilbut-2-eno, a dupla ligação é realizada entre um carbono secundário e um terciário. Dessa forma, há formação de um ácido carboxílico e uma cetona, conforme representado na Fig. 97.

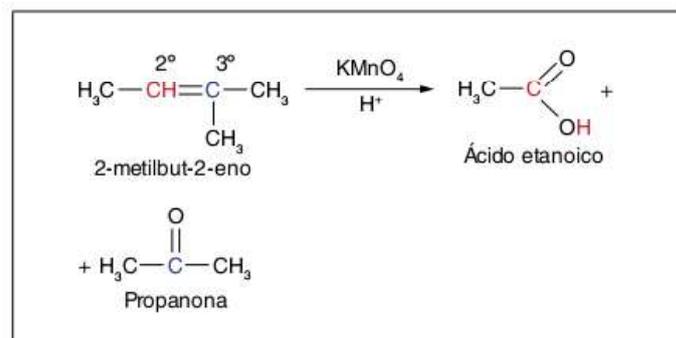


Fig. 97 Oxidação energética do 2-metilbut-2-eno.

No caso de compostos cíclicos (Fig. 98), ocorre a ruptura do ciclo, e a formação de um composto com função oxigena nas duas extremidades da cadeia.

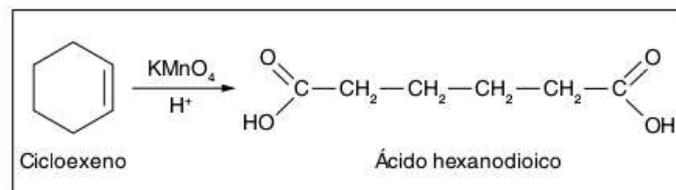


Fig. 98 Oxidação energética do cicloexeno.

Oxidação energética de ligação tripla

Nesse tipo de oxidação, o produto formado será um ácido carboxílico, se o carbono da ligação tripla for secundário, ou CO_2 e H_2O , se o carbono da ligação tripla for primário (Fig. 99).

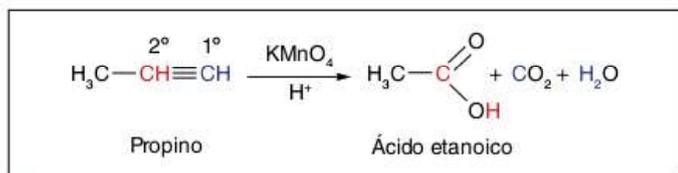


Fig. 99 Oxidação energética do propino.

SAIBA MAIS

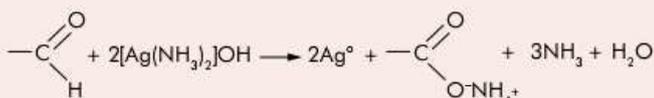
Diferenciação de aldeídos e cetonas

Aldeídos e cetonas são isômeros de função, ou seja, apresentam a mesma fórmula molecular e funções orgânicas diferentes. Com alguns experimentos simples, é possível fazer a diferenciação entre eles com base no fato de os aldeídos se oxidarem facilmente, ao passo que as cetonas não sofrem reações de oxidação.

Teste de Tollens (espelho de prata)

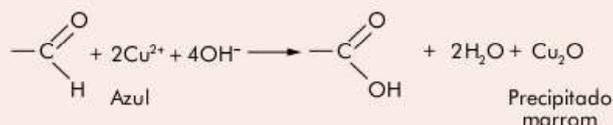
Utiliza-se uma solução de nitrato de prata amoniacal ($\text{AgNO}_3 + \text{NH}_4\text{OH}$), que forma um complexo inorgânico $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$.

O teste é positivo apenas para aldeídos. A oxidação do aldeído pelo reagente de Tollens forma um precipitado de prata metálica ($\text{Ag}(\text{S})$) que, ao se depositar nas paredes do recipiente de vidro, forma um espelho.



Teste de Fehling ou Benedict

Semelhante ao teste de Tollens, permite identificar a presença de aldeídos. Esses reagentes contêm o íon cobre (II) (Cu^{2+}) em solução básica, complexado com o ânion do ácido tartárico (Fehling) ou do ácido cítrico (Benedict). Ao oxidar o aldeído, o complexo azul de Cu^{2+} é reduzido a íon cobre (I) (Cu^+), que precipita na forma de um sólido marrom-avermelhado de Cu_2O .



Oxidação de alquilbenzenos

Os compostos aromáticos apresentam uma grande estabilidade diante dos agentes oxidantes. Os reagentes que oxidam ligações duplas não conseguem oxidar as ligações duplas presentes em um sistema aromático, em razão da estabilidade que a ressonância proporciona às ligações.

Entretanto, sistemas aromáticos com cadeia lateral podem sofrer oxidação dessa cadeia se colocados na presença de KMnO_4 em meio ácido e sob aquecimento. O carbono ligado diretamente no anel aromático sofre oxidação, formando uma carboxila, e os demais carbonos da cadeia lateral (quando houver) sofrem decomposição, formando CO_2 e H_2O (Fig. 100 e Fig. 101).

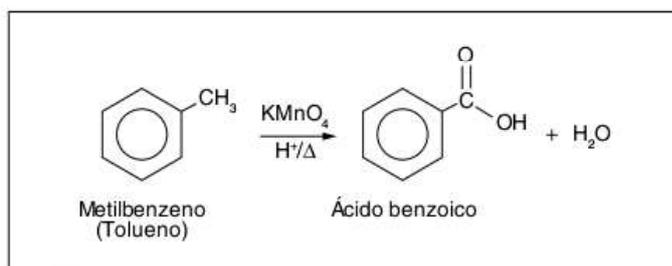


Fig. 100 Oxidação do metilbenzeno (tolueno).

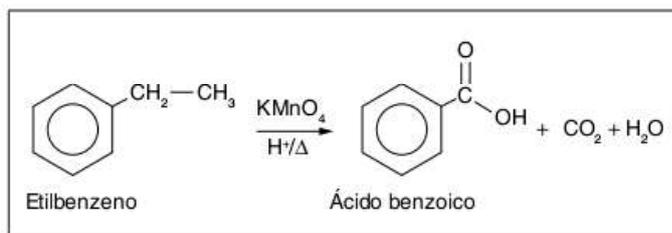


Fig. 101 Oxidação do etilbenzeno.

Reação de redução de carbonilas e carboxilas

As reações de redução de compostos orgânicos são as que envolvem a diminuição do NOX do elemento carbono. A reação de adição de hidrogênio à carbonila, em aldeídos e cetonas, é também uma reação de redução de carbonilas, pois há redução do NOX do carbono ligado ao oxigênio, conforme representado na Fig. 102.

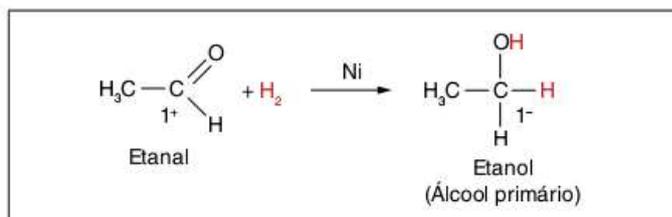


Fig. 102 Redução do etanal.

Um método mais eficiente de reduzir aldeídos e cetonas a álcoois primários e secundários, respectivamente, é a utilização de reagentes como o hidreto de lítio e alumínio (LiAlH_4) ou o borohidreto de sódio (NaBH_4).

Essas reações acontecem em duas etapas (Fig. 103): na primeira, ocorre a entrada de um íon hidreto (H^-) no carbono da carbonila, resultando em um alcóxido correspondente; na segunda, ocorre a hidrólise, formando o álcool.

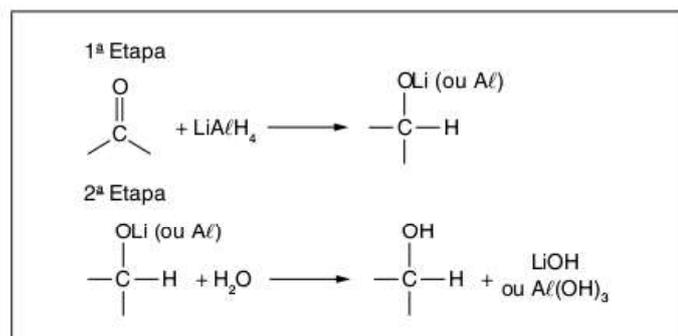


Fig. 103 Redução da carbonila com hidreto de lítio e alumínio (LiAlH_4).

Os exemplos da Fig. 104 e Fig. 105 abordam essa reação com aldeídos e cetonas.

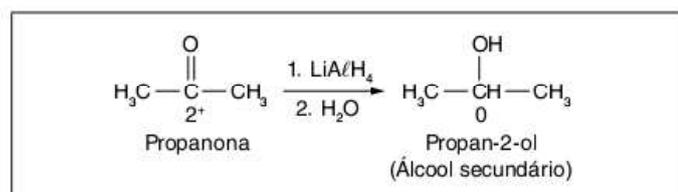


Fig. 104 Redução da propanona.

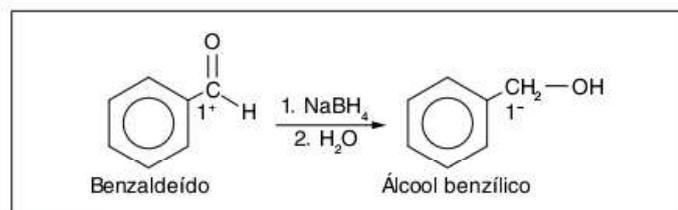


Fig. 105 Redução do benzaldeído.

A redução também pode ser realizada em carboxilas, mas apenas o hidreto de lítio e alumínio (LiAlH_4) é capaz de reduzir carboxilas a álcoois de forma eficiente (Fig. 106 e Fig. 107).

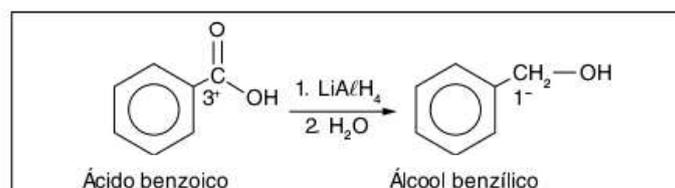


Fig. 106 Redução do ácido benzoico.

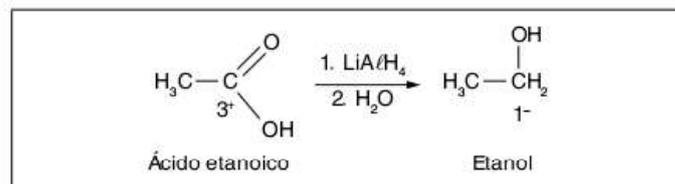


Fig. 107 Redução do ácido etanoico.

Reação de redução de compostos nitrogenados

A partir de nitrocompostos, pode-se obter aminas por reação de redução (Fig. 108 e Fig. 109).



Fig. 108 Redução de nitrocompostos.

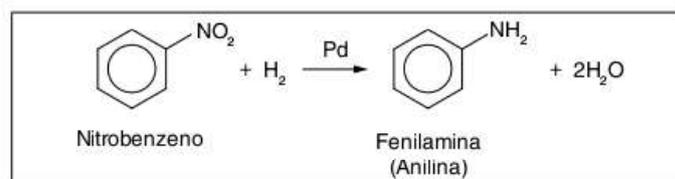


Fig. 109 Redução do nitrobenzeno.

Amidas e nitrilas também podem ser reduzidas para aminas pelo tratamento de hidreto de lítio e alumínio (LiAlH_4), conforme Fig. 110 e Fig. 111.

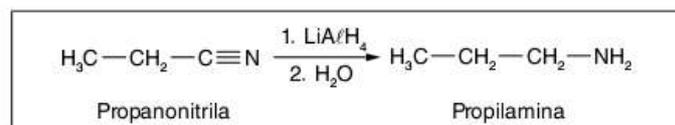


Fig. 110 Redução do propanonitrila.

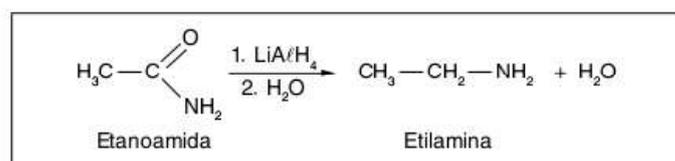


Fig. 111 Redução da etanoamida.

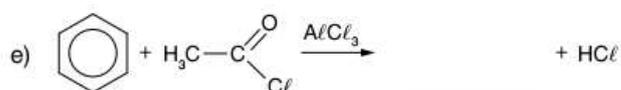
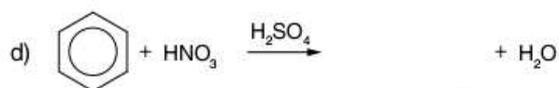
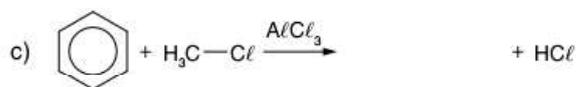
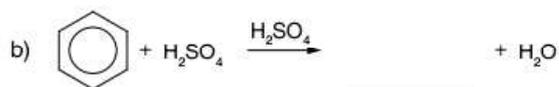
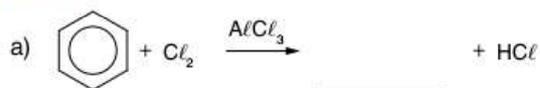
Revisando

1 A reação de halogenação a seguir leva à formação de uma mistura de quatro compostos orgânicos monoclorados. Escreva a fórmula estrutural desses compostos.

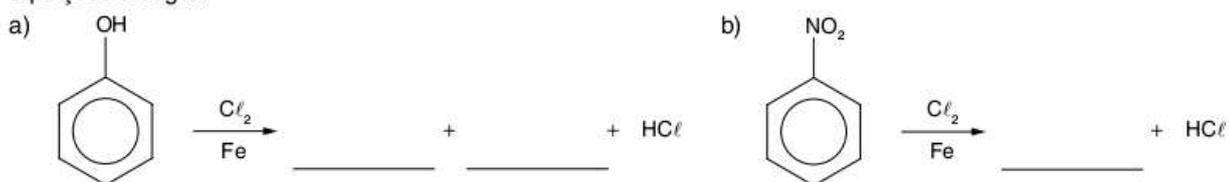


2 Escreva o nome e a fórmula estrutural do produto principal obtido na monobromação do metilpropano.

3 Complete as reações a seguir:



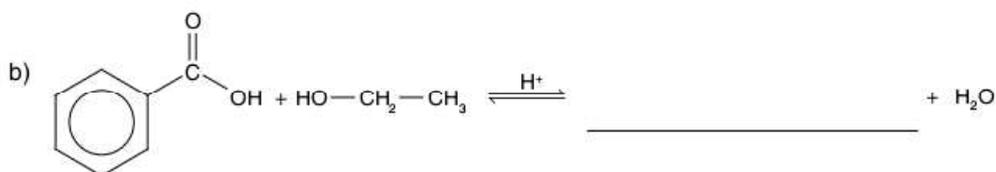
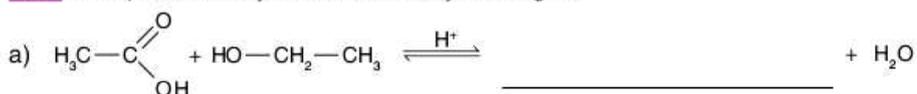
4 Substituintes no anel aromático afetam as posições em que as reações de substituição ocorrem. Sabendo disso, complete as equações a seguir.



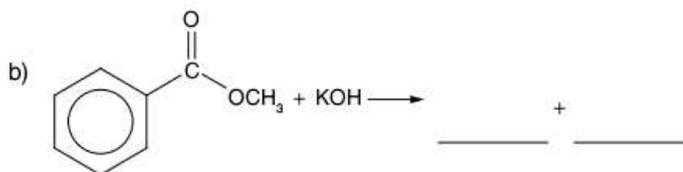
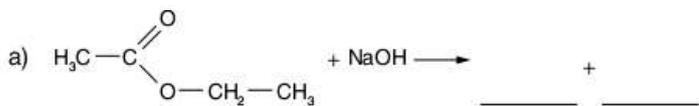
5 Podem-se obter haletos orgânicos a partir de álcoois pelo tratamento destes com seus respectivos hidrácidos. Complete as equações a seguir:



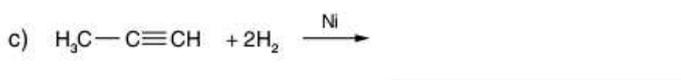
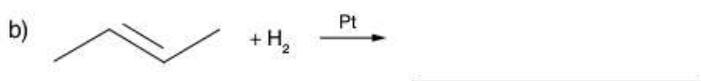
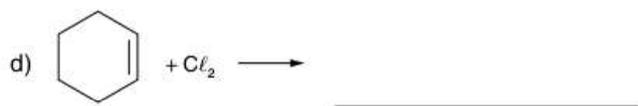
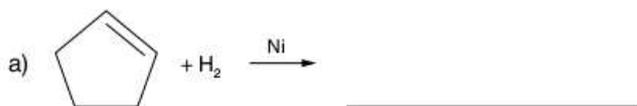
6 Complete as reações de esterificação a seguir:



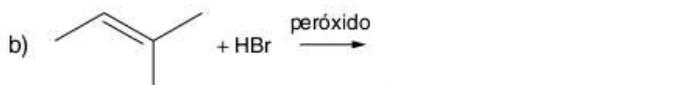
7 A "saponificação de ésteres" é o nome que se dá à reação de hidrólise de ésteres em meio básico, que consiste em reagir um éster com uma base forte (geralmente NaOH ou KOH), com formação de um sal orgânico e um álcool. Considerando essa explicação, complete as equações a seguir.



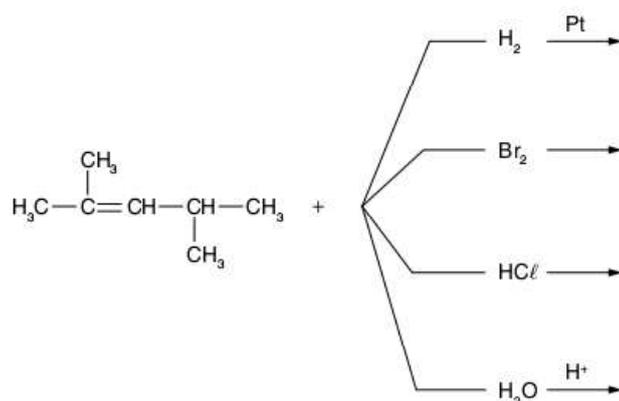
8 Complete as reações de adição a seguir:



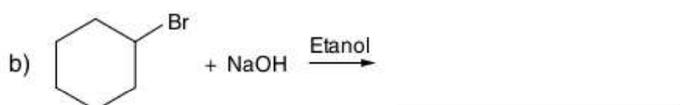
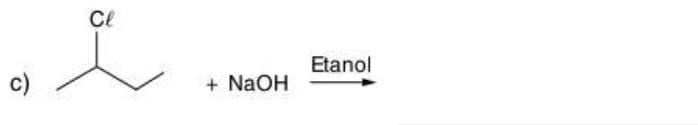
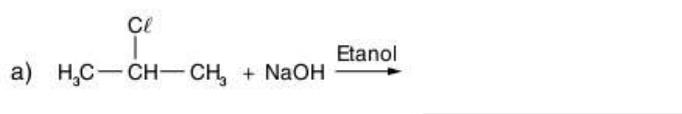
9 A adição de HBr a ligações duplas segue a regra de Markovnikov. Se for realizada na presença de peróxido, segue a regra antiMarkovnikov. Escreva o produto das reações a seguir.



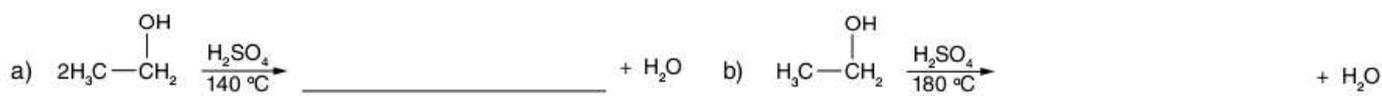
10 Complete as reações de adição a seguir.



11 Uma das formas de se obter alcenos é pela reação de eliminação de HX com bases fortes. Complete as equações de eliminação de HX a seguir.



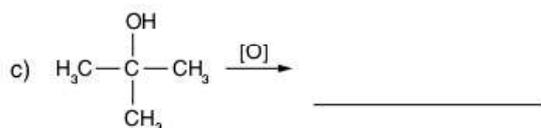
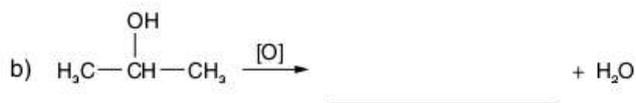
12 O etanol pode sofrer desidratação tanto intra como intermolecular. Temperaturas mais altas tendem a formar o produto de desidratação intramolecular. Baseado nessa informação, complete as equações a seguir.



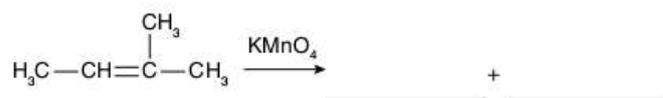
13 Escreva as equações de combustão completa do octano (C_8H_{18}) e do etanol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$).

14 Escreva as equações de combustão incompleta, com formação de CO, do octano (C₈H₁₈) e do etanol (C₂H₆O).

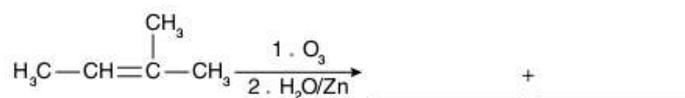
15 Complete as reações de oxidação de álcool a seguir.



16 A oxidação de ligações duplas com permanganato de potássio é chamada de clivagem oxidativa, pois ocorre a cisão da ligação dupla. Complete a equação de oxidação a seguir.

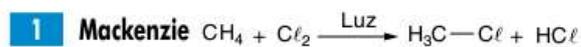


17 A ozonólise também é uma clivagem oxidativa; no entanto, um dos produtos formados por ela é diferente daquele obtido da reação com KMnO₄. Complete a equação de ozonólise a seguir.



Exercícios propostos

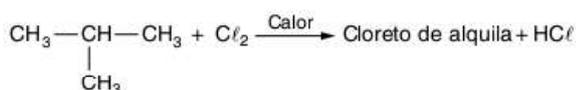
Reações de substituição



A reação que permite a produção do H₃C-Cl, segundo a equação acima, é de:

- (a) polimerização. ➔ substituição.
 (b) eliminação. (e) adição.
 (c) combustão.

2 UFSM Observe a seguinte equação:



Nessa reação, a ruptura que ocorre entre os átomos de cloro e o número **correto** de isômeros cloretos de alquila que se pode obter são, respectivamente:

- (a) pirolítica – 4.
- (b) homolítica – 2.
- (c) heterolítica – 3.
- (d) homolítica – 4.
- (e) heterolítica – 2.

3 UEL Aos alunos do 3º ano do Ensino Médio, divididos em cinco grupos, foi dado o seguinte problema:

“Que substâncias orgânicas serão obtidas da reação de monocloração da substância 2-metilbutano na presença de aquecimento e luz?”

As respostas obtidas foram as seguintes:

Grupo I: Ocorrerá a formação apenas da substância:

2-cloro-3-metilbutano.

Grupo II: Ocorrerá a formação apenas das substâncias:

2-cloro-3-metilbutano e 1-cloro-2-metilbutano.

Grupo III: Ocorrerá a formação apenas das substâncias:

2,2-dicloro-3-metilbutano;

1-cloro-2-metilbutano;

2-cloro-2-metilbutano;

2-cloro-3-metilbutano e

1-cloro-3-metilbutano.

Grupo IV: Ocorrerá a formação apenas das substâncias:

1-cloro-2-metilbutano;

2-cloro-2-metilbutano e

2-cloro-3-metilbutano.

Grupo V: Ocorrerá a formação apenas das substâncias:

1-cloro-2-metilbutano;

2-cloro-2-metilbutano;

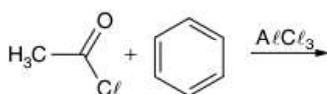
2-cloro-3-metilbutano e

1-cloro-3-metilbutano.

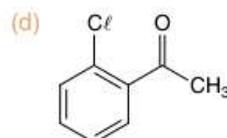
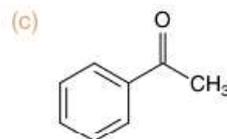
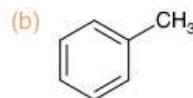
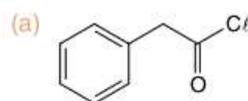
Assinale a alternativa **correta**.

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

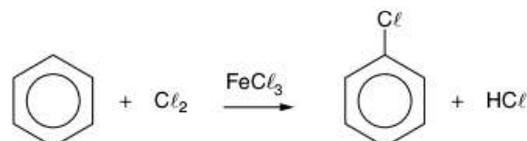
4 UFU Considere a reação do benzeno com cloreto de etanoíla.



Nessa reação, o produto principal é



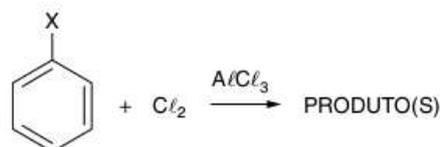
5 PUC-Rio 2012 A cloração ocorre mais facilmente em hidrocarbonetos aromáticos, como o benzeno, do que nos alcanos. A reação a seguir representa a cloração do benzeno em ausência de luz e calor.



De acordo com esta reação, é **correto** afirmar que:

- (a) esta cloração é classificada como uma reação de adição.
- (b) o hidrogênio do produto HCl não é proveniente do benzeno.
- (c) o FeCl₃ é o catalisador da reação.
- (d) o Cl⁻ é a espécie reativa responsável pelo ataque ao anel aromático.
- (e) o produto orgânico formado possui fórmula molecular C₆H₁₁Cl.

6 UEM 2013 O esquema a seguir representa a reação de monocloração de um anel benzênico que contém um substituinte X. A esse respeito, assinale o que for **correto**.

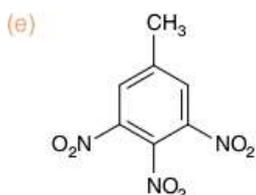
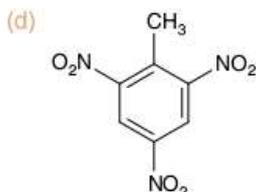
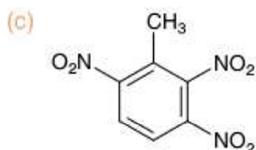
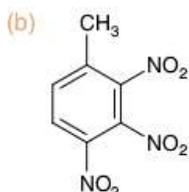
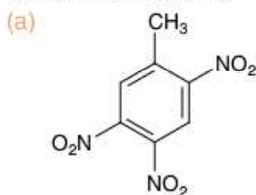


- 01 Quando X=H, não ocorre reação.
- 02 Quando X=OH, obtém-se *o*-clorofenol e *p*-clorofenol como produtos principais.
- 04 Quando X=COOH, o produto principal terá o cloro em posição meta.
- 08 Em condições iguais, a reação é mais rápida quando X=OH do que quando X=COOH.
- 16 O AlCl₃ é um ácido de Lewis, utilizado como catalisador na reação.

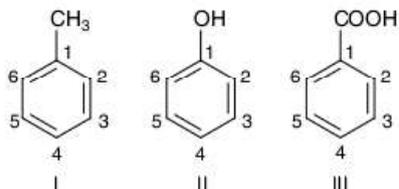
Soma =

7 UFF O tolueno é muito usado na indústria tanto como solvente quanto como intermediário químico na fabricação de explosivos.

Identifique o composto formado, preferencialmente, pela trinitração do tolueno, considerando as regras usuais de substituição eletrofílica aromática.



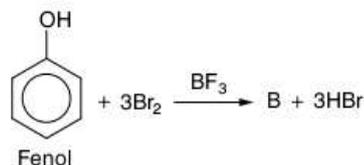
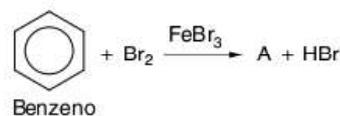
8 UFU Considere as informações a seguir.



Com relação aos benzenos monossustituídos apresentados, as possíveis posições nas quais ocorrerá monocloração em I, II e III são, respectivamente,

- (a) 2 e 4; 2 e 4; 3.
- (b) 3 e 4; 2 e 5; 3.
- (c) 2 e 4; 2 e 5; 4.
- (d) 3 e 4; 2 e 4; 4.

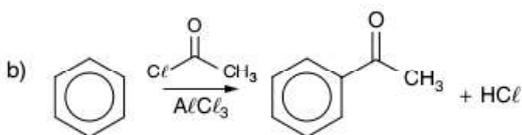
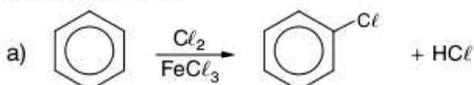
9 UFSM Observe as equações de reações de substituição eletrofílica em compostos aromáticos.



Os nomes corretos dos produtos A e B são, respectivamente:

- (a) 1,4-dibromobenzeno e 4-bromofenol.
- (b) 1,2,3-tribromobenzeno e 2-bromofenol.
- (c) 5-bromobenzeno e 2,4-dibromofenol.
- (d) 1,2-dibromobenzeno e 1,1,3-tribromofenol.
- (e) bromobenzeno e 2,4,6-tribromofenol.

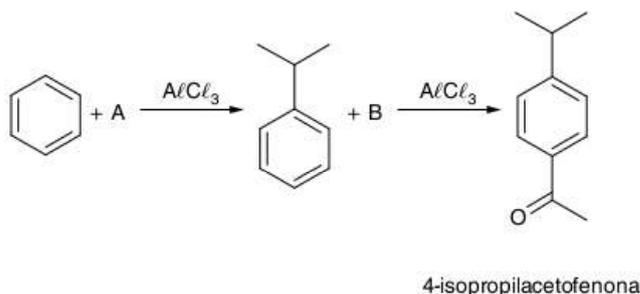
10 UEPG 2015 Considerando as reações abaixo, assinale o que for **correto**.



- 01 São reações de substituição.
- 02 O produto de B é uma cetona.
- 04 A reação B corresponde a uma acilação de Friedel-Crafts.
- 08 Na reação A, a utilização de $\text{Br}_2/\text{FeBr}_3$ no lugar de $\text{Cl}_2/\text{FeCl}_3$, produzirá o bromobenzeno.
- 16 Ambos os produtos são aromáticos.

Soma =

11 UFJF 2016 A 4-isopropilacetofenona é amplamente utilizada na indústria como odorizante devido ao seu cheiro característico de violeta. Em pequena escala, a molécula em questão pode ser preparada por duas reações características de compostos aromáticos: a alquilação de Friedel-Crafts e a acilação.



Marque a alternativa que descreve os reagentes A e B usados na produção da 4-isopropilacetofenona.

- (a) 1-cloropropano e cloreto de propanoíla.
- (b) Cloreto de propanoíla e 1-cloroetano.
- (c) Propano e propanona.
- (d) 2-cloropropano e cloreto de etanoíla.
- (e) 2-cloropropano e propanona.

12 UEM 2015 Assinale a(s) alternativa(s) **correta(s)** a respeito de reações de substituição em alcanos e aromáticos.

- 01 A reação de cloração do metilbutano apresentará uma única molécula orgânica como produto final.
- 02 Moléculas que apresentam carbonos primários e terciários apresentarão maior grau de substituição por bromação no carbono primário.
- 04 Na halogenação de aromáticos é necessário o uso de catalisadores como o $AlCl_3$ ou o $FeBr_3$.
- 08 A halogenação de alcanos ocorre por meio da formação de radicais livres, e estes são formados a partir de irradiação com luz de frequência adequada ou por aquecimento.
- 16 O ácido sulfúrico fumegante é utilizado na sulfonação de aromáticos, e o ácido sulfúrico concentrado age como catalisador na reação de nitração de aromáticos em presença de ácido nítrico.

Soma =

13 Uerj Utilize o texto a seguir para responder à questão.

Uma das experiências realizadas em aulas práticas de Química é a obtenção do 2-cloro-2-metilpropano, usualmente denominado cloreto de *t*-butila. O procedimento resumido da experiência é o seguinte.

Coloque em um funil de separação 15 mL de álcool *t*-butílico e 30 mL de ácido clorídrico concentrado e agite por alguns minutos. Deixe a mistura reagir por 20 minutos, separando então as duas camadas que se formam.

Escreva a equação química da reação.

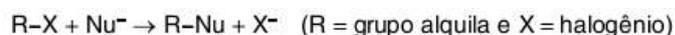
14 UPE 2017 9,5 mL *tert*-butanol foi adicionado em um funil de separação de 250 mL, para o qual foram transferidos 28 mL de ácido clorídrico concentrado. O funil permaneceu aberto, e houve liberação de vapores. Após a saída dos vapores, o funil foi tampado, e a mistura agitada cuidadosamente, por 20 minutos. De tempos em tempos, a torneira era aberta para liberar os vapores formados e diminuir a pressão dentro do funil. A mistura adquiriu duas fases, uma ácida, transparente, e outra orgânica, levemente turva. Após a separação das fases, a fase inferior (ácida) foi descartada, e a outra foi lavada com solução de bicarbonato de sódio 5% e, em seguida, com água destilada. O produto foi seco com cloreto de cálcio anidro, fazendo a solução ficar transparente. O agente secante foi eliminado por filtração, e o líquido, recolhido para uma vidraria volumétrica.

Qual é o produto formado nessa reação?

- (a) Butanal.
- (b) 2-metilcetona.

- (c) Ácido butanoico.
- (d) Ácido *tert*-butanoico.
- (e) Cloreto de *tert*-butila.

15 Enem 2016 Nucleófilos (Nu^-) são bases de Lewis que reagem com haletos de alquila, por meio de uma reação chamada substituição nucleofílica (S_N), como mostrado no esquema:



A reação de S_N entre metóxido de sódio ($Nu^- = CH_3O^-$) e brometo de metila fornece um composto orgânico pertencente à função

- (a) éter.
- (b) éster.
- (c) álcool.
- (d) haleto.
- (e) hidrocarboneto.

16 Uespi 2012 Até meados do século XIX, as cirurgias eram realizadas sem anestesia. Só em 1846, um dentista de Boston, William Morton, conseguiu demonstrar que o éter (etoxietano) podia ser usado para induzir a narcose, uma inconsciência temporária, durante procedimentos cirúrgicos. O etoxietano pode ser obtido pela:

- (a) reação do etanoato de metila e etanol.
- (b) reação do etanol com ácido etanoico.
- (c) oxidação do etanal com $KMnO_4$.
- (d) desidratação do ácido etanoico por ação do ácido sulfúrico.
- (e) desidratação intermolecular do etanol em presença de ácido sulfúrico.

17 PUC-PR O ácido metilpropanoico reage com 1-butanol, formando água e um produto orgânico.

O nome da reação e o produto formado são, respectivamente:

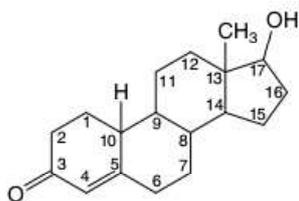
- (a) redução – ácido carboxílico
- (b) esterificação – éter
- (c) neutralização – éster
- (d) oxidação – éster
- (e) esterificação – éster

18 Ufscar Obtém-se o éster propanoato de etila na reação de:

- (a) propeno com etanol, na presença de catalisador heterogêneo.
- (b) etanol com ácido propanoico, catalisada por ácido.
- (c) 1-propanol com ácido acético, catalisada por ácido.
- (d) desidratação de etanol, catalisada por ácido sulfúrico.
- (e) oxidação de propanal por dicromato de potássio em meio ácido.

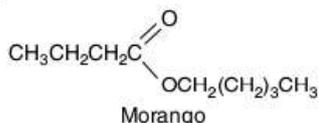
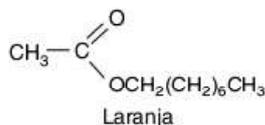
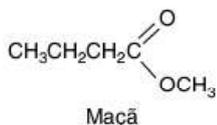
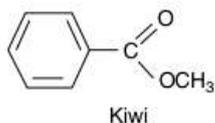
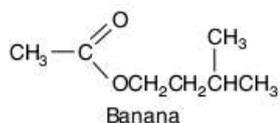
19 UFRGS A nandrolona é um hormônio androgênico utilizado pela indústria farmacêutica para a produção de derivados de esteroides anabólicos. Ácidos carboxílicos são utilizados para a produção de derivados esterificados desse fármaco. Estes compostos, que aumentam a massa e a força muscular dos atletas, são considerados *doping* e proibidos pelo Comitê

Olimpíco Internacional. Em que posição da estrutura abaixo representada é possível ocorrer uma reação de esterificação?



- (a) Apenas na posição 3. (d) Nas posições 3 e 4.
 (b) Apenas na posição 4. (e) Nas posições 3 e 17.
 (c) Apenas na posição 17.

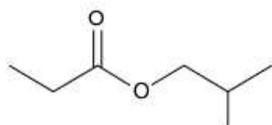
20 Fuvest O cheiro agradável das frutas deve-se, principalmente, à presença de ésteres. Esses ésteres podem ser sintetizados no laboratório, pela reação entre um álcool e um ácido carboxílico, gerando essências artificiais, utilizadas em sorvetes e bolos. A seguir estão as fórmulas estruturais de alguns ésteres e a indicação de suas respectivas fontes.



A essência, sintetizada a partir do ácido butanoico e do metanol, terá cheiro de:

- (a) banana. (d) laranja.
 (b) kiwi. (e) morango.
 (c) maçã.

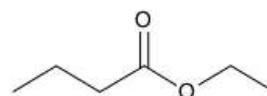
21 UEPG 2016 Sobre o composto a seguir, assinale o que for **correto**.



- 01 É um éster.
 02 Tem ponto de ebulição menor que um ácido carboxílico de mesma massa molecular.
 04 Sua hidrólise pode gerar o ácido propanoico.
 08 É produzido em uma reação de esterificação entre ácido acético e 2-propanol.
 16 Este composto pode fazer ligação de hidrogênio com outra molécula idêntica a esta.

Soma =

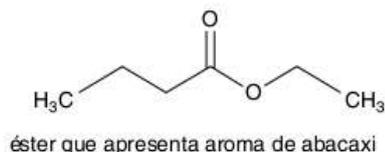
22 UPF 2017 A seguir, está representada a estrutura do éster responsável pelo *flavor* de abacaxi.



Marque a opção que indica **corretamente** os reagentes que podem ser usados para produzir esse éster via reação de esterificação catalisada por ácido.

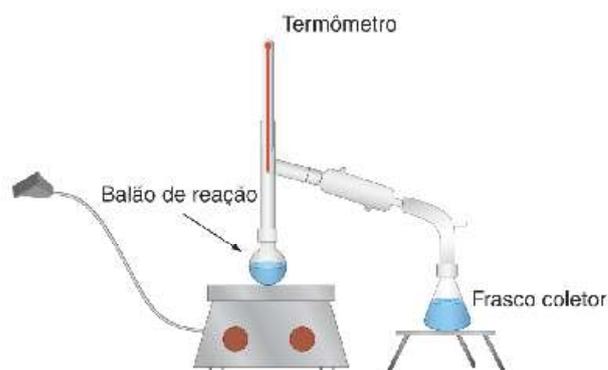
- (a) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{COOH} + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$
 (b) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH} + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}\ell$
 (c) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} + \text{CH}_3\text{COOH}$
 (d) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{COCH}_3 + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$
 (e) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CHO} + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$

23 Unifor 2014 Os ésteres são compostos orgânicos que apresentam o grupo funcional $\text{R}'\text{COOR}''$, são empregados como aditivos de alimentos e conferem sabor e aroma artificiais aos produtos industrializados, imitam o sabor de frutas em sucos, chicletes e balas. Os compostos orgânicos que podem reagir para produzir o seguinte éster, por meio de uma reação de esterificação, são, respectivamente,



- (a) ácido benzoico e etanol.
 (b) ácido butanoico e etanol.
 (c) ácido etanoico e butanol.
 (d) ácido metanoico e butanol.
 (e) ácido etanoico e etanol.

24 UFU No balão de reação, conforme figura a seguir, foram colocados 12 mL de ácido acético (etanoico) e 15 mL de etanol absoluto. Em seguida, adicionou-se cuidadosamente 2 mL de ácido sulfúrico concentrado e aqueceu-se a mistura reagente. Entre a temperatura de 68 a 78 °C, observada no termômetro, destilou-se uma fração que continha o produto desta reação, o qual foi recolhido no frasco coletor.

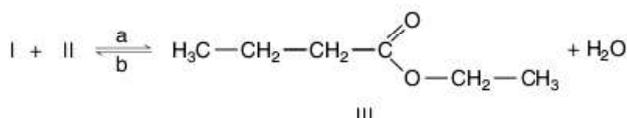


Observação: álcool absoluto = álcool puro.

Após as etapas de purificação necessárias, o produto principal dessa reação foi:

- (a) o ácido butanoico.
 (b) o etanoato de etila.
 (c) a água.
 (d) o anidrido etanoico (acético).

25 UFSC 2017 Os ésteres são utilizados como essências de frutas e aromatizantes na indústria alimentícia, farmacêutica e cosmética. Considere a reação entre um ácido carboxílico (I) e um álcool (II), de acordo com o esquema reacional a seguir, formando o éster representado pela estrutura III, que possui aroma de abacaxi e é usado em diversos alimentos e bebidas:

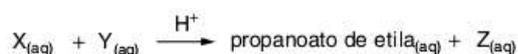


Sobre o assunto, é **correto** afirmar que:

- 01 o composto I possui dois átomos de hidrogênio ionizáveis, o que o classifica como um ácido poliprótico.
 02 o composto I é o ácido etanoico.
 04 o composto II é o butan-1-ol.
 08 o composto III é isômero de função do ácido hexanoico.
 16 a reação que ocorre no sentido indicado pela letra "a" é denominada esterificação, ao passo que a reação que ocorre no sentido indicado por "b" é uma hidrólise.
 32 a adição do composto I ou II em excesso favorecerá a reação no sentido indicado pela letra "b", deslocando o equilíbrio da reação para a esquerda.

Soma =

26 UFPE Considere a seguinte reação:



Com relação a essa reação, podemos dizer que:

- trata-se de uma reação de hidrogenação.
 os compostos X e Y são ácido propanoico e etanol.
 o composto Z formado na reação é o CO_2 .
 os compostos X e Y são ácido etanoico e propanol.
 trata-se de uma reação de condensação.

27 UFSC Ésteres são compostos que podem ser obtidos através da reação entre um "ácido orgânico ou mineral" e um "álcool". Quando o ácido utilizado é orgânico, o éster é orgânico; caso contrário, é mineral ou inorgânico.

A reação é reversível. No sentido da formação do éster, é denominada "esterificação", enquanto a reação inversa é chamada de "hidrólise".

Para a obtenção do éster "acetato de *sec*-butila" a reação ocorre entre:

- 01 ácido metanoico e butan-1-ol.
 02 ácido etanoico e butan-1-ol.

- 04 ácido etanoico e 2-metilpropan-1-ol.
 08 ácido metanoico e 2-metilpropan-2-ol.
 16 ácido etanoico e butan-2-ol.

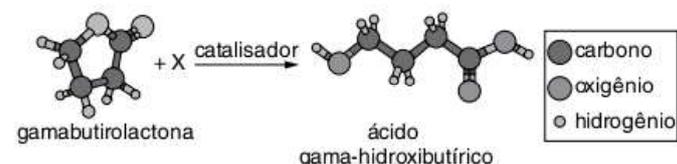
Soma =

28 UFRRJ Urtiga é um nome genérico dado a diversas plantas da família das urticáceas, cujas folhas são cobertas de pelos finos, os quais, em contato com a pele, liberam ácido metanoico, provocando irritação. Esse ácido pode ser obtido por hidrólise do metanoato de etila.

Sendo assim, pede-se:

- a) a equação representativa dessa reação.
 b) o nome oficial de um isômero de função do éster citado.

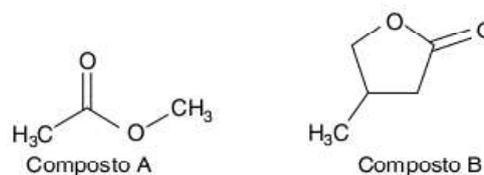
29 Fuvest 2013 O ácido gama-hidroxibutírico é utilizado no tratamento do alcoolismo. Esse ácido pode ser obtido a partir da gamabutirolactona, conforme a representação a seguir:



Assinale a alternativa que identifica corretamente **X** (de modo que a representação respeite a conservação da matéria) e o tipo de transformação que ocorre quando a gamabutirolactona é convertida no ácido gama-hidroxibutírico.

X	Tipo de transformação
(a) CH_3OH	esterificação
(b) H_2	hidrogenação
(c) H_2O	hidrólise
(d) luz	isomerização
(e) calor	decomposição

30 Mackenzie 2016 A seguir estão representadas as fórmulas estruturais dos compostos **A** e **B**, obtidos por meio de duas sínteses orgânicas distintas e em condições adequadas.

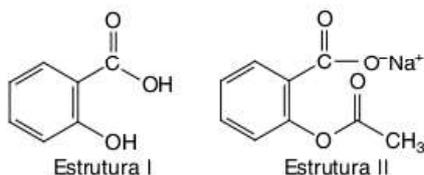


Assim, a alternativa que traz, respectivamente, considerando as condições adequadas para tal, os reagentes orgânicos utilizados na obtenção dos compostos **A** e **B** é

- (a) **A**: etanol e ácido acético; **B**: ácido butanoico e etanol.
 (b) **A**: ácido metanoico e etanol; **B**: isopropano e ácido acético.
 (c) **A**: metanol e ácido etanoico; **B**: ácido butanoico e etanol.
 (d) **A**: ácido acético e metanol; **B**: ácido 4-hidroxi-3-metilbutanoico.
 (e) **A**: etanol e metanol; **B**: ácido 4-hidroxi-3-metilbutanoico.

31 UFC A "aspirina tamponada" (estrutura II), medicamento mundialmente utilizado como analgésico, antitérmico,

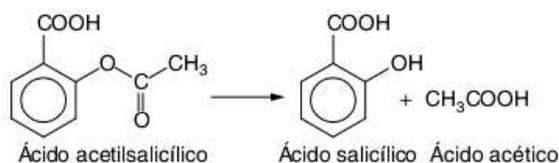
anti-inflamatório e antirreumático, pode ser obtida através da transformação química do ácido salicílico (estrutura I).



Assinale a alternativa que indica corretamente as reações químicas de transformação do ácido salicílico em “aspirina tamponada”.

- (a) Hidratação e combustão.
- (b) Combustão e hidrólise.
- (c) Salificação e esterificação.
- (d) Hidrogenação e ozonólise.
- (e) Redução e descarboxilação.

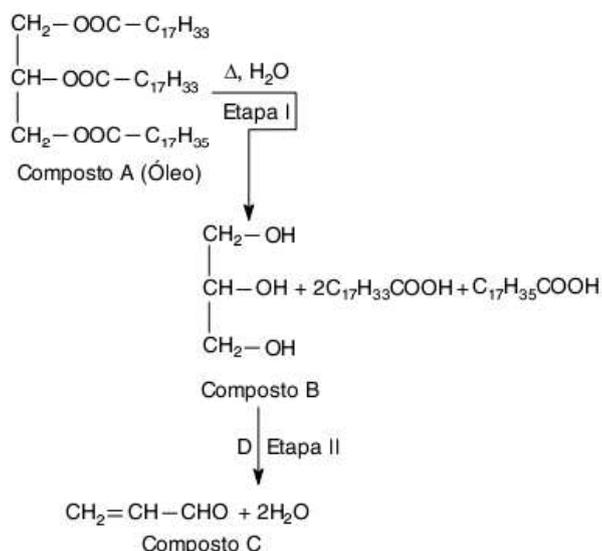
32 UFPI Através da reação esquematizada, o ácido acetilsalicílico (AAS) sofre decomposição. Esse processo é identificado pelo odor característico de vinagre.



Podemos classificar essa reação como:

- (a) eliminação.
- (b) desidratação.
- (c) polimerização.
- (d) esterificação.
- (e) hidrólise.

33 PUC-RS Durante processo de aquecimento continuado, um óleo ou gordura sofre decomposição, formando produtos que causam danos à saúde. As equações a seguir representam as etapas da decomposição de um óleo.



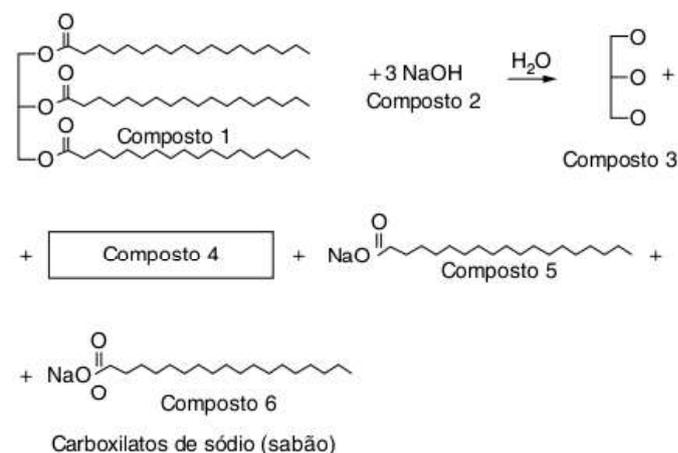
Com relação às equações apresentadas, são feitas as seguintes afirmativas.

- I. Na etapa I, o processo representado caracteriza-se como uma reação de hidrólise de um éster.
- II. Na etapa II, ocorre uma reação de oxidação-redução do composto B ao formar o C.
- III. Na etapa I, os produtos resultantes pertencem às funções orgânicas álcool e aldeído.
- IV. Na etapa II, os produtos resultantes são um ácido carboxílico e água.

Pela análise das equações apresentadas, conclui-se que somente estão **corretas** as afirmativas:

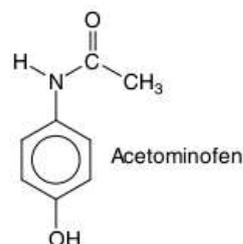
- (a) I e II. (c) II e IV. (e) I, III e IV.
- (b) I e III. (d) III e IV.

34 Ufes 2015 A reação esquematizada a seguir exemplifica a formação do sabão a partir de um triacilglicerol na presença de NaOH. Essa reação é a maneira pela qual muitos sabões são fabricados.



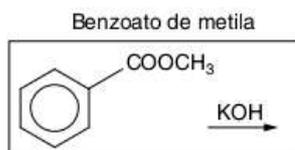
- a) Determine quantos carbonos primários, secundários, terciários e quaternários, respectivamente, o composto 1 apresenta.
- b) Escreva o nome sistemático (Iupac) dos compostos 2 e 3.
- c) Identifique o tipo de reação química que ocorre na formação dos compostos 3, 4, 5 e 6 a partir dos compostos 1 e 2.
- d) Escreva a função química a que pertence o composto 1.
- e) Escreva a estrutura química e a fórmula molecular do composto 4.

35 Unesp Muitos compostos orgânicos sintéticos fazem parte de nosso cotidiano, tendo as mais diversas aplicações. Por exemplo, o acetaminofen, muito usado como analgésico e antitérmico.



- a) Escreva o nome de um grupo funcional presente na molécula de acetaminofen.
- b) A hidrólise do acetaminofen leva à formação de *p*-hidroxi-anilina e de um ácido. Escreva a fórmula estrutural e o nome deste ácido.

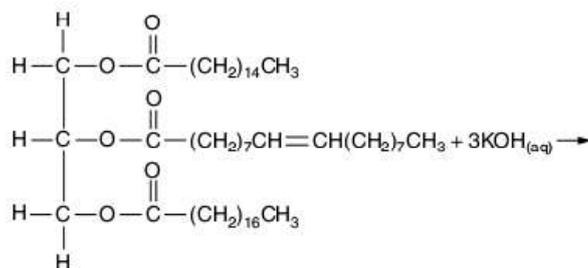
36 UFRGS O benzoato de metila foi aquecido em meio aquoso básico, conforme representado a seguir.



Assinale a alternativa que apresenta os produtos encontrados em maior concentração no meio reacional após completada a reação.

- (a)
- (b)
- (c)
- (d)
- (e)

37 UFRRJ Determinados microrganismos possuem a capacidade de metabolizar as moléculas de sabão. Esse processo de degradação ocorre mais facilmente quando não existem ramificações na cadeia hidrocarbônica. Uma vez que os ácidos graxos naturais não possuem ramificações, os sabões derivados deles são biodegradáveis. Desenhe as fórmulas estruturais para as moléculas de sabão produzidas na seguinte reação de saponificação:



38 Fuvest Do acarajé para a picape, o óleo de fritura em Ilhéus segue uma rota ecologicamente correta. [...] o óleo [...] passa pelo processo de transesterificação, quando triglicérides fazem uma troca com o álcool. O resultado é o éster metílico de ácidos graxos, vulgo biodiesel.

O Estado de S.Paulo, 10 ago. 2002.

O álcool, destacado no texto, a fórmula do produto biodiesel (em que R é uma cadeia carbônica) e o outro produto da transesterificação, não mencionado no texto, são, respectivamente:

- (a) metanol, ROC_2H_5 e etanol.
- (b) etanol, RCOOC_2H_5 e metanol.
- (c) etanol, ROCH_3 e metanol.
- (d) metanol, RCOOCH_3 e 1,2,3-propanotriol.
- (e) etanol, ROC_2H_5 e 1,2,3-propanotriol.

Reações de adição

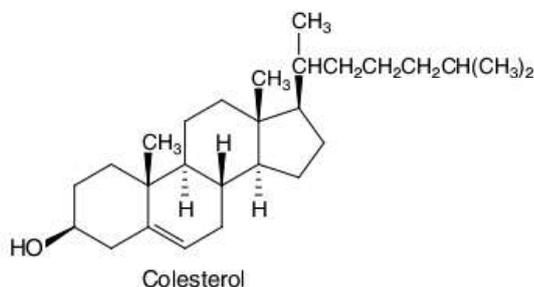
39 Ufla O produto da hidrogenação do cicloexeno está apresentado na alternativa:

- (a)
- (b)
- (c)
- (d)
- (e)

40 UFJF O colesterol, cuja estrutura está representada a seguir, é disseminado amplamente no organismo humano e serve como um intermediário na biossíntese de todos os esteroides do corpo, sendo essencial para a vida. Entretanto, altos níveis

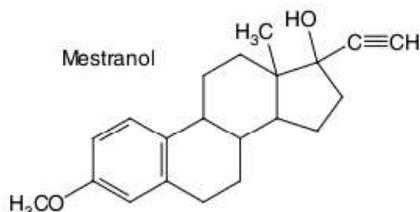
de colesterol no sangue favorecem o desenvolvimento de arteriosclerose (endurecimento das veias).

Os ataques cardíacos podem ocorrer quando as placas contendo colesterol bloqueiam as artérias do coração. Com relação ao colesterol, assinale a alternativa **correta**.



- (a) Na estrutura do colesterol existem quatro átomos de carbono sp^2 .
- (b) Na estrutura do colesterol existem três átomos de carbono primário.
- (c) O colesterol possui as funções oxigenadas, álcool e fenol.
- (d) O colesterol pode sofrer reações de adição, pois possui uma dupla ligação em sua estrutura.
- (e) O colesterol não possui isômero óptico, pois não possui átomo de carbono assimétrico (carbono quiral).

41 Fuvest



Analisando a fórmula estrutural do mestranol, um anticoncepcional, foram feitas as seguintes previsões sobre seu comportamento químico:

- I. Deve sofrer hidrogenação.
- II. Pode ser esterificado, em reação com um ácido carboxílico.
- III. Deve sofrer saponificação, em presença de soda cáustica.

Dessas previsões:

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

42 Fuvest Dois hidrocarbonetos insaturados, que são isômeros, foram submetidos, separadamente, à hidrogenação catalítica. Cada um deles reagiu com H_2 na proporção, em mols, de 1:1, obtendo-se em cada caso, um hidrocarboneto de fórmula C_4H_{10} . Os hidrocarbonetos que foram hidrogenados poderiam ser:

- (a) 1-butino e 1-buteno.
- (b) 1,3-butadieno e ciclobutano.
- (c) 2-buteno e 2-metilpropeno.
- (d) 2-butino e 1-buteno.

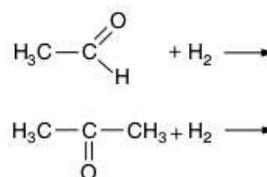
- (e) 2-buteno e 2-metilpropano.

43 UEG 2016 Um mol de uma molécula orgânica foi submetido a uma reação de hidrogenação, obtendo-se ao final um mol do cicloalcano correspondente, sendo consumidos 2 g de $H_2(g)$ nesse processo. O composto orgânico submetido à reação de hidrogenação pode ser o

Dados: H = 1

- (a) cicloexeno
- (b) 1,3-cicloexadieno
- (c) benzeno
- (d) 1,4-cicloexadieno
- (e) naftaleno

44 PUC-PR A reação de redução dos compostos abaixo produz, respectivamente:

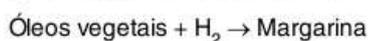


- (a) álcool primário e terciário.
- (b) álcool primário e ácido carboxílico.
- (c) álcool primário e secundário.
- (d) ácido carboxílico e álcool primário.
- (e) álcool secundário e terciário.

45 PUC-Rio O benzeno, produto altamente tóxico, pode ser transformado em outro composto menos tóxico que é o ciclohexano, através da reação de:

- (a) oxidação.
- (b) hidrogenação.
- (c) nitração.
- (d) sulfonação.
- (e) polimerização.

46 PUC-MG Os óleos vegetais são ésteres formados a partir de ácidos graxos insaturados. A margarina é um produto alimentar obtido pela hidrogenação desses óleos.

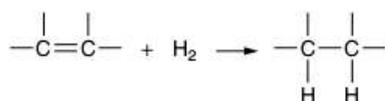


É **incorreto** afirmar que:

- (a) ésteres são produtos de reação entre álcoois e ácidos e constituem o grupo funcional $RCOOR'$.
- (b) ácidos graxos são ácidos carboxílicos, ou seja, compostos que apresentam um grupo carboxila $-COOH$.
- (c) a margarina apresenta um maior número de insaturações que o óleo vegetal usado como matéria-prima para sua fabricação.
- (d) a hidrogenação é uma reação de adição de H_2 nas duplas ligações.

47 CPS 2012 Outro método usado na conservação dos alimentos é a substituição de compostos poli-insaturados (óleos), que apresentam várias ligações duplas, por compostos em que

predominam as ligações simples (gorduras), pois os óleos são muito mais propensos à oxidação do que as gorduras; portanto a indústria os substitui por gorduras, dando preferência à gordura *trans*, devido ao menor custo de produção, porém, embora ela faça o alimento durar mais, é mais prejudicial para a saúde. Esse tipo de gordura é produzido através da hidrogenação que transforma ligações duplas em ligações simples, pela adição de hidrogênio, conforme mostra a figura.



Nas duplas onde não há adição de hidrogênio, pode ocorrer a formação da gordura *trans*.

Devido ao maior controle dos órgãos de saúde e à conscientização do consumidor sobre esta gordura, a indústria vem substituindo-a por outro tipo de gordura ou reduzindo o percentual de gordura nos alimentos.

Analisando o texto e observando o que ocorre na hidrogenação, é **correto** afirmar que

- o óleo pode ser transformado em gordura, através da hidrogenação.
- os compostos que apresentam ligações simples são mais propensos à oxidação.
- o consumidor prefere alimentos com gordura *trans*, pois não são prejudiciais à saúde.
- os alimentos que apresentam compostos poli-insaturados têm maior prazo de validade.
- os alimentos que apresentam compostos poli-insaturados são mais prejudiciais à saúde.

48 PUC-Rio 2012 O 2-bromo-butano pode ser obtido através da reação do ácido bromídrico (HBr) com um composto orgânico (indicado por X na equação).



Sobre o composto X e o tipo de reação, é **correto** afirmar que:

- é um alceno, e a reação é de adição.
- é um alcino, e a reação é de eliminação.
- é um alceno, e a reação é de adição.
- é um álcool, e a reação é de substituição.
- é uma cetona, e a reação é de eliminação.

49 Uece 2016 O cloro ficou muito conhecido devido a sua utilização em uma substância indispensável a nossa sobrevivência: a água potável. A água encontrada em rios não é recomendável para o consumo, sem antes passar por um tratamento prévio. Graças à adição de cloro, é possível eliminar todos os microrganismos patogênicos e tornar a água potável, ou seja, própria para o consumo. Em um laboratório de Química, nas condições adequadas, fez-se a adição do gás cloro em um determinado hidrocarboneto, que produziu o 2,3-diclorobutano.

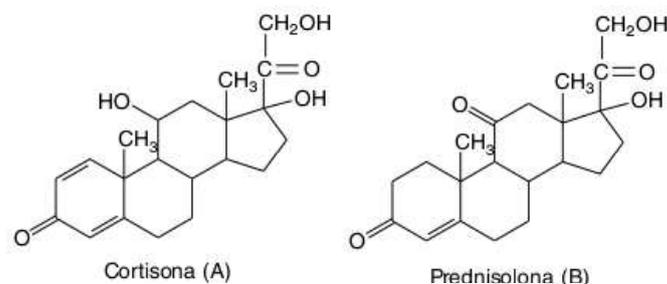
Assinale a opção que corresponde à fórmula estrutural desse hidrocarboneto.

- $H_2C=CH-CH_2-CH_3$
- $H_2C-CH_2-CH_2-CH_3$
- $H_3C-CH=CH-CH_3$
- $\begin{array}{c} H_2C-CH_2 \\ | \quad | \\ H_2C \quad CH_2 \end{array}$

50 PUC-MG A adição de Br_2 ao 2-buteno fornece como produto:

- $CH_3CH_2CBr_2CH_3$
- $CH_3CHBrCHBrCH_3$
- $CH_2BrCH_2CH_2CH_2Br$
- $CH_3CH_2CH_2CH_2Br_2$

51 Unifesp Analise as fórmulas estruturais dos corticoides A e B e as afirmações seguintes.



- A é isômero de B.
- Ambos apresentam os mesmos grupos funcionais.
- Ambos devem reagir com Br_2 , pois sabe-se que este se adiciona às duplas ligações.

Dessas afirmações:

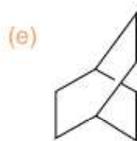
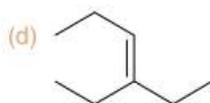
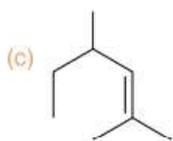
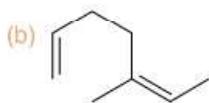
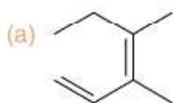
- apenas I é correta.
- apenas II é correta.
- apenas I e II são corretas.
- apenas II e III são corretas.
- I, II e III são corretas.

52 Cefet-MG 2014 Para sintetizar o 2,3-diclorobutano, um químico utilizou o gás cloro como um dos reagentes. Nesse caso específico, o segundo reagente necessário à síntese foi o

- but-2-eno.
- butan-e-ol.
- but-1,3-dieno.
- butan-1,3-diol.
- butan-2,3-diol.

53 UFMG Uma substância apresentou as seguintes características:

- Descora solução de Br_2 em CCl_4 .
 - Absorve apenas um mol de H_2 quando submetida à reação de hidrogenação catalítica.
 - Pode apresentar-se sob duas formas enantioméricas.
- Uma fórmula estrutural possível para essa substância é:



54 PUC-Rio Dada a reação a seguir, conclui-se que o composto X é:



- (a) $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_3$
 (b) $\text{CH}_2 = \text{CH}_2$
 (c) $\text{CH}_3 - \text{C} \equiv \text{CH}$
 (d) $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{C} \equiv \text{CH}$
 (e) $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$

55 UFMG A reação entre um mol de propino



e dois mol de bromo, Br_2 , na ausência de luz ou calor, produz:

- (a) $\text{CHBr}_2 - \text{CBr}_2 - \text{CH}_3$
 (b) $\text{CH}_2\text{Br} - \text{CBr}_2 - \text{CH}_2\text{Br}$
 (c) $\text{CBr}_2 = \text{CH} - \text{CHBr}_2$
 (d) $\text{CHBr} = \text{CBr} - \text{CHBr}_2$

56 Unirio O etino, sob o ponto de vista industrial, constitui uma das mais importantes matérias-primas. A partir dele, pode-se obter o cloro-eteno ou cloreto de vinila, precursor para a fabricação de canos e tubulações de plástico, cortinas para box, couro artificial etc. A preparação do cloro-eteno a partir do etino e do ácido clorídrico é uma reação de:

- (a) adição.
 (b) eliminação.
 (c) oxidação.
 (d) sulfonação.
 (e) saponificação.

57 Unifor 2014 Os alcenos sofrem reação de adição. Considere a reação do eteno com o ácido clorídrico (HCl) e assinale a alternativa que corresponde ao produto formado.

- (a) CH_3CH_3
 (b) $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$
 (c) ClCHCHCl

- (d) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$
 (e) $\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{Cl}$

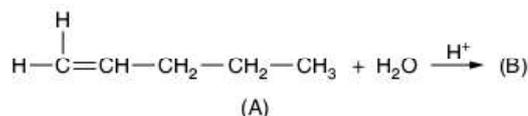
58 PUC-PR Na reação entre o ácido clorídrico e o 3-metil-2-penteno, o produto que predominantemente irá se formar será o:

- (a) 3-metil-1-cloro-pentano.
 (b) 3-metil-3-cloro-pentano.
 (c) 3-metil-2-cloro-pentano.
 (d) 3-metil-4-cloro-pentano.
 (e) 3-metil-1-cloro-2-penteno.

59 Unifesp Muitos álcoois podem ser obtidos pela hidratação catalisada por ácidos, de alcenos. Nessa reação de adição, o H da água se adiciona ao carbono que tem mais hidrogênios ligados a ele e o grupo hidroxila se liga ao carbono menos hidrogenado (regra de Markovnikov). Sabendo-se que os álcoois formados na hidratação de dois alcenos são, respectivamente, 2-metil-2-pentanol e 1-etilciclopentanol, quais os nomes dos alcenos correspondentes que lhes deram origem?

- (a) 2-metil-2-penteno e 2-etilciclopenteno.
 (b) 2-metil-2-penteno e 1-etilciclopenteno.
 (c) 2-metil-3-penteno e 1-etilciclopenteno.
 (d) 2-metil-1-penteno e 2-etilciclopenteno.
 (e) 3-metil-2-penteno e 2-etilciclopenteno.

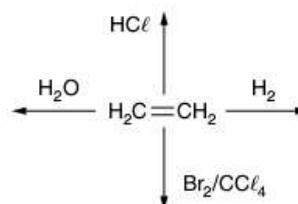
60 PUC-Rio Alcenos são hidrocarbonetos muito utilizados na indústria química. No esquema abaixo, está representada a reação de adição de água ao alceno (A) catalisada por ácido, gerando o produto (B).



De acordo com estas informações, faça o que se pede:

- a) Represente a fórmula estrutural do composto (B) obtido a partir de 1 mol do composto (A) com 1 mol de H_2O .
 b) Dê o nome, segundo a nomenclatura oficial da Iupac, dos compostos (A) e (B).
 c) Represente a fórmula estrutural do isômero de posição do composto (A).

61 Uece 2016 Obtido pelo petróleo, o eteno é o alceno mais simples, porém muito importante por ser um dos produtos mais fabricados no mundo. Analise o que acontece quando o eteno é tratado com os seguintes reagentes:



De acordo com o esquema apresentado, é **correto** afirmar que a reação do eteno com

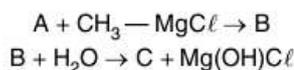
- (a) H_2O produzirá, em meio ácido, o etanol.

- (b) H_2 é uma redução e não requer catalisador para ocorrer.
- (c) Br_2/CCl_4 requer energia radiante (luz) para que possa ocorrer.
- (d) HCl é uma reação de substituição.

62 UFF 2012 A reação de Grignard é uma ferramenta importante na formação de ligações carbono-carbono. Trata-se de uma reação química organometálica em que haletos de alquil ou aril-magnésio (reagentes de Grignard) atuam como nucleófilos que reagem com átomos de carbono eletrofílico que estão presentes em grupos polares (por exemplo, em um grupo carbonila) para produzir uma ligação carbono-carbono. Os álcoois formados a partir da reação do brometo de etil magnésio com o formaldeído, acetaldeído e acetona são, respectivamente,

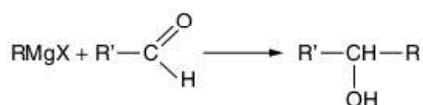
- (a) etanol, propan-1-ol e pentan-2-ol.
- (b) propan-1-ol, butan-2-ol e 2-metilbutan-2-ol.
- (c) metanol, etanol e propan-2-ol.
- (d) propan-2-ol, butan-2-ol e pentan-2-ol.
- (e) etanol, propan-2-ol e 2-metilbutan-2-ol.

63 UEPG 2012 As reações em que participam reagentes de Grignard apresentam grande versatilidade, permitindo o preparo de muitos tipos de produtos. Considerando as equações a seguir, assinale o que for **correto**.



- 01 Se a substância A for metanal, C será etanol.
 - 02 A formação de B é uma reação de adição.
 - 04 Se A for butanal, C será 2-pentanol.
 - 08 Em todas as reações, B é um composto organometálico.
 - 16 Para que C seja 2-propanol, A deverá ser propanona.
- Soma =

64 UFG 2012 Reagentes de Grignard ($RMgX$, em que R é um grupo alquila) reagem com aldeídos para produzir álcoois secundários, de acordo com a seguinte equação química genérica.



Para produzir o composto 3-pentanol, R e R' devem ser

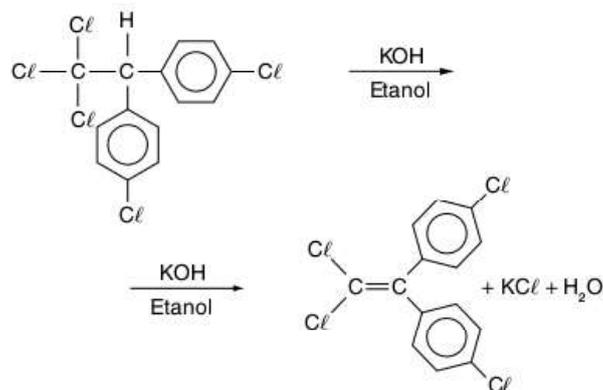
- (a) etil e metil.
- (b) metil e metil.
- (c) etil e propil.
- (d) metil e propil.
- (e) etil e etil.

Reações de eliminação

65 UFF Em amostras coletadas, recentemente, no rio Guandu, constatou-se a presença do inseticida DDT (dicloro difenil tricloreto). Essa substância, quando utilizada na agricultura sem os devidos cuidados, pode causar problemas ao homem e ao meio ambiente.

Há insetos resistentes ao DDT, pois são capazes de transformá-lo em uma nova substância sem efeito inseticida – o DDE (dicloro difenil dicloroetileno).

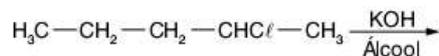
Em laboratório, obtém-se o DDE partindo-se do DDT, por meio da reação:



Essa é uma reação específica classificada como:

- (a) redução.
- (b) substituição nucleofílica.
- (c) substituição eletrofílica.
- (d) eliminação.
- (e) adição.

66 PUC-PR Qual o produto obtido pela seguinte reação:

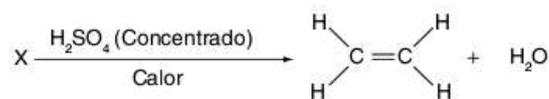


- (a) 1-penteno.
- (b) 1-pentino.
- (c) 2-penteno.
- (d) 2-pentino.
- (e) 2-pentanol.

67 PUC-MG A desidratação do 1-butanol leva ao:

- (a) butanal.
- (b) 2-metilpropeno.
- (c) 2-buteno.
- (d) 1-buteno.

68 Ufla Dada a reação a seguir, assinale a alternativa correspondente à substância "X":



- (a) CH_3CHO
- (b) CH_3CO_2H
- (c) CH_3CH_2OH
- (d) CH_3OCH_3
- (e) CH_3CO_2K

69 FGV Quando o etanol é posto em contato com o ácido sulfúrico, a quente, ocorre uma reação de desidratação, e os

produtos formados estão relacionados à temperatura de reação. A desidratação intramolecular ocorre a 170 °C e a desidratação intermolecular a 140 °C. Os produtos da desidratação intramolecular e da intermolecular do etanol são, respectivamente:

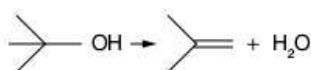
- (a) etano e etoxieteno.
- (b) eteno e etoxietano.
- (c) etoxieteno e eteno.
- (d) etoxietano e eteno.
- (e) etoxieteno e etano.

70 UFRGS Assinale a alternativa que preenche corretamente a lacuna do enunciado a seguir.

O polietileno é obtido através da reação de polimerização do etileno, que, por sua vez, é proveniente do petróleo. Recentemente, foi inaugurada, no Polo Petroquímico do RS, uma planta para a produção de “plástico verde”. Nesse caso, o etileno usado na reação de polimerização é obtido a partir de etanol, uma fonte natural renovável, e não do petróleo. A reação de transformação do etanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) em etileno ($\text{CH}_2=\text{CH}_2$) é uma reação de _____

- (a) substituição
- (b) adição
- (c) hidrólise
- (d) eliminação
- (e) oxidação

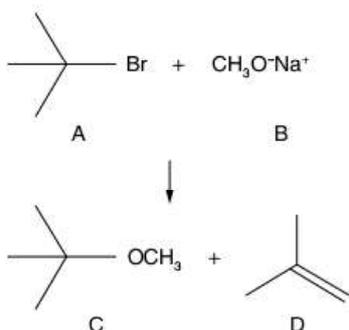
71 Uece 2017 Atente à seguinte reação química:



Considerando a reação química apresentada, assinale a opção que completa corretamente as lacunas do seguinte enunciado: O terc-butanol (reagente), quando aquecido na presença de um catalisador ¹_____, por meio de uma reação de ²_____, produz o isobutileno (produto) cujo nome pela Iupac é ³_____

- (a) ¹básico; ²condensação; ³1,1-dimetileno
- (b) ¹ácido; ²eliminação; ³2-metilpropeno
- (c) ¹ácido; ²desidratação; ³1,1-dimetileno
- (d) ¹básico; ²desidratação; ³2-metilpropeno

72 UFRGS 2017 A reação do 2-bromo-2-metilpropano (A) com o etóxido de sódio (B), usando etanol como solvente, leva a uma mistura de produtos C e D, apresentada a seguir.



Assinale a alternativa que preenche corretamente as lacunas do enunciado a seguir, na ordem em que aparecem.

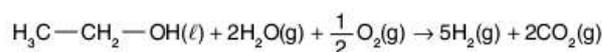
Em relação aos produtos, é **correto** afirmar que C é formado por uma reação de _____; e D, por uma reação de _____

- (a) substituição – desidratação
- (b) substituição – eliminação
- (c) oxidação – desidrogenação
- (d) adição – eliminação
- (e) adição – desidratação

Texto para a questão 73.

Leia o texto a seguir para responder à(s) seguinte(s) questão(ões).

O sucesso da experiência brasileira do Pró-álcool e do desenvolvimento da tecnologia de motores bicombustíveis é reconhecido mundialmente. Países europeus usam a experiência brasileira como base para projetos de implantação da tecnologia de veículos movidos a células a combustível, que produzem energia usando hidrogênio. Como o H_2 não existe livre na natureza, ele pode ser obtido a partir do etanol de acordo com a reação:



73 FGV 2013 Dentre as reações que podem ocorrer com o etanol, está a reação de eliminação intramolecular. Nela o produto orgânico formado é

- (a) um éter.
- (b) um éster.
- (c) um alceno.
- (d) uma cetona.
- (e) um ácido carboxílico.

Reações de oxirredução

74 UFRGS 2016 A combustão completa de um hidrocarboneto levou à formação do mesmo número de mols de CO_2 e H_2O . Quando esse composto foi colocado em presença de H_2 e de um catalisador, observou-se o consumo de um mol de H_2 por mol do composto orgânico.

Em relação a esse composto, é **correto** afirmar que se trata de um hidrocarboneto

- (a) aromático.
- (b) alifático acíclico insaturado.
- (c) alifático acíclico saturado.
- (d) alifático cíclico saturado.
- (e) alifático cíclico insaturado.

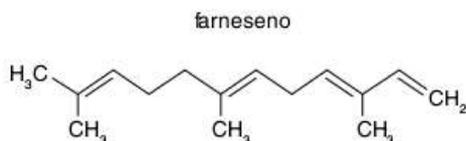
75 Fac. Santa Marcelina 2016 O etanol, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, é o biocombustível mais utilizado no Brasil. O seu uso em substituição aos derivados do petróleo contribui na redução de gases poluentes e na mitigação do efeito estufa. O éter dimetílico, isômero do etanol, é um combustível que pode ser obtido a partir do gás natural ou a partir da biomassa.

- a) Escreva a equação balanceada da reação da combustão completa do etanol.
 b) Apresente a fórmula estrutural do éter dimetílico. Qual tipo de isomeria ocorre entre o etanol e o éter dimetílico?

76 UEL 2014 A gasolina é uma mistura de vários compostos. Sua qualidade é medida em octanas, que definem sua capacidade de ser comprimida com o ar, sem detonar, apenas em contato com uma faísca elétrica produzida pelas velas existentes nos motores de veículos. Sabe-se que o heptano apresenta octanagem 0 (zero) e o 2,2,4-trimetilpentano (isooctano) tem octanagem 100. Assim, uma gasolina com octanagem 80 é como se fosse uma mistura de 80% de isooctano e 20% de heptano. Com base nos dados apresentados e nos conhecimentos sobre hidrocarbonetos, responda aos itens a seguir.

- a) Quais são as fórmulas estruturais simplificadas dos compostos orgânicos citados?
 b) Escreva a equação química balanceada da reação de combustão completa de cada um dos hidrocarbonetos usados.

77 Unesp 2014 Em sua edição de julho de 2013, a revista *Pesquisa FAPESP*, sob o título *Voo Verde*, anuncia que, até 2050, os motores de avião deverão reduzir em 50% a emissão de dióxido de carbono, em relação às emissões consideradas normais em 2005. Embora ainda em fase de pesquisa, um dos caminhos tecnológicos para se atingir essa meta envolve a produção de bioquerosene a partir de caldo de cana-de-açúcar, com a utilização de uma levedura geneticamente modificada. Essas leveduras modificadas atuam no processo de fermentação, mas, ao invés de etanol, produzem a molécula conhecida como farneseno, fórmula molecular $C_{15}H_{24}$, cuja fórmula estrutural é fornecida a seguir.



Por hidrogenação total, o farneseno é transformado em farnesano, conhecido como bioquerosene. Nessa reação de hidrogenação, a cadeia carbônica original do farneseno é mantida. Represente a fórmula estrutural, escreva o nome oficial do farnesano (bioquerosene) e forneça a equação química balanceada que representa a reação para a combustão completa de 1 mol da substância.

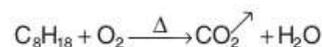
78 UFPE Um ácido carboxílico sofre combustão completa de acordo com a equação:



Qual das estruturas a seguir corresponde a esse ácido?

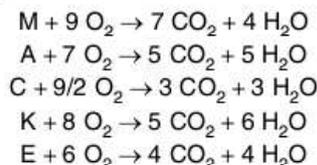
- (a) $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—COOH}$
 (b) $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—COOCH}_3$
 (c) $\text{CH}_3\text{—CH}(\text{CH}_3)\text{—CH}_2\text{COOH}$
 (d) $\text{OCH—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CHO}$
 (e) $(\text{CH}_3)_3\text{C—COOH}$

79 Mackenzie Da equação não balanceada a seguir, conclui-se que:



- (a) representa uma reação de combustão.
 (b) o produto gasoso é uma substância pura simples.
 (c) representa uma reação de eliminação.
 (d) na reação de 1 mol de C_8H_{18} , obtêm-se 8 mols de H_2O .
 (e) representa uma reação de substituição.

80 Mackenzie



Pela análise das combustões totais equacionadas, dos compostos representados pelas letras genéricas M, A, C, K e E, pode-se concluir que o composto que pode corresponder a um alceno ramificado é:

- (a) M (d) K
 (b) A (e) E
 (c) C

81 UFSC Um hidrocarboneto gasoso, que possui a fórmula geral $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$, está contido em um recipiente de 1,0 L, a 25 °C e 1 atm. A combustão desse hidrocarboneto requer exatamente 5,0 L de O_2 nas mesmas condições de temperatura e pressão.

Utilize as informações e assinale a(s) proposição(ões) correta(s).

- 01 A combustão total de qualquer hidrocarboneto leva à formação de CO_2 e H_2O .
 02 O único produto da combustão total do hidrocarboneto é o CO_2 .
 04 O hidrocarboneto é o etano.
 08 O hidrocarboneto é o propano.
 16 O hidrocarboneto é o butano.

Soma =

82 Unirio Cientistas americanos e britânicos calculam que há 90% de chance de a temperatura média global aumentar 2 °C neste século, o dobro do que ocorreu no século XX. [...] O aumento da temperatura da Terra está ligado à acumulação de gases que bloqueiam os raios solares próximo à superfície do planeta. Tais gases, conhecidos como causadores do efeito estufa, resultam, em sua maior parte, da queima de carvão, petróleo e gás natural.

Journal do Brasil, 2001.

Sabemos que o propano é um dos componentes do gás natural e a reação balanceada que representa a queima incompleta de um mol de propano produz:

- (a) $3\text{CO}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$
 (b) $\text{CO} + \text{NO}_2 + 2\text{CO}_2$
 (c) $2\text{CO} + \text{CO}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$
 (d) $\text{CO}_2\text{H}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$
 (e) $3\text{CO} + 4\text{H}_2\text{O} + \text{NO}_2$

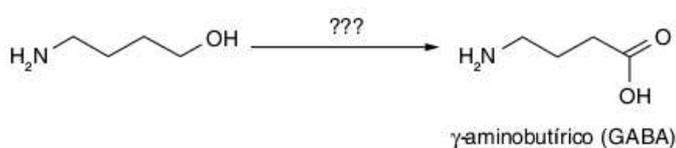
83 UFTM 2012 Na tabela são apresentadas as estruturas de alguns compostos orgânicos.

Composto	Estrutura
I	
II	
III	
IV	
V	

O composto orgânico produzido na reação de oxidação do propan-1-ol com solução ácida de KMnO_4 , em condições experimentais adequadas, pode ser indicado na tabela como o composto

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

84 UFJF 2016 O ácido γ -aminobutírico (GABA) é um aminoácido que age no sistema nervoso central. Distúrbios na biossíntese ou metabolização deste ácido podem levar ao desenvolvimento de epilepsia. A última etapa da síntese química do GABA utiliza reação de oxidação de álcool.



Qual reagente oxidante deve ser utilizado para realizar esta síntese?

- (a) $\text{NaCl}/\text{H}_2\text{O}$
 (b) H_2/Pt
 (c) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7/\text{H}_2\text{SO}_4$
 (d) $\text{Cl}_2/\text{FeCl}_3$
 (e) $\text{H}_2\text{O}/\text{NaOH}$

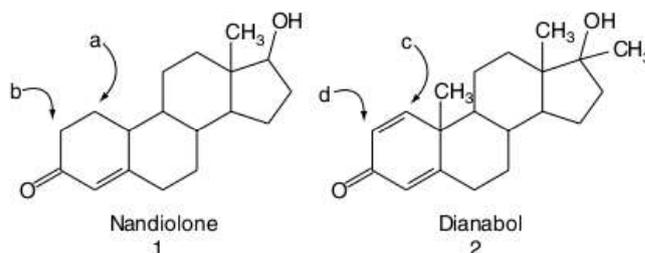
85 Fuvest 2015 O 1,4-pentanodiol pode sofrer reação de oxidação em condições controladas, com formação de um aldeído A, mantendo o número de átomos de carbono da cadeia. O composto A formado pode, em certas condições, sofrer reação de descarboxilação, isto é, cada uma de suas moléculas perde CO , formando o composto B. O esquema a seguir representa essa sequência de reações:



Os produtos A e B dessas reações são:

	A	B
(a)		
(b)		
(c)		
(d)		
(e)		

86 UFF As substâncias a seguir indicadas provocam aumento da massa muscular e diminuição da gordura dos atletas. O uso indiscriminado dessas substâncias, porém, pode provocar efeitos colaterais sérios. Observe as estruturas.



- a) Quais os tipos de hibridação dos carbonos assinalados (a; b e c; d)?
 b) Quais os produtos da oxidação da função álcool das substâncias cujas estruturas são apresentadas acima?
 c) As substâncias apresentadas são opticamente ativas? Justifique sua resposta.

87 Cefet-MG 2014 Os álcoois, quando reagem com permanganato de potássio, em meio ácido e com aquecimento, podem ser oxidados a aldeídos, cetonas ou ácidos carboxílicos. O álcool que, submetido às condições citadas, **NÃO** é capaz de reagir é o

- (a) etanol.
 (b) butan-2-ol.
 (c) ciclohexanol.
 (d) 2-metil-propan-2-ol.
 (e) 2-metil-pent-1-en-3-ol.

88 Mackenzie Com a finalidade de preservar a qualidade, as garrafas de vinho devem ser estocadas na posição horizontal. Desse modo, a rolha umedece e incha, impedindo a entrada de _____ que causa _____ no vinho, formando _____

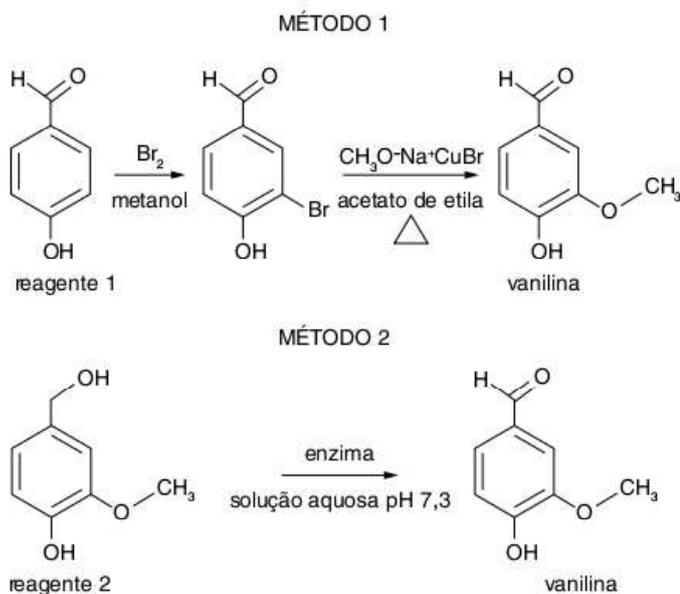
Os termos que preenchem corretamente as lacunas são:

- (a) ar; decomposição; etanol
- (b) gás oxigênio (do ar); oxidação; ácido acético
- (c) gás nitrogênio (do ar); redução; etano
- (d) vapor de água; oxidação; etanol
- (e) gás oxigênio (do ar); redução; ácido acético

Texto para a questão **89**.

Considere as informações para responder à(s) questão(ões) a seguir.

Um estudante precisa de uma pequena quantidade de vanilina e decidiu pesquisar métodos sintéticos de produção da substância em laboratório, e obteve informações sobre dois métodos:



89 Unesp 2013 As duas reações indicadas no método 1 e a reação indicada no método 2 são classificadas, respectivamente, como reações de

- (a) substituição, substituição e oxidação.
- (b) redução, redução e oxidação.
- (c) adição, adição e eliminação.
- (d) adição, adição e redução.
- (e) substituição, substituição e substituição.

90 UFV A reação de oxidação de um álcool de fórmula molecular $C_5H_{12}O$ com $KMnO_4$ forneceu um composto de fórmula molecular $C_5H_{10}O$. Assinale a opção que apresenta a correlação **correta** entre o nome do álcool e o nome do produto formado.

- (a) 3-metilbutan-2-ol, 3-metilbutanal
- (b) pentan-3-ol, pentan-3-ona
- (c) pentan-1-ol, pentan-1-ona
- (d) pentan-2-ol, pentanal
- (e) 2-metilbutan-1-ol, 2-metilbutan-1-ona

91 PUC-SP 2012 Os álcoois são uma importante matéria-prima para a síntese de diversos produtos.

A substância A é obtida a partir da reação do propan-1-ol e o ácido acético em meio ácido.

A substância B é formada na oxidação branda do butan-2-ol, utilizando $KMnO_4$ em meio ácido como oxidante.

A desidratação intermolecular do etanol em meio de ácido sulfúrico a quente forma a substância C.

As substâncias A, B e C são, respectivamente,

- (a) acetato de propila, butanal e acetato de etila.
- (b) acetato de propila, butanona e etoxietano.
- (c) propanoato de etila, ácido butanoico e etoxietano.
- (d) etoxipropano, butanona e acetato de etila.
- (e) etoxipropano, ácido butanoico e eteno.

92 UFRRJ O nome do isômero funcional do composto obtido pela oxidação do álcool secundário com o menor número de átomos de carbono é:

- (a) etanal. (c) butanal. (e) butanona.
- (b) propanal. (d) propanona.

93 ITA Qual das opções apresenta uma substância que, ao reagir com um agente oxidante ([O]) em excesso, produz um ácido carboxílico?

- (a) 2-propanol. (d) propanona.
- (b) 2-metil-2-propanol. (e) etanol.
- (c) ciclobutano.

94 PUC-SP Em dois balões distintos, as substâncias A e B foram colocadas em contato com dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$) em meio ácido, à temperatura ambiente. Nessas condições, o dicromato é um oxidante brando. No balão contendo a substância A foi observada a formação do ácido propiônico (ácido propanoico), enquanto no balão que continha a substância B formou-se acetona (propanona).

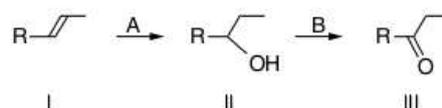
As substâncias A e B são, respectivamente:

- (a) ácido acético e etanal. (d) propanal e 1-propanol.
- (b) propanal e 2-propanol. (e) propano e propanal.
- (c) butano e metil-propano.

95 Ufla Os produtos finais das oxidações do etanol, metanol e 2-propanol, com permanganato de potássio a quente em meio ácido, são, respectivamente:

- (a) ácido etanoico, dióxido de carbono, propanona.
- (b) ácido acético, metanal, propanona.
- (c) ácido etanoico, dióxido de carbono, ácido propanoico.
- (d) ácido metanoico, dióxido de carbono, ácido propiônico.

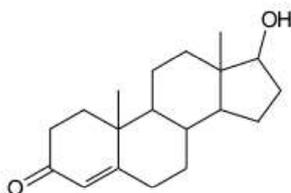
96 UEL Um processo laboratorial para conversão de alcenos em cetonas de mesma cadeia carbônica consiste na prévia conversão do alceno (I) em álcool (II), etapa A, e posterior conversão deste último na cetona (III), etapa B, conforme o esquema a seguir:



As reações utilizadas para essas duas conversões devem ser, respectivamente:

- (a) oxidação de I e redução de II.
- (b) hidratação de I e redução de II.
- (c) redução de I e hidrogenação de II.
- (d) hidratação de I e oxidação de II
- (e) hidrogenação de I e oxidação de II.

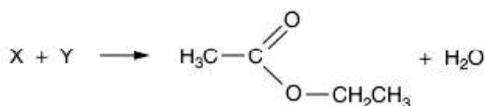
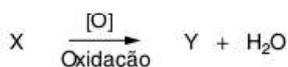
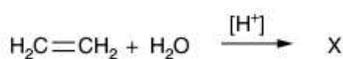
97 UFSCar Pesquisas na área médica têm associado o câncer de próstata e a calvície ao hormônio DHT, um subproduto da testosterona, o principal hormônio masculino. Algumas drogas desenvolvidas nos últimos anos têm como função combater o DHT. No entanto, essas drogas têm efeitos colaterais. Uma substância produzida na digestão da soja combate o DHT. Por isso, alimentos à base de soja podem auxiliar no combate ao DHT. A figura a seguir apresenta a fórmula estrutural da testosterona.



Na estrutura da testosterona, o número de átomos de carbono ligados a quatro grupos diferentes e o grupo funcional resultante da oxidação do carbono ligado à hidroxila são, respectivamente:

- (a) 4 e ácido carboxílico.
- (b) 5 e aldeído.
- (c) 3 e aldeído.
- (d) 6 e cetona.
- (e) 5 e cetona.

98 PUC-SP Acetato de etila pode ser obtido em condições adequadas a partir do eteno, segundo as reações equacionadas a seguir.



X e Y são, respectivamente:

- (a) propanona e etanol.
- (b) etanol e acetaldeído.
- (c) acetaldeído e ácido acético.
- (d) etano e etanol.
- (e) etanol e ácido acético.

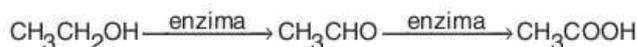
99 UFJF Um químico forense precisa identificar o conteúdo de três frascos rotulados de A, B e C. Sabendo-se que todos os frascos contêm um álcool com a fórmula $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$, esse químico fez um teste para determinar as estruturas dos compostos, reagindo-os com uma solução ácida de KMnO_4 , obtendo os seguintes resultados:

- o composto do frasco A levou à formação de um ácido carboxílico;
- o composto do frasco B levou à formação de uma cetona;
- o composto do frasco C não reagiu.

Com base nos dados apresentados, assinale a alternativa **correta**.

- (a) O nome do composto do frasco B é etoxietano (éter etílico).
- (b) Na reação com solução ácida de KMnO_4 ocorre uma redução do composto A.
- (c) O nome do composto presente no frasco A é butan-1-ol (1-butanol).
- (d) A reação de desidratação do álcool B fornecerá um alcino.
- (e) O nome do composto C é pentan-1-ol (1-pentanol).

100 UEM 2016 As bebidas alcoólicas contêm certo teor de etanol. A ingestão habitual de bebidas alcoólicas, além de ocasionar o alcoolismo, pode causar danos irreversíveis ao cérebro, ao coração e ao fígado. A maior parte do álcool ingerido é metabolizada no fígado, onde, pela ação de enzimas, o etanol é convertido em acetaldeído, substância altamente tóxica, mesmo quando produzida em pequenas quantidades. Considerando os conceitos de oxirredução de moléculas orgânicas, de reação de desidratação, bem como a equação de representação do metabolismo do etanol no organismo, apresentada adiante, assinale o que for **correto**.



- 01 A formação de acetaldeído ocorre por meio da oxidação do etanol, onde o número de oxidação do átomo de carbono aumenta de -1 para $+1$.
- 02 No processo de metabolização do etanol, o acetaldeído é um agente oxidante.
- 04 A oxidação do 2-propanol leva à formação do ácido carboxílico correspondente.
- 08 O ácido acético também pode ser formado a partir da hidrólise básica do acetato de etila.
- 16 A reação de desidratação intramolecular do etanol forma o eteno, o qual, através de ozonólise, leva à formação do formaldeído.

Soma =

101 UEPG 2015 O composto representado por $\text{R}-\text{CHO}$ em determinadas condições produz ácido butanoico. Sobre esta afirmação, assinale o que for **correto**.

- 01 O radical R é o grupo n-propila.
- 02 É uma reação de oxidação.
- 04 Se $\text{R}-\text{CHO}$ reagir com hidrogênio na presença de um catalisador, o produto formado será um álcool.
- 08 $\text{R}-\text{CHO}$ é um aldeído.
- 16 Reagente e produto são compostos carbonílicos.

Soma =

102 UFRGS 2014 O ácido lactobiônico é usado na conservação de órgãos de doadores. A sua síntese é feita a partir da lactose, na qual um grupo aldeído é convertido em grupo ácido carboxílico.

A reação em que um ácido carboxílico é formado a partir de um aldeído é uma reação de

- (a) desidratação. (d) descarboxilação.
 (b) hidrogenação. (e) substituição.
 (c) oxidação.

103 UFF 2012 Os alcenos, também conhecidos como alquenos ou olefinas, são hidrocarbonetos insaturados por apresentarem pelo menos uma ligação dupla na molécula. Os alcenos mais simples, que apresentam apenas uma ligação dupla, formam uma série homóloga, com fórmula geral $C_{2n}H_{2n}$. Eles reagem com o ozônio (O_3), formando ozonetos (ou ozonídeos), que por hidrólise produzem aldeídos ou cetonas.

Considerando essas informações, pode-se afirmar que no caso da ozonólise do

- (a) 2-metil-2-buteno, os produtos serão o etanal e a propanona.
 (b) 2-metil-2-buteno, o produto formado será apenas o etanal.
 (c) 2,3-dimetil-2-buteno, o produto formado será apenas o propanal.
 (d) 2-metil-2-buteno, o produto formado será apenas a butanona.
 (e) 2-buteno, os produtos formados serão a propanona e o metanal.

104 PUC-SP A ozonólise é uma reação de oxidação de alcenos, em que o agente oxidante é o gás ozônio. Essa reação ocorre na presença de água e zinco metálico, como indica o exemplo:

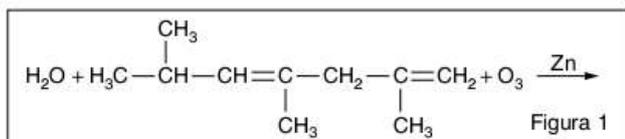
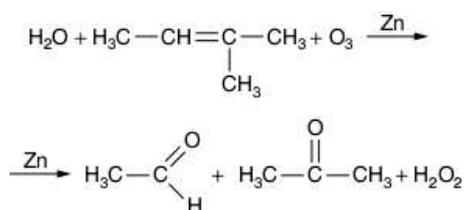


Figura 1

Considere a ozonólise em presença de zinco e água, do dieno representado na figura 1.

Assinale a alternativa que apresenta os compostos orgânicos formados durante essa reação.

- (a) Metilpropanal, metanal, propanona e etanal.
 (b) Metilpropanona, metano e 2,4-pentanodiona.
 (c) Metilpropanol, metanol e ácido 2,4-pentanodioico.
 (d) Metilpropanal, ácido metanoico e 2,4-pentanodiol.
 (e) Metilpropanal, metanal e 2,4-pentanodiona.

105 Unifesp A identificação dos produtos formados na ozonólise (seguida de hidrólise na presença de zinco) de um alceno permite identificar a estrutura do composto original, pois sabe-se que:

- carbono primário ou secundário da dupla ligação produz aldeído;
- carbono terciário produz cetona.

Um alceno forneceu como produto desse tratamento apenas propanona como produto final. Este composto deve ser o:

- (a) hexeno-3. (d) 2-metilbut-2-eno.
 (b) 2-metilpent-1-eno. (e) 2,3-dimetilbut-2-eno.
 (c) 2-metilpent-2-eno.

106 UFMG A ozonólise e posterior hidrólise, em presença de zinco do 3-etil-2-metilpent-2-eno, produz:

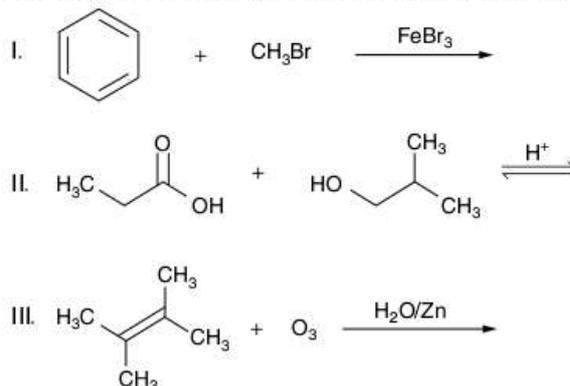
- (a) cetona e aldeído. (d) aldeído e álcool.
 (b) cetona, aldeído e álcool. (e) cetona, aldeído e ácido carboxílico.
 (c) somente cetonas.

107 UEPG Sobre o propeno, assinale o que for **correto**.

- 01 Sofre ozonólise, produzindo metanal e etanal.
 02 Quando submetido à hidrogenação catalítica, forma um composto que não admite isômeros.
 04 Descora a solução de bromo em tetracloreto de carbono.
 08 Sua hidratação em meio ácido produz 1-propanol.
 16 Pode ser obtido a partir do tratamento de 2-bromo-propano, a quente, com solução alcoólica concentrada de KOH.

Soma =

108 Mackenzie 2016 Em condições apropriadas, são realizadas as três reações orgânicas, representadas a seguir.



Assim, os produtos orgânicos obtidos em I, II e III, são respectivamente,

- (a) bromobenzeno, propanoato de isopropila e acetona.
 (b) tolueno, propanoato de isobutila e propanona.
 (c) metilbenzeno, butanoato de isobutila e etanal.
 (d) metilbenzeno, isobutanoato de propila e propanal.
 (e) bromobenzeno, butanoato de propila e propanona.

109 Uece 2016 Atualmente são conhecidas milhares de reações químicas que envolvem compostos orgânicos. Muitas dessas reações são genéricas, isto é, ocorrem com um grande número de funções.

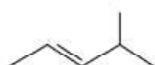
Atente aos seguintes compostos:

- I. $CH_3CHCH_2CH_3$
 |
 CH_3
- II. CH_3COOCH_3
- III. $CH_3CH_2COCH_3$
- IV. CH_3CCHCH_3
 |
 CH_3

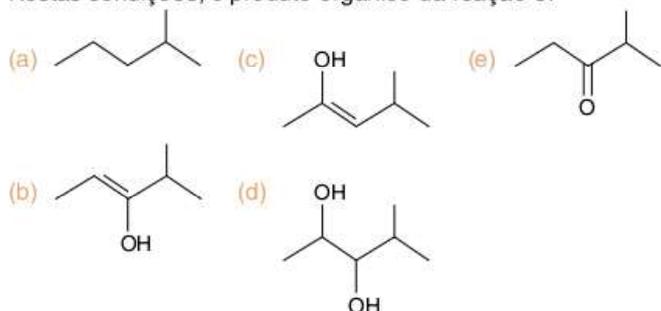
Considerando as reações dos compostos orgânicos apresentadas, assinale a afirmação verdadeira.

- (a) Há possibilidade de obter cinco diferentes substâncias monoclорadas a partir de I.
 (b) A oxidação do álcool, obtido a partir da hidrólise de II, leva à formação do metanal.
 (c) A substância III, em condições brandas, pode ser oxidada por uma solução neutra de KMnO_4 .
 (d) Na oxidação enérgica, feita a quente com o composto IV, ocorre a formação de aldeído e ácido carboxílico.

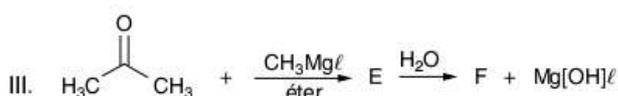
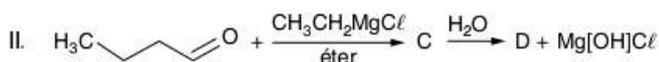
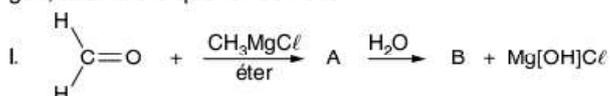
110 PUC-Rio 2013 Considere a substância a seguir sofrendo oxidação na presença de uma solução diluída de permanganato de potássio (KMnO_4) em meio levemente alcalino.



Nestas condições, o produto orgânico da reação é:



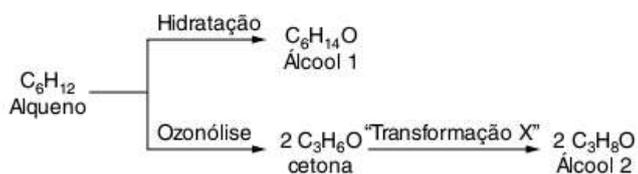
111 EPG 2013 Considerando-se as equações químicas a seguir, assinale o que for **correto**.



- 01 Na reação (III), o composto F é o 2-butanol.
 02 Na reação (II), o composto D é o 3-hexanol.
 04 Na reação (I), o composto B é o etanol.
 08 Todas as reações propostas produzem álcoois secundários.
 16 O tratamento dos produtos B e D, obtidos nas reações (I) e (II), por KMnO_4 concentrado a quente, em meio ácido, forma ácidos carboxílicos.

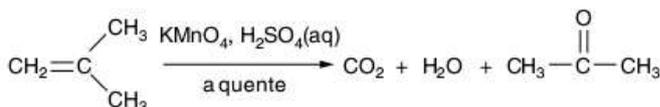
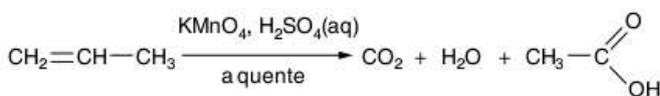
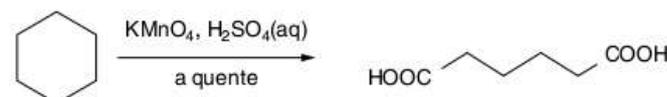
Soma =

112 UFPE 2012 Observe o esquema a seguir e analise os itens seguintes.



- O alqueno representado no esquema é o 3-hexeno.
 O álcool 1 é o 3-hexanol.
 A partir de 0,5 mol do alqueno representado, podemos obter 0,25 mol da cetona, considerando o rendimento da ozonólise igual a 100%.
 A transformação X é uma redução.
 A cetona representada no esquema é mais volátil que a água.

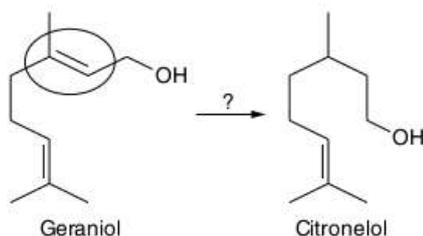
113 PUC-SP Observe alguns exemplos de oxidações enérgicas de alcenos e cicloalcanos na presença de KMnO_4 em meio de ácido sulfúrico a quente.



As amostras X, Y e Z são formadas por substâncias puras de fórmula C_5H_{10} . Utilizando-se KMnO_4 em meio de ácido sulfúrico a quente, foi realizada a oxidação enérgica de alíquotas de cada amostra. A substância X formou o ácido pentanodioico, a substância Y gerou o ácido acético e a propanona, enquanto que a substância Z produziu gás carbônico, água e ácido butanoico. As amostras X, Y e Z contêm, respectivamente,

- (a) ciclopentano, metilbut-2-eno e pent-1-eno.
 (b) pent-1-eno, pent-2-eno e 2-metilbut-1-eno.
 (c) ciclopentano, 2-metilbut-1-eno e metilbut-2-eno.
 (d) pent-2-eno, ciclopentano e pent-1-eno.
 (e) pentano, metilbutano e dimetilpropano.

114 UFSM A pitangueira, além de produzir o fruto saboroso, tem sido também usada tradicionalmente como planta medicinal. Ao chá das folhas da pitangueira são atribuídas atividades farmacológicas, tais como ser antidiarreico, diurético, adstringente, antifebril, estimulante e antirreumático (C. Simões et al., 1995). O óleo essencial dessas folhas é rico, entre outros, nos seguintes terpenos:

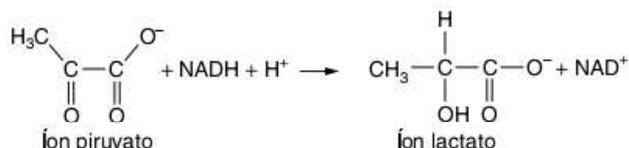


Ao se observar a estrutura molecular do geraniol, verifica-se que, através de reação da dupla ligação C=C alílica (circulada),

pode-se obter o citrionelol. Qual a classificação dessa reação e seu respectivo reagente?

- Oxidação do substrato de carbono com $K_2Cr_2O_7 / H_2SO_4$.
- Redução do substrato de carbono com H_2 / Pt .
- Adição eletrofílica à dupla ligação de H_2O / H_3PO_4 .
- Substituição eletrofílica com $H_2 / ZnCl_2$.
- Rearranjo tautomérico em meio HCl .

115 UFSM A conversão do íon piruvato ao íon lactato ocorre em situações de grande esforço dos músculos. Essa transformação se dá com a ação do dinucleotídeo nicotinamida adeni-na (NADH), como mostra a equação química.



Considerando a equação, afirma-se que:

- os dois íons, piruvato e lactato, são carboxilatos.
- NADH funciona como agente redutor.
- o íon lactato possui carbono assimétrico.

Está(ão) correta(s):

- apenas I.
- apenas I e II.
- apenas II e III.
- apenas III.
- I, II e III.

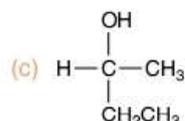
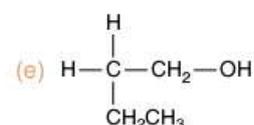
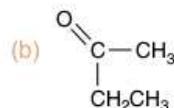
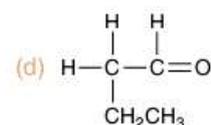
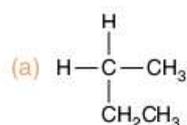
116 Ufpel Os recursos hídricos podem ser considerados sob três aspectos distintos: como elemento físico da natureza, como ambiente para a vida e como fator indispensável à vida na Terra. A água usada no abastecimento de comunidades humanas requer padrões de qualidade. Assim, ela não deve apresentar sabor, odor e aparência desagradáveis, bem como não deve conter substâncias nocivas e microrganismos patogênicos.

O tratamento convencional para obtenção de água potável utiliza métodos tais como aeração, pré-cloração, carvão ativado e outros, a fim de remover substâncias que causam odor e sabor nos suprimentos públicos de água, decorrentes da atividade industrial, esgotos domésticos, gases dissolvidos, matéria mineral dissolvida e algas. Assim, nas águas com ferro (+2) e manganês (+2), formam-se óxidos amarronzados que alteram a cor e sabor dessas águas, enquanto o gás sulfídrico (sulfeto de hidrogênio) lhes altera o sabor e o odor. Substâncias orgânicas, como, por exemplo, os compostos 2-*trans*-6-*cis*-nonadienal e 3-*cis*-hexenal produzidos por algas, em níveis muito baixos (nanograma/L), causam alterações no sabor e odor.

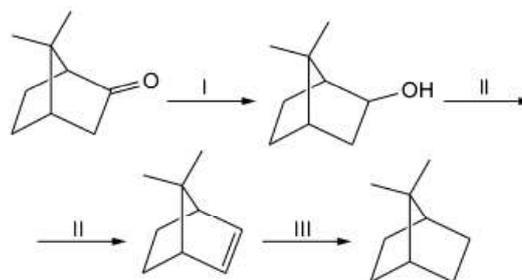
A obtenção de um álcool saturado, a partir do 3-*cis*-hexenal, é possível através de uma reação de:

- oxidação.
- redução de carbonila.
- hidrogenação.
- esterificação.
- substituição por halogênio.

117 UFG A butanona, ao ser reduzida cataliticamente, produz um racemato em que um dos isômeros pode ser representado por:



118 UFC A cânfora é uma cetona que possui um odor penetrante característico. É aplicada topicamente na pele como antisséptica e anestésica, sendo um dos componentes do unguento Vick Vaporub. Na sequência a seguir, a cânfora sofre transformações químicas em três etapas reacionais (I, II e III).



De acordo com essa sequência reacional, é **correto** classificar as etapas reacionais I, II e III como sendo, respectivamente:

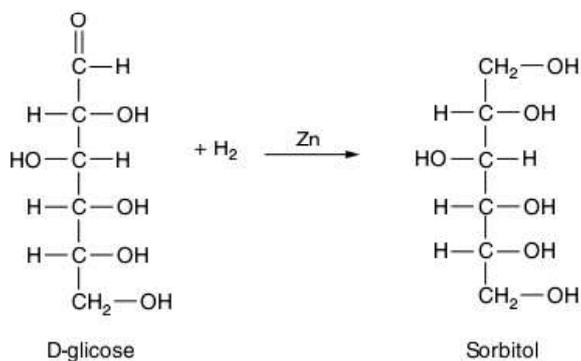
- oxidação, eliminação, substituição.
- redução, substituição, eliminação.
- redução, eliminação, adição.
- oxidação, adição, substituição.
- oxidação, substituição, adição.

119 PUC-PR O etanol pode ser obtido pela fermentação e posterior destilação do caldo-de-cana. Na indústria, outras reações são utilizadas para a produção de álcoois.

Assim, a única reação que não produz álcool é a:

- combustão de alcanos.
- hidrólise de ésteres.
- redução de aldeídos e cetonas.
- hidratação de alcenos.
- reação de aldeídos e cetonas com $R-MgX$.

120 PUC-RS A D-glicose, na presença de uma enzima, ou gás hidrogênio com catalisador metálico, sofre reação, produzindo o sorbitol. Concentrações elevadas de glicose intracelular podem produzir um aumento significativo na quantidade de sorbitol, o qual, por ser mais hidrofílico, permanece dentro da célula e acumula-se, provocando efeitos osmóticos e edema celular devido à retenção de água. Essa reação pode ser representada pela equação:



Com relação à equação, a afirmativa **correta** é:

- (a) O grupo aldeídico é oxidado a álcool primário.
- (b) O grupo cetona é reduzido a álcool primário.
- (c) A D-glicose e o sorbitol formam um par de isômeros de função.
- (d) A D-glicose é a substância oxidante e o H_2 é o redutor.
- (e) A massa molar da D-glicose é maior do que a massa molar do sorbitol.

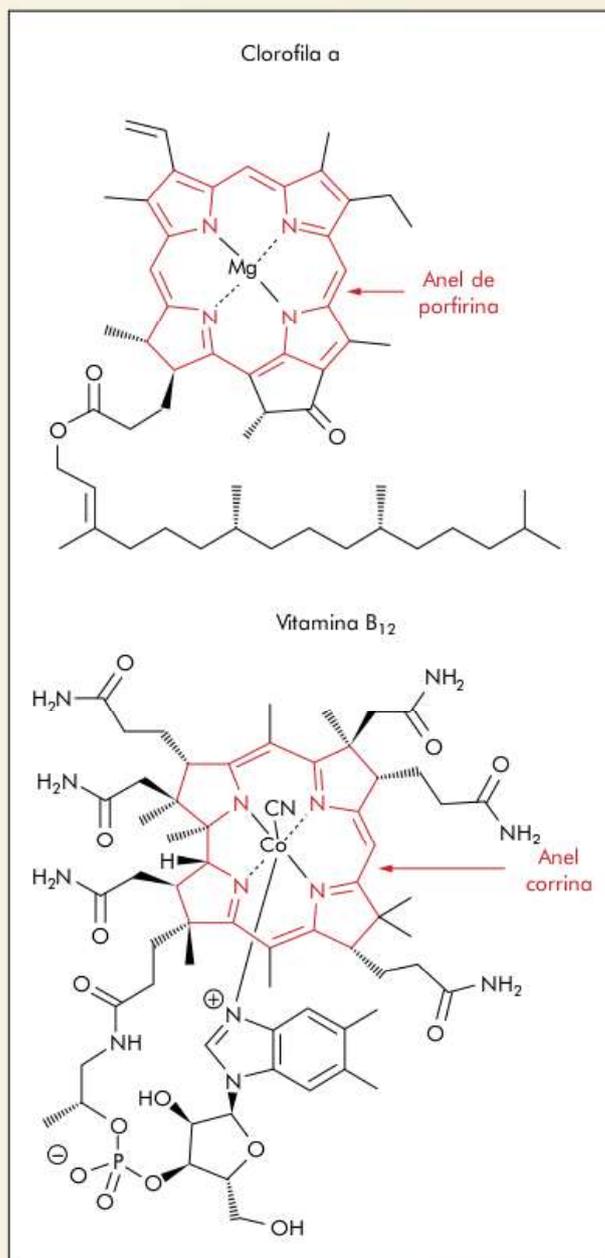
TEXTO COMPLEMENTAR

A síntese completa da vitamina B_{12}

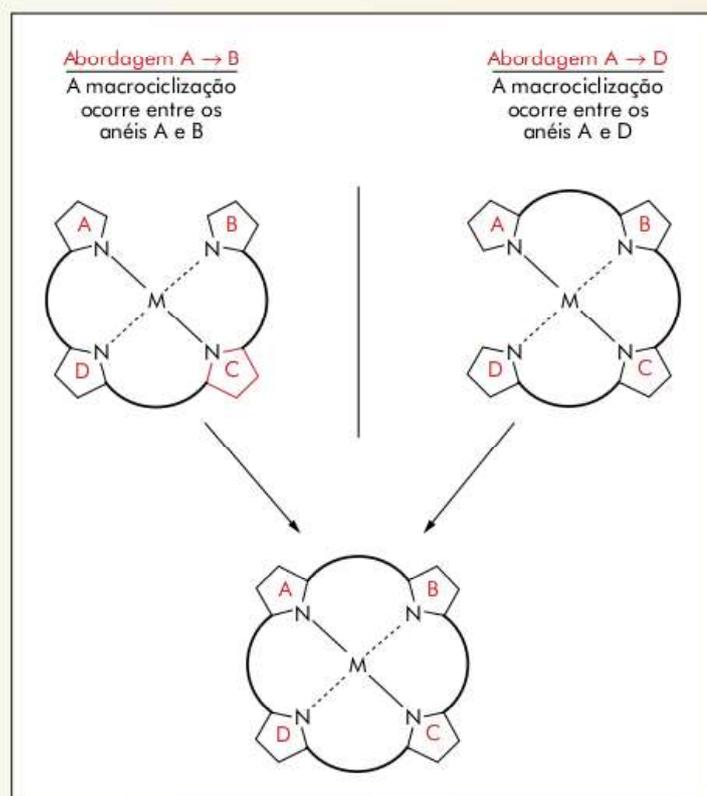
A história da vitamina B_{12} começou quando os médicos reconheceram que a anemia, uma doença fatal causada por uma baixa concentração de células vermelhas do sangue, podia frequentemente ser tratada eficazmente alimentando-se o paciente com fígado. Esta descoberta provocou uma corrida para extrair as substâncias no fígado e isolar a vitamina capaz de tratar algumas formas de anemia. Em 1947, a vitamina B_{12} foi isolada e purificada, por Ed Rickes (um cientista trabalhando na empresa química Merck), na forma de cristais de cor vermelho-profundo. Os esforços se concentraram então na determinação da estrutura. Algumas características estruturais foram inicialmente elucidadas, mas a estrutura completa foi determinada por Dorothy Crowfoot Hodgkin (Oxford University, Inglaterra), utilizando cristalografia de raios X. Ela encontrou que a estrutura da vitamina B_{12} é construída sobre um anel corrina, que é semelhante ao anel de porfirina presente na clorofila, o pigmento verde que as plantas usam para a fotossíntese (veja a figura presente neste box).

O anel corrina da vitamina B_{12} é também constituído por quatro heterociclos (anéis contendo um heteroátomo, tal como o nitrogênio), unidos entre si em um macrociclo. Entretanto, o anel corrina da vitamina B_{12} é construído em torno de um átomo de cobalto central em vez de o magnésio da clorofila, e a vitamina B_{12} contém muito mais centros de quiralidade do que a clorofila. A determinação desta estrutura complexa expandiu os limites da cristalografia de raios X, que até então não havia sido utilizada para elucidar uma estrutura tão complexa. Hodgkin foi uma pioneira no campo da cristalografia de raios X e identificou as estruturas de muitas e importantes substâncias bioquímicas. Por seus esforços, ela foi premiada com o Prêmio Nobel de Química, em 1964.

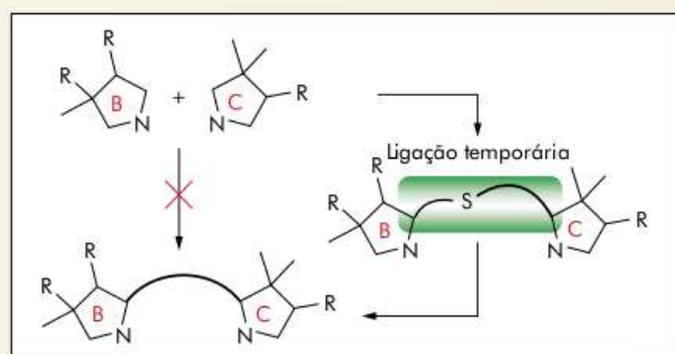
Com a estrutura da vitamina B_{12} elucidada, o palco estava montado para a sua síntese completa. Nessa época, a complexidade da vitamina B_{12} representava o maior desafio para os químicos orgânicos sintéticos, e um par de talentosos químicos orgânicos sintéticos achou esse desafio irresistível. Robert B. Woodward (Harvard University, EUA) já era o principal personagem no campo da síntese em química orgânica, com suas sínteses completas bem-sucedidas de muitos e importantes produtos naturais, incluindo quinino (usado no tratamento de malária), colesterol e cortisona [...], estricnina (veneno), reserpina (um tranquilizante) e clorofila. Com essas conquistas impressionantes em seu currículo, Woodward ansiosamente abraçou o desafio da vitamina B_{12} . Ele começou a trabalhar nos métodos para a construção do anel corrina, bem como da estereoquimicamente exigente cadeia lateral. Enquanto isso, Albert Eschenmoser (na ETH em Zurique, Suíça) também estava trabalhando em uma síntese da vitamina B_{12} . Entretanto, os dois pesquisadores estavam desenvolvendo diferentes estratégias



para a construção do anel corrina. A rota A → B de Woodward envolvia a formação do macrociclo entre os anéis A e B, enquanto a rota A → D de Eschenmoser envolvia a formação do macrociclo entre os anéis A e D:



Durante o desenvolvimento de cada um dos caminhos reacionais, surgiram obstáculos inesperados que exigiram o desenvolvimento de novas estratégias e técnicas. Por exemplo, Eschenmoser tinha demonstrado com sucesso um método para o acoplamento de heterociclos, permitindo a construção de um sistema corrina simples (sem os grandes grupos laterais volumosos encontrados na vitamina B₁₂), no entanto, esta abordagem falhou para acoplar os heterociclos que precisavam ser unidos para formar o anel corrina da vitamina B₁₂. Esta falha foi atribuída ao impedimento estérico dos substituintes em cada heterociclo. Para contornar o problema, Eschenmoser desenvolveu um método engenhoso através do qual ele uniu dois anéis em conjunto com uma ponte provisória de enxofre. Ao fazer isso, o processo tornou-se um processo de acoplamento intramolecular, em vez de um processo intermolecular.



KLEIN, David. **Química Orgânica**. Trad. Oswaldo Esteves Barcia, Leandro Soter de Mariz Miranda e Edilson Clemente Silva. 2. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2016. v. 1. p. 556-7.

A ponte de enxofre foi prontamente eliminada durante o processo de acoplamento, e o processo global se tornou conhecido como "contração de sulfeto". Este é apenas um exemplo das soluções criativas que os químicos sintéticos têm de desenvolver quando uma rota de síntese planejada falha. Uma série de obstáculos ainda teve que ser enfrentada por Woodward e Eschenmoser, e uma parceria foi feita em 1965 para enfrentar o problema juntos. Na verdade, esse foi o mesmo ano em que Woodward foi agraciado com o Prêmio Nobel de Química por suas contribuições para o campo da química orgânica sintética.

Woodward e Eschenmoser continuaram a trabalhar juntos por mais sete anos, muitas vezes passando um ano inteiro otimizando as condições para uma etapa individual. O esforço intenso, que envolveu cerca de 100 alunos de pós-graduação que trabalharam por uma década, acabaria por ser recompensado. A equipe de Woodward completou a montagem da cadeia lateral estereoquimicamente exigente, e os dois grupos combinaram alguns dos melhores métodos e práticas desenvolvidos durante estudos destinados à construção do sistema corrina. As peças foram finalmente unidas entre si, e a síntese foi completada para produzir a vitamina B₁₂, em 1972. Este marco representa uma das maiores conquistas da história da química orgânica sintética, e demonstrou que os químicos orgânicos podiam produzir uma substância, independentemente da complexidade, desde que tivessem tempo suficiente.

Durante sua jornada em direção à síntese completa da vitamina B₁₂, Woodward encontrou uma classe de reações que eram conhecidas por ocorrerem com resultados estereoquímicos inexplicáveis. Junto com seu colega Roald Hoffmann, ele desenvolveu uma teoria e um conjunto de regras que conseguiam explicar os resultados estereoquímicos de toda uma área da química orgânica chamada reações pericíclicas. [...]

A história da vitamina B₁₂ é um maravilhoso exemplo de como a química orgânica avança. Durante a síntese completa de uma substância estruturalmente complexa, existe inevitavelmente um ponto em que a rota planejada falha, requerendo um método criativo para contornar o obstáculo. Desse modo, novas ideias e técnicas estão constantemente sendo desenvolvidas. Nas décadas seguintes, desde a síntese completa da vitamina B₁₂, milhares de alvos sintéticos, a maioria deles farmacêuticos, foram atingidos. Novas técnicas, reagentes e princípios constantemente surgem a partir desses empreendimentos. Com o tempo, os alvos sintéticos estão ficando mais e mais complexos, e os principais pesquisadores no campo da química orgânica estão constantemente expandindo os limites da química orgânica sintética, que continua a evoluir diariamente.

RESUMINDO

Tipos de ruptura das ligações

Existem basicamente dois tipos de ruptura ou cisão de uma ligação covalente: a cisão homolítica e a cisão heterolítica.

- **Cisão homolítica:** quando uma ligação covalente quebra de forma homogênea, ou seja, cada átomo fica com um elétron da ligação. Esse tipo de cisão dá origem a reagentes chamados radicais livres, pois apresentam número ímpar de elétrons em sua camada de valência.



Cisão homolítica de uma ligação covalente.

- **Cisão heterolítica:** quando uma ligação covalente quebra de forma heterogênea, ou seja, um dos átomos fica com o par de elétrons da ligação. Esse tipo de cisão dá origem a dois reagentes distintos, o cátion (A^+), chamado **eletrófilo**, e o ânion (B^-), chamado **nucleófilo**.

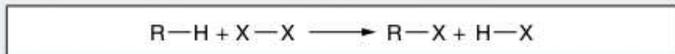


Cisão heterolítica de uma ligação covalente.

Reações de substituição

- **Reação de halogenação em alcanos**

Regra geral:

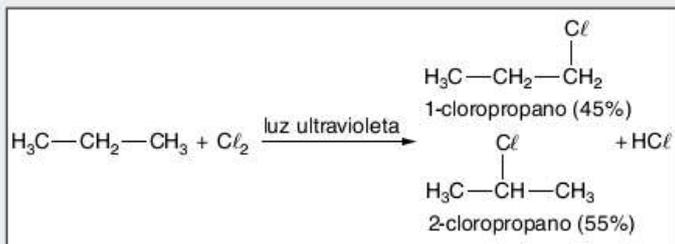
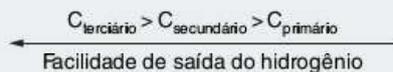


Esquema geral de halogenação de um alcano.



Monocloração do metano.

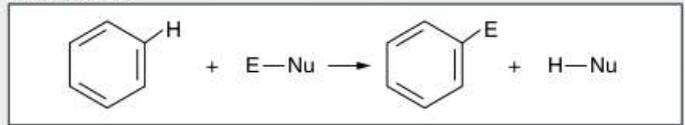
A velocidade relativa de substituição de hidrogênio obedece ao seguinte critério:



Monocloração do propano.

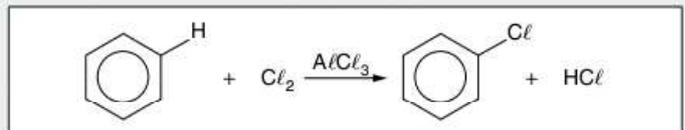
- **Reação de substituição em aromáticos**

Regra geral:

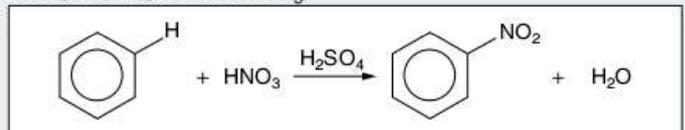


Reação genérica de substituição aromática eletrofílica.

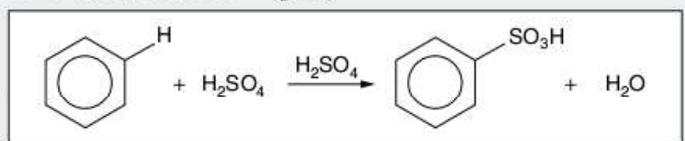
Halogenação (reação com Cl_2 , Br_2 ou I_2)



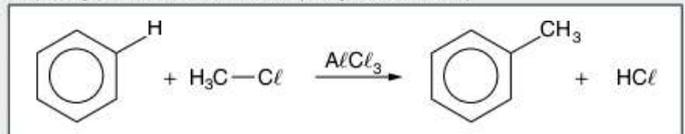
Nitração (reação com HNO_3)



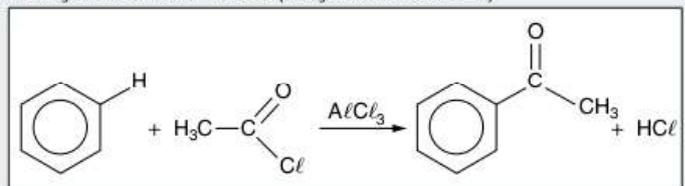
Sulfanação (reação com H_2SO_4)



Alquilação de Friedel-Crafts (reação com $R-X$)



Acilação de Friedel-Crafts (reação com $RCOCl$)

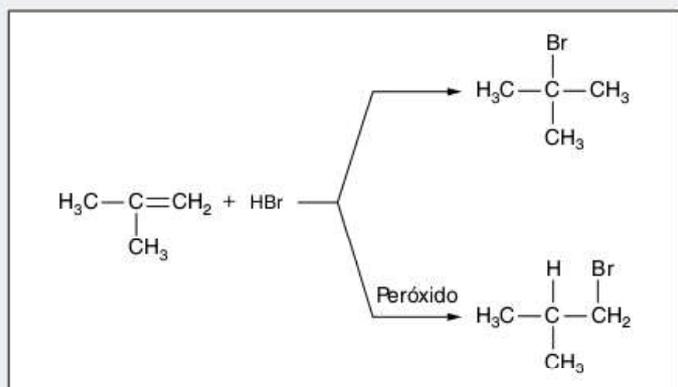


Grupos orto e para dirigentes

Amina	$-NH_2, -NH-R, R-N-R$
Hidróxi	$-OH$
Grupos alquila	$-CH_3, -CH_2-CH_3, \dots$
Grupos arila	
Halogênios	$-Cl, -Br, -I$
Alcóxi	$-O-R$

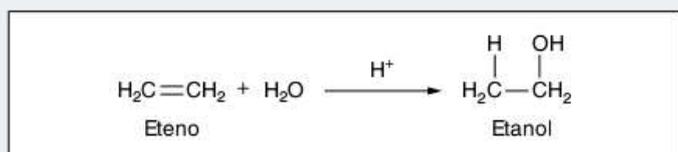
Principais grupos orto e para dirigentes.

Regra de antiMarkovnikov: na adição de HBr na presença de peróxido, o hidrogênio é adicionado ao carbono menos hidrogenado da ligação dupla.



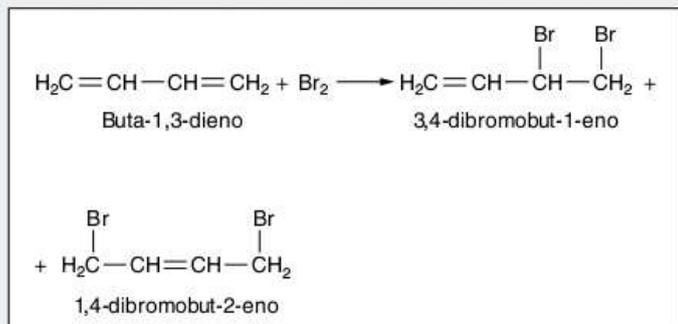
Duas possibilidades de adição de HBr no propeno.

Hidratação



Hidratação do eteno.

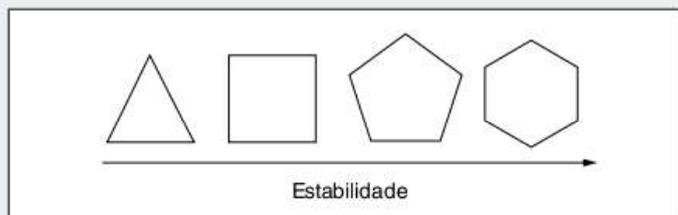
Adição em alcadienos conjugados



Adição de bromo no buta-1,3-dieno.

• Adição *versus* substituição em ciclanos

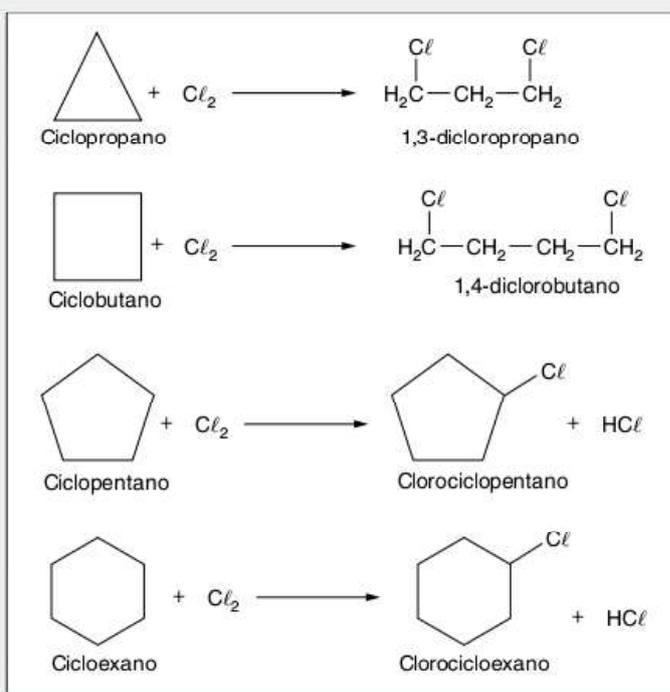
Teoria das tensões de Baeyer



Estabilidade crescente dos ciclanos.

Halogenação

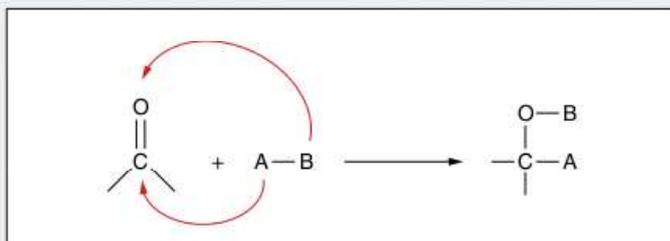
Quando a tensão diminui, a reação de adição dá lugar à reação de substituição.



Halogenação de ciclanos.

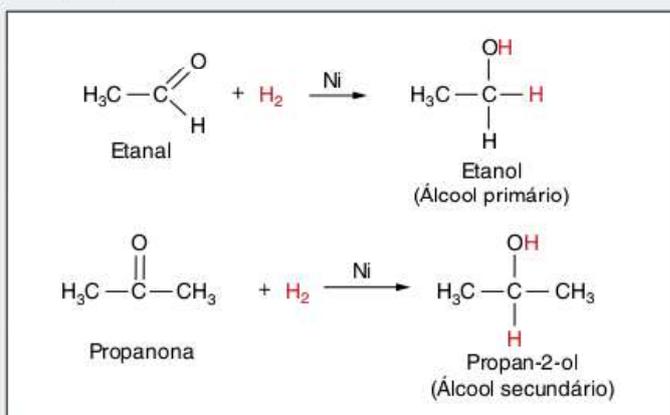
• Adição em carbonilas (ligação pi entre carbono e oxigênio)

Regra geral:



Adição em carbonila.

Hidrogenação de carbonilas

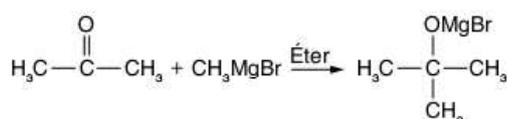


Hidrogenação do etanal e da propanona.

Adição de reagente de Grignard (RMgX)

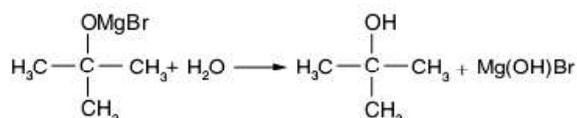
- Ocorre em aldeídos e cetonas.
- Forma álcool.

1ª Etapa



Propanona Brometo de metilmagnésio Brometo de *t*-butoximagnésio

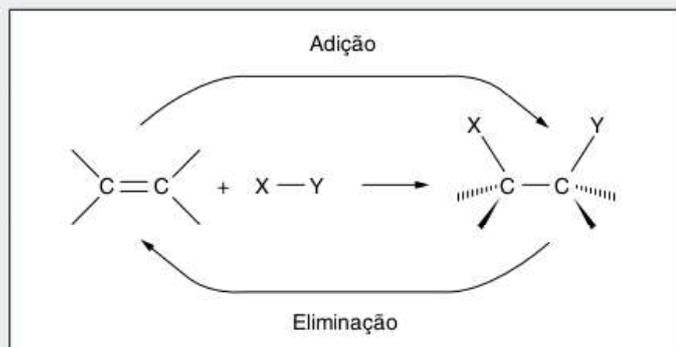
2ª Etapa



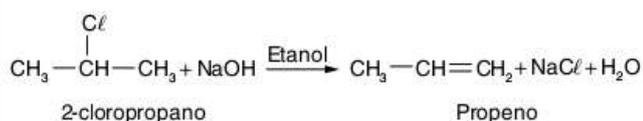
Brometo de *t*-butoximagnésio Álcool *t*-butílico

Adição de um reagente de Grignard na propanona.

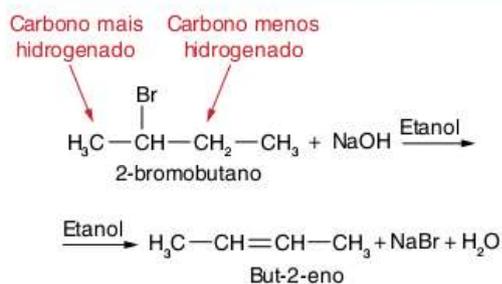
Reações de eliminação



Eliminação de HX

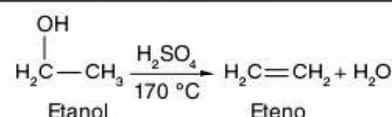


Eliminação do HCl do 2-cloropropano.

Regra de Zaitsev: na eliminação de HX, o carbono que perde o hidrogênio é o carbono menos hidrogenado.


Eliminação de HBr do 2-bromobutano.

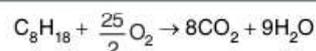
Desidratação intramolecular de álcoois



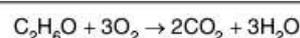
Desidratação intramolecular do etanol.

Reações de oxidação de compostos orgânicos

Reações de combustão



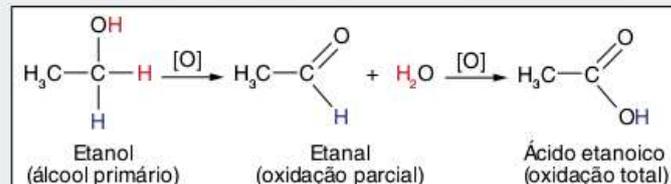
Combustão completa do octano.



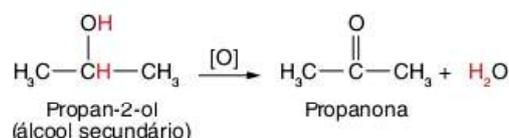
Combustão completa do etanol.

Reação de oxidação de álcool

- Agentes oxidantes: $\text{KMnO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$ ou $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7/\text{H}_2\text{SO}_4$.
- Álcool primário forma aldeído na oxidação parcial e ácido carboxílico na oxidação total.
- Álcool secundário forma cetona.
- Álcool terciário não oxida.



Oxidação do etanol.

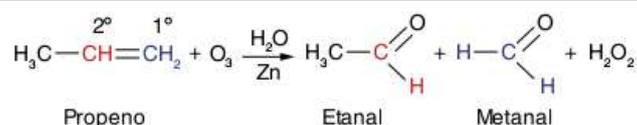


Oxidação do propano-2-ol.

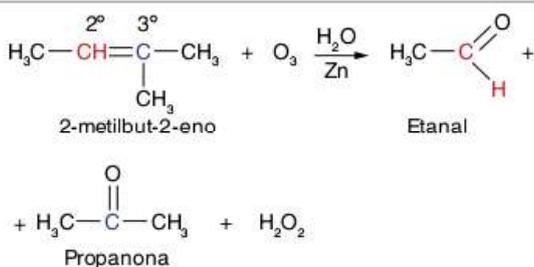
Oxidação de ligação pi (π) entre carbonos

Ozonólise de alcenos

- Carbonos primário e secundário da ligação dupla formam aldeídos.
- Carbono terciário da ligação dupla forma cetona.



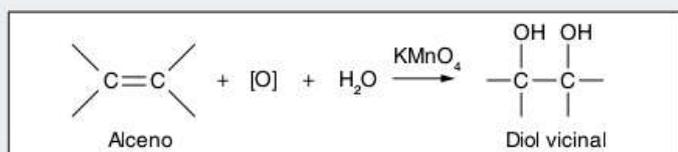
Ozonólise do propeno.



Ozonólise do 2-metilbut-2-eno.

Oxidação branda de ligação dupla

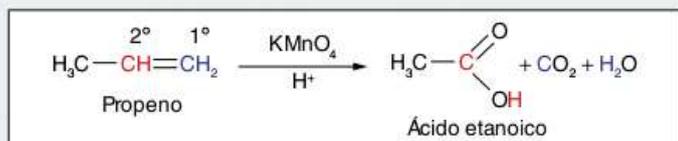
- Agente oxidante: KMnO_4 em solução diluída levemente básica ou neutra e em baixas temperaturas.
- Forma sempre diol vicinal.



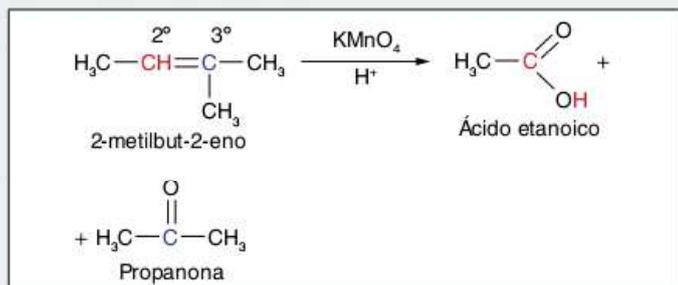
Oxidação branda de um alceno.

Oxidação energética de ligação dupla

- Agentes oxidantes: $\text{KMnO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$ ou $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7/\text{H}_2\text{SO}_4$.
- Carbono primário da ligação dupla forma CO_2 e H_2O .
- Carbono secundário da ligação dupla forma ácido carboxílico.
- Carbono terciário da ligação dupla forma cetona.



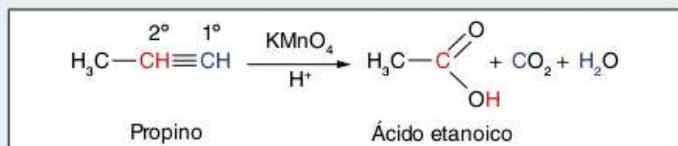
Oxidação energética do propeno.



Oxidação energética do 2-metilbut-2-eno.

Oxidação energética de ligação tripla

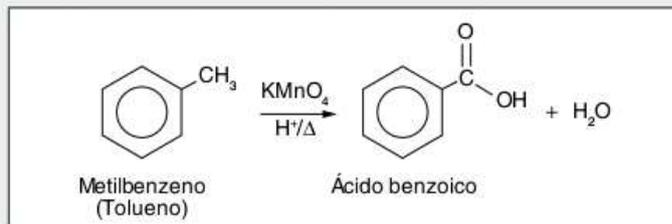
- Agentes oxidantes: $\text{KMnO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$ ou $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7/\text{H}_2\text{SO}_4$.
- O produto formado será um ácido carboxílico, se o carbono da ligação tripla for secundário, ou CO_2 e H_2O , se o carbono da ligação tripla for primário.



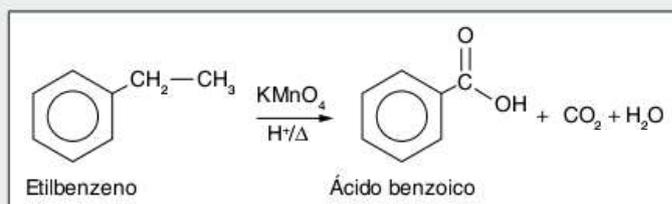
Oxidação energética do propino.

Oxidação de alquilbenzenos

- O carbono ligado diretamente no anel aromático sofre oxidação, formando uma carboxila, e os demais carbonos da cadeia lateral (quando houver) sofrem decomposição, formando CO_2 e H_2O .



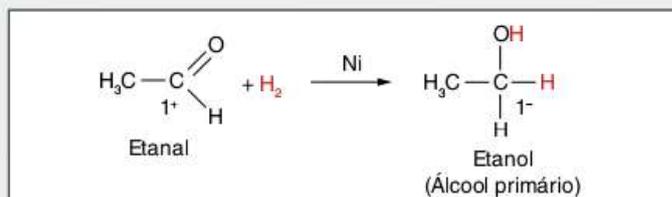
Oxidação do metilbenzeno (tolueno).



Oxidação do etilbenzeno.

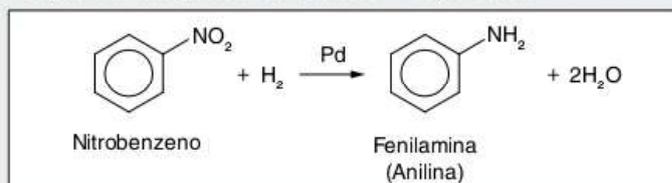
Reação de redução de carbonilas

Regra geral:

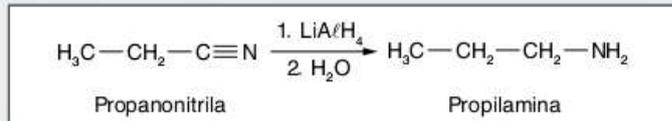


Redução do etanal.

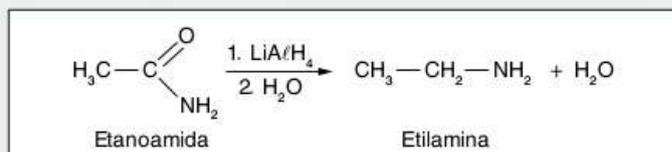
Reação de redução de compostos nitrogenados



Redução do nitrobenzeno.



Redução do propanonitrila.



Redução da etanoamida.

QUER SABER MAIS?



SITES

- Transesterificação (Biodiesel)
Agência Embrapa de Informação Tecnológica
<<http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/agroenergia/arvore/CONT000fj0847od02wyiv802hvm3juldruvi.html>>
- A reação de Transesterificação, algumas aplicações e obtenção de Biodiesel
<http://qnint.sbg.org.br/qni/popup_visualizarConceito.php?idConceito=66&semFrame=1>



LIVRO

- MENDES, P. A. S. *Sustentabilidade na produção e uso do Biodiesel*. Curitiba: Editora Appris, 2015.

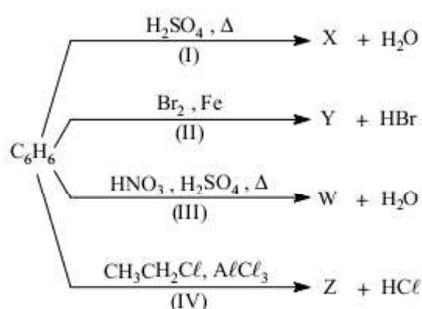
Exercícios complementares

Reações de substituição

1 UFG 2013 Hidrocarbonetos alifáticos saturados podem sofrer reações de halogenação. Considerando-se o hidrocarboneto de fórmula molecular C_8H_{18} , determine:

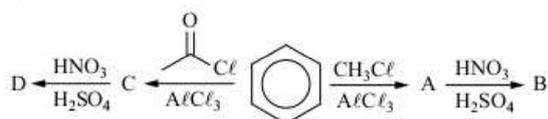
- a fórmula molecular plana do isômero que fornece apenas um haleto quando sofre uma monoalogenação;
- a massa molar quando esse hidrocarboneto sofre halogenação total. Considere como halogênio o átomo de cloro.

2 UFF Quando uma reação química ocorre, ligações existentes entre os átomos de uma molécula se rompem, formam-se novas ligações e surgem novas moléculas. Observe, então, o seguinte esquema reacional:



- Identifique, por meio de suas respectivas fórmulas estruturais, os compostos X, Y, W e Z.
- Informe o percentual de carbono do composto W.
- As reações representadas por I, II, III e IV são reações de substituição eletrofilica. Classifique-as.

3 UFG Considere o esquema de reações de monossustituição a seguir, no qual o benzeno é o reagente de partida para preparação das substâncias C e D.



- Escreva as fórmulas estruturais planas das substâncias de A e C.
- Indique o(s) isômero(s) que predomina(m) na síntese das substâncias B e D. Justifique.

4 UFJF Um terreno em Mauá (SP), de 160 mil m^2 , em que há 59 prédios onde vivem cerca de 7.500 pessoas, está contaminado por 44 substâncias tóxicas, uma delas cancerígena.

O Estado atribuiu a contaminação ao descarte clandestino de resíduos industriais.

No solo, entre as 44 substâncias encontradas, a que oferece mais riscos à saúde é o benzeno – produto cancerígeno. Além dele, há ainda cloro-benzeno, trimetil-benzeno e decano – prejudiciais à saúde se inalados.

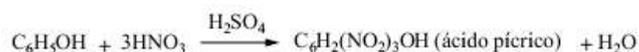
Até agora, a Cetesb (Companhia de Tecnologia e Saneamento Ambiental) examinou apenas os vapores que exalam do solo. A água subterrânea e o ar externo ainda passarão por análise.

Folha de S.Paulo, 17 ago. 2001.

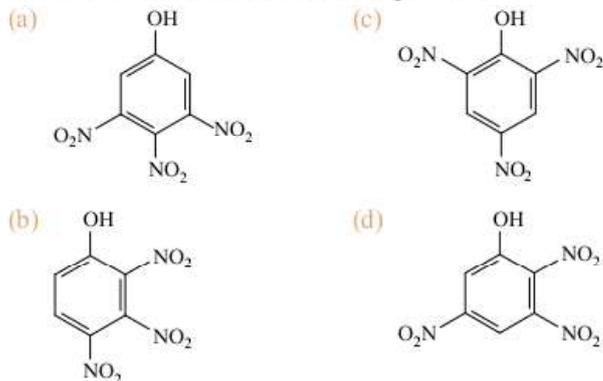
Sobre os compostos citados no texto, pede-se:

- o número de compostos aromáticos.
- a fórmula molecular do trimetil-benzeno.
- a classificação da cadeia carbônica do decano quanto ao tipo de ligação e quanto à natureza dos átomos nela presentes.
- o nome do produto da reação do benzeno com cloro-metalo em presença de AlCl_3 .

5 UFRN Tiago, ao queimar a mão fazendo café, aplicou, na região afetada, uma pomada de cor amarela intensa à base de ácido pícrico. Por curiosidade, o rapaz procurou conhecer um pouco mais sobre essa substância medicamentosa. Em uma enciclopédia, encontrou que o ácido pícrico é um derivado fenólico trissubstituído obtido a partir da reação de fenol (C_6H_5OH) com o ácido nítrico (HNO_3), em presença de ácido sulfúrico (H_2SO_4) concentrado, cuja reação de obtenção estava expressa pela equação química a seguir.

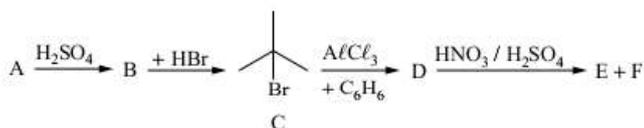


Considerando o efeito de orientação dos grupos hidroxila (-OH) e nitro (-NO₂) sobre o anel aromático na reação de nitração total, pode-se afirmar que, entre os isômeros abaixo, a fórmula estrutural **correta** do ácido picrico é:



Texto para as questões 6 e 7.

No esquema de síntese representado a seguir, o composto A é um álcool com quatro átomos de carbono em que a hidroxila está ligada ao carbono terciário. Esse álcool sofreu desidratação gerando metilpropeno (B), que, por sua vez, sofreu adição de ácido bromídrico, gerando o composto C. Em seguida, obteve-se um monoalquil aromático (D) por meio de uma reação de Friedel-Crafts do composto C com benzeno. O composto D reagiu com uma mistura de ácido nítrico e ácido sulfúrico, gerando como produtos principais dois isômeros, E e F.



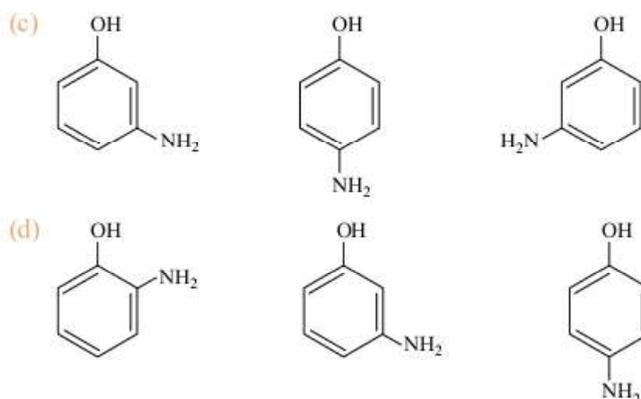
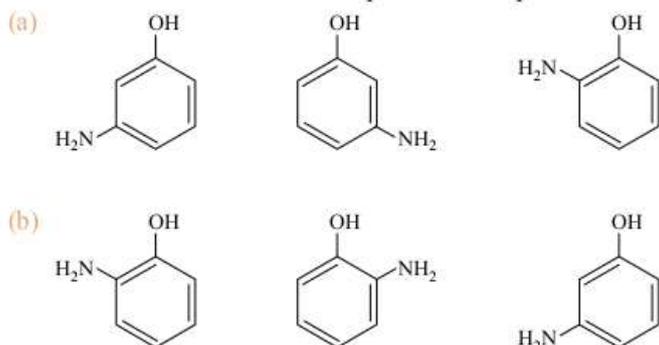
6 UFRJ Escreva, usando a representação em bastão, as fórmulas dos compostos A e B e dê o nome dos compostos C e D.

7 UFRJ Escreva, usando a representação em bastão, as fórmulas dos compostos E e F e classifique o tipo de isomeria existente.

8 UERJ 2013 Aminofenóis são compostos formados pela substituição de um ou mais átomos de hidrogênio ligados aos carbonos do fenol por grupamentos NH₂.

Com a substituição de apenas um átomo de hidrogênio, são formados três aminofenóis distintos.

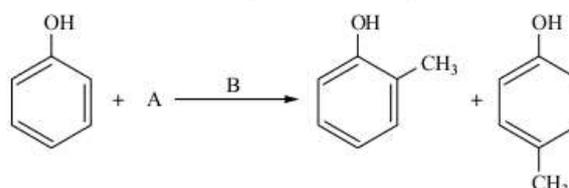
As fórmulas estruturais desses compostos estão representadas em:



9 UFJF 2017 Existe uma nítida diferença de sabor dos peixes provenientes de água doce quando comparados aos peixes de água salgada. Esta diferença de sabor, marinado ou iodado dos peixes de água salgada, especialmente os criados em ambientes marinhos, se dá devido à presença dos compostos aromáticos 2-bromofenol e o 4-bromofenol presentes na dieta.

Disponível em: <http://quimicanova.sbq.org.br/detalhe_artigo.asp?id=1732>. Acesso em 26 out. 2016.

- a) Escreva a equação química para a formação do 2-bromofenol e do 4-bromofenol a partir do fenol e Br₂, na presença de FeBr₃.
- b) O fenol é matéria-prima para a produção de outros fenóis usados como antissépticos, fungicidas e desinfetantes. Complete a sequência de reações que mostra a produção de 2-metilfenol e 4-metilfenol, indicando as substâncias A e B. Discuta a função de B na reação.



- c) O fenol também pode ser usado na produção do 4-nitrofenol. Este composto pode ser usado como indicador de pH, pois ele é amarelo em pH acima de 7 e incolor em pH abaixo de 6. Qual a cor do indicador na presença da água dos reservatórios 1 e 2 usados na piscicultura?

- **Reservatório 1:** [OH⁻] = 10⁻⁶ mol · L⁻¹
- **Reservatório 2:** [H₃O⁺] = 5 · 10⁻⁵ mol · L⁻¹

10 Unesp 2012 Organismos vivos detoxificam compostos orgânicos halogenados, obtidos do meio ambiente, através de reações de substituição nucleofílica (SN).



Numa reação de SN, o 2-cloropentano reage com hidróxido de sódio em solução aquosa. O produto orgânico (A) dessa reação sofre oxidação na presença de permanganato de potássio em meio ácido, produzindo o produto orgânico (B). Escreva as equações simplificadas (não balanceadas) das duas reações, o nome do composto (A) e a função química do composto (B).

11 Uerj 2014 O bromofenilmetano, também denominado brometo de benzila, reage lentamente com a água, formando um álcool e um ácido inorgânico.

Escreva, utilizando as fórmulas estruturais das substâncias, a equação química dessa reação. Em seguida, apresente a estrutura em bastão do éter isômero do álcool produzido.

12 Uerj 2016 Um dos processos de obtenção de aminas secundárias consiste na reação entre haletos de alquila e determinados compostos nitrogenados, conforme a equação química genérica abaixo:



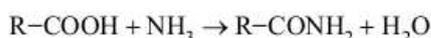
Admita que, para essa síntese, estejam disponíveis apenas os seguintes reagentes:

- bromoetano;
- metilamina;
- etilamina.

Utilizando as respectivas fórmulas estruturais, escreva a equação química completa da reação entre o haleto de alquila e o composto nitrogenado de caráter básico mais acentuado.

Em seguida, apresente as fórmulas estruturais de duas aminas primárias, de cadeia carbônica normal, isômeras da amina secundária sintetizada.

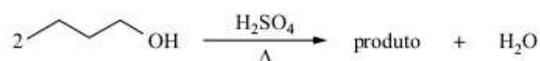
13 Uerj 2015 As amidas podem ser obtidas pela reação entre um ácido carboxílico e a amônia, conforme a seguinte equação geral:



Considere um laboratório no qual estão disponíveis quatro ácidos carboxílicos: etanoico, propanoico, butanoico e pentanoico. Escreva a equação química completa da reação da amônia com o composto de caráter ácido mais acentuado dentre os disponíveis no laboratório.

Admitindo a substituição da amônia pelo metanol na equação geral, indique a função orgânica do produto formado e o tipo de hibridação do átomo de carbono do grupo funcional desse produto.

14 PUC-Rio 2012 Em uma reação de desidratação intermolecular de álcool, considere que dois mols do álcool reajam entre si, a quente e em meio ácido, para formar um único mol do produto orgânico e um mol de água:



- a) dê a nomenclatura do reagente segundo as regras da Iupac;
- b) represente, na forma de bastão, a estrutura do produto formado;
- c) represente, na forma de bastão, a estrutura de dois isômeros do reagente.

15 UFRN 2013 Os flavorizantes são ésteres artificiais, substâncias que dão, a alguns alimentos, o “flavor” (sabor mais aroma) característico, como é o caso dos aromas das frutas. O butanoato de etila é o éster que confere o cheiro característico

do abacaxi e é obtido pela reação de esterificação do ácido butílico com o etanol em presença de um ácido mineral forte como catalisador, que pode ser o ácido sulfúrico ou o ácido fosfórico. A reação de obtenção do éster é

- (a) de simples troca.
- (b) de dupla troca.
- (c) de decomposição.
- (d) de precipitação.

16 UFF 2012 Os compostos orgânicos denominados ésteres possuem fórmula geral $R'COOR$, onde R' pode ser um átomo de hidrogênio ou um grupo arila ou alquila e R pode ser um grupo alquila ou arila. Podem ser utilizados na produção de perfumes e como agentes flavorizantes, principalmente na indústria de bebidas. Vários ésteres possuem aromas e/ou sabores agradáveis, por isso são usados como flavorizantes na forma pura ou em misturas. Os produtos informam no rótulo a existência de flavorizantes na sua composição.

Nome do éster	Fórmula	Aroma/sabor
butanoato de etila	$CH_3 - COO - C_2H_5$	abacaxi
formiato de isobutila	$H - COO - C_4H_9$	framboesa
acetato de benzila	$CH_3 - COO - CH_2 - C_6H_5$	gardênia
acetato de isobutila	$CH_3 - COO - C_4H_9$	morango

A hidrólise ácida desses ésteres produzirá os seguintes ácidos carboxílicos:

- (a) ácido acético, ácido isobutírico e ácido benzoico.
- (b) ácido butírico, ácido fórmico e ácido acético.
- (c) ácido acético, ácido fórmico e ácido benzoico.
- (d) ácido butírico, ácido isobutírico e ácido acético.
- (e) ácido butírico, ácido acético e ácido benzoico.

17 UEL Sabe-se que, na fabricação de muitos sorvetes, são utilizadas essências artificiais, as quais apresentam o cheiro agradável das frutas. Estes odores devem-se, principalmente, à presença de ésteres. A seguir, estão os nomes de alguns ésteres e a indicação de suas respectivas frutas.

Abacaxi – butanoato de etila.

Framboesa – metanoato de isobutila.

Pêssego – metanoato de etila.

Maçã verde – etanoato de butila.

Damasco – butanoato de butila.

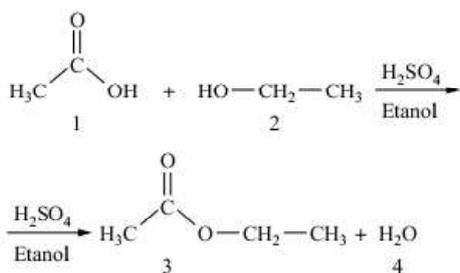
O sorvete cuja essência foi obtida a partir da reação do ácido metanoico com o 2-metilpropan-1-ol terá aroma de

- (a) abacaxi.
- (b) damasco.
- (c) framboesa.
- (d) maçã verde.
- (e) pêssego.

18 IFSul A substância orgânica de nome propanoato de isobutila possui odor e sabor semelhantes aos do rum. Esse éster é produzido pela reação entre as substâncias

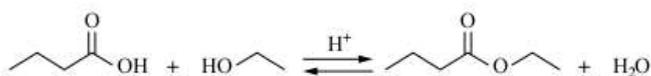
- (a) propanal e ácido isobutanoico.
- (b) ácido propanoico e álcool isobutílico.
- (c) ácido isobutanoico e álcool propílico.
- (d) isobutanal e ácido propanoico.

19 Udesc Analisando a reação a seguir, pode-se afirmar que:



- (a) os reagentes 1 e 2 são um ácido carboxílico e um álcool, respectivamente, que reagem entre si formando um éter, cuja nomenclatura é etanoato de etila.
- (b) os reagentes 1 e 2 são um ácido carboxílico e um álcool, respectivamente, que reagem entre si formando um éster, cuja nomenclatura é etanoato de etila.
- (c) os reagentes 1 e 2 são dois ácidos carboxílicos porque apresentam grupos OH.
- (d) os reagentes 1 e 2 são dois álcoois porque apresentam grupos OH.
- (e) os reagentes 1 e 2 são um ácido carboxílico e um álcool, respectivamente, que reagem entre si formando uma cetona.

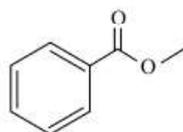
20 Uerj 2013 Um produto industrial consiste na substância orgânica formada no sentido direto do equilíbrio químico representado pela seguinte equação:



A função orgânica desse produto é:

- (a) éster
 (b) cetona
 (c) aldeído
 (d) hidrocarboneto

21 UFTM 2012 Os aromatizantes são aditivos químicos utilizados para conferir e intensificar o sabor e aroma dos alimentos. O benzoato de metila, estrutura representada na figura, confere aroma ao *kiwi*.

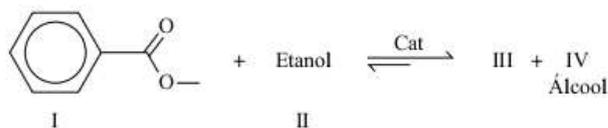


Benzoato de metila

Na reação de hidrólise ácida do benzoato de metila, um dos produtos é

- (a) fenol.
 (b) etanol.
 (c) benzeno.
 (d) água.
 (e) ácido benzoico.

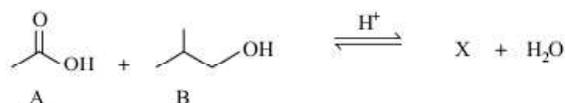
22 PUC-Rio 2014 Na transesterificação representada a seguir, 1 mol da substância I reage com 1 mol de etanol, na presença de um catalisador (cat), gerando 1 mol do produto III e 1 mol do produto IV.



Considerando-se os reagentes, o produto III e o produto IV (que pertence à função orgânica álcool), responda ao que se pede.

- a) Represente a estrutura do produto III utilizando notação em bastão.
- b) Dê o nome do produto IV, segundo as regras de nomenclatura da Iupac.
- c) Escreva a fórmula molecular da substância I.

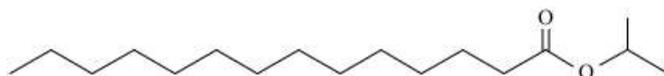
23 PUC-Rio 2013 A esterificação representada consiste na reação entre um ácido carboxílico em um álcool, catalisada por um ácido inorgânico, produzindo uma substância orgânica e água. O produto orgânico desta reação (X) é um flavorizante que possui aroma característico de morango.



Sobre esta reação e as substâncias que a compõem, faça o que se pede.

- a) Represente a estrutura química do produto orgânico X utilizando notação em bastão.
- b) Represente a estrutura química de um isômero de função do reagente B utilizando notação em bastão.
- c) Dê a nomenclatura do reagente B, segundo as regras da Iupac.

24 Unesp 2017 A fórmula representa a estrutura do miristato de isopropila, substância amplamente empregada na preparação de cosméticos, como cremes, loções, desodorantes e óleos para banho.

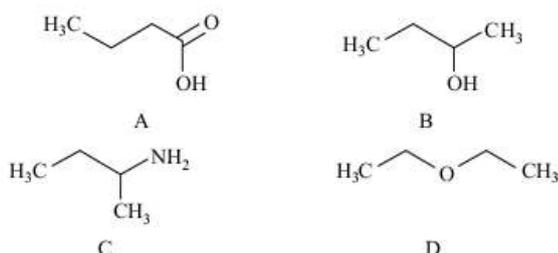


Miristato de isopropila

Essa substância é obtida pela reação entre ácido mirístico de alta pureza e álcool isopropílico.

Escreva o nome da função orgânica à qual pertence o miristato de isopropila e as fórmulas estruturais do ácido mirístico e do álcool isopropílico. Em seguida, utilizando essas fórmulas, escreva a equação, completa e balanceada, da reação pela qual é obtido o miristato de isopropila.

25 Mackenzie 2016 A seguir estão representadas as fórmulas estruturais de quatro compostos orgânicos.



- A respeito desses compostos orgânicos, é **correto** afirmar que
- todos possuem cadeia carbônica aberta e homogênea.
 - a reação entre **A** e **B**, em meio ácido, forma o éster butanoato de isobutila.
 - B** e **D** são isômeros de posição.
 - o composto **C** possui caráter básico e é uma amina alifática secundária.
 - sob as mesmas condições de temperatura e pressão, o composto **D** é o mais volátil.

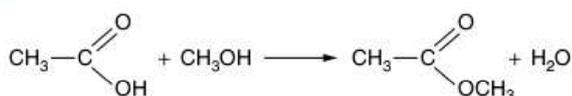
26 Unifesp 2016 Alimentos funcionais são alimentos que, além de suprir as necessidades diárias de carboidratos, proteínas, vitaminas, lipídios e minerais, contêm substâncias que ajudam a prevenir doenças e a melhorar o metabolismo e o sistema imunológico. O quadro a seguir apresenta dois compostos funcionais investigados pela ciência.

Alimentos	Componentes ativos	Propriedades
Sálvia, uva, soja, maçã	<p>Ácido tânico (tanino)</p>	Ação antioxidante, antisséptica e vasoconstritora
Sardinha, salmão, atum, truta	<p>Ômega-3 (Ácido alfa-linolênico)</p>	Redução do colesterol e ação anti-inflamatória

Disponível em: <<http://ainfo.cnptia.embrapa.br>>. (Adapt.)

- Em relação à molécula de tanino, qual é o grupo funcional que une os anéis aromáticos ao anel não aromático e qual é o grupo funcional que confere características ácidas a esse composto?
- Escreva a equação química da reação entre o ácido alfa-linolênico e o metanol.

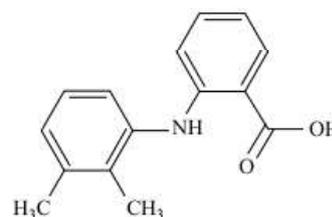
27 Fuvest Considere a reação representada a seguir.



Se, em outra reação, semelhante à primeira, a mistura de ácido acético e metanol for substituída pelo ácido 4-hidroxibutanoico, os produtos da reação serão água e um:

- ácido carboxílico insaturado com 4 átomos de carbono por molécula.
- éster cíclico com 4 átomos de carbono por molécula.
- álcool com 4 átomos de carbono por molécula.
- éster cíclico com 5 átomos de carbono por molécula.
- álcool com 3 átomos de carbono por molécula.

28 UFTM 2012 A bula de um medicamento indicado para alívio sintomático de artrite reumatoide, osteoartrite, dores dentárias e cefaleia informa que os comprimidos contêm como princípio ativo o ácido mefenâmico, estrutura representada na figura.



Sob condições experimentais adequadas, quando em contato com etanol, o ácido mefenâmico reage, produzindo outro composto orgânico e água.

- Identifique as funções orgânicas encontradas na molécula representada na figura e escreva o nome da principal interação desses grupos com a água.
- Escreva a equação da reação descrita no texto. Qual é o nome dessa reação?

29 Fatec 2013 A incorporação de saberes e de tecnologias populares, como, por exemplo, a obtenção do sabão de cinzas, a partir de uma mistura de lixívia de madeira queimada com grandes quantidades de gordura animal sob aquecimento, demonstra que já se sabia como controlar uma reação química, cuja finalidade, neste caso, era produzir sabão.

De acordo com o conhecimento químico, o sabão de cinzas se forma mediante a ocorrência de reações químicas entre a potassa, que é obtida das cinzas, e os ácidos graxos presentes na gordura animal.

Disponível em: <http://www.if.ufrgs.br/ieneci/artigos/Artigo_ID241/v15_n2_a2010.pdf>. Acesso em: 21 set. 2012. (Adapt.)

A palavra *potassa* é usada em geral para indicar o carbonato de potássio (K_2CO_3), que, em meio aquoso, sofre hidrólise. A produção do sabão é possível porque a hidrólise da potassa leva à formação de um meio fortemente

- ácido, promovendo a esterificação.
- ácido, promovendo a saponificação.
- alcalino, promovendo a esterificação.
- alcalino, promovendo a saponificação.
- ácido, promovendo a hidrólise da gordura.

30 UFPR 2014 Ralos de pias de cozinhas e próximas a churrasqueiras entopem com frequência. Ao solicitar o serviço de desentupimento, o profissional sugeriu uma prática que é

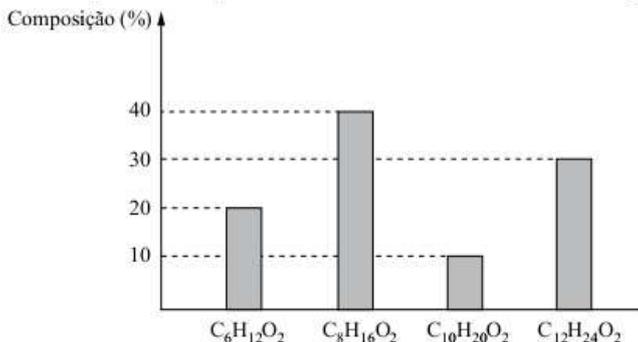
bastante comum: dissolver meio quilograma de soda cáustica num balde de água fervente e em seguida jogar a solução resultante ainda quente na pia ou ralo entupido. Segundo o profissional, a solução quente é capaz de dissolver a gordura que causa o entupimento. A gordura é composta por triacilgliceróis (triéster de glicerol e ácidos carboxílicos de cadeia alquílica longa).

- Que reação química ocorreu, que foi capaz de dissolver a gordura que causou o entupimento?
- Por que utilizar água quente do ponto de vista cinético?

31 UERJ 2012 Na indústria de alimentos, a análise da composição dos ácidos carboxílicos não ramificados presentes na manteiga é composta por três etapas:

- reação química dos ácidos com etanol, formando uma mistura de ésteres;
- aquecimento gradual dessa mistura, para destilação fracionada dos ésteres;
- identificação de cada um dos ésteres vaporizados, em função do seu ponto de ebulição.

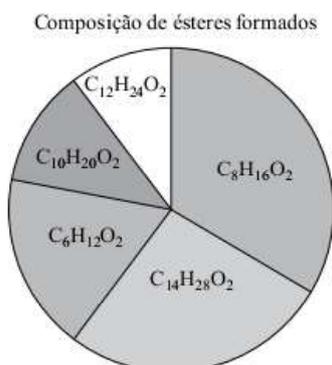
O gráfico a seguir indica o percentual de cada um dos ésteres formados na primeira etapa da análise de uma amostra de manteiga:



Na amostra analisada, está presente em maior quantidade o ácido carboxílico denominado:

- octanoico
- decanoico
- hexanoico
- dodecanoico

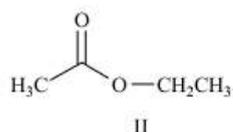
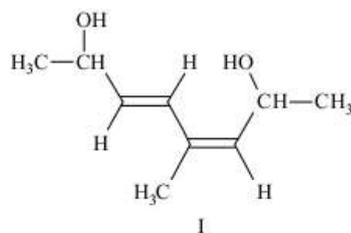
32 UFPR 2016 Um dos parâmetros que caracteriza a qualidade de manteigas industriais é o teor de ácidos carboxílicos presentes, o qual pode ser determinado de maneira indireta, a partir da reação desses ácidos com etanol, levando aos ésteres correspondentes. Uma amostra de manteiga foi submetida a essa análise e a porcentagem dos ésteres produzidos foi quantificada, estando o resultado ilustrado no diagrama a seguir.



O ácido carboxílico presente em maior quantidade na amostra analisada é o:

- butanoico.
- octanoico.
- decanoico.
- dodecanoico.
- hexanoico.

33 UEM 2016 Considerando os compostos a seguir, assinale o que for **correto**.



- O composto **I** é um enol.
- O composto **I** apresenta isomeria *trans* para a ligação dupla entre os carbonos 5 e 6 da cadeia principal.
- O composto **II** pode ser formado por uma reação de esterificação entre ácido etanoico e metanol, com liberação de uma molécula de água.
- O composto **I** deve possuir maior ponto de ebulição do que **II**.
- O nome, segundo a Iupac, do composto **I**, sem especificações de isomerismo, é 4-metilocta-3,5-dien-2,7-diol.

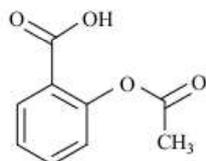
Soma =

34 Unesp Muitos compostos orgânicos sintéticos fazem parte de nosso cotidiano, tendo as mais diversas aplicações. Por exemplo, a aspirina, que é muito utilizada como analgésico e antitérmico.

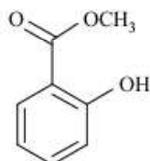


- Escreva o nome de um grupo funcional presente na molécula da aspirina.
- A hidrólise da aspirina leva à formação de ácido salicílico (ácido 2-hidroxibenzoico) e de um outro ácido. Escreva a fórmula e o nome desse ácido.

35 UFJF 2016 O ácido acetilsalicílico (AAS) e o salicilato de metila são fármacos muito consumidos no mundo. O primeiro possui ação analgésica, antitérmica, anticoagulante entre outras, enquanto o segundo possui ação analgésica. Estes dois princípios ativos podem ser preparados facilmente em laboratório através de uma reação conhecida como esterificação de Fisher.



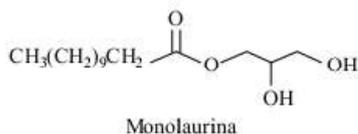
Ácido acetilsalicílico



Salicilato de metila

- Escreva a reação química de esterificação em meio ácido do ácido 2-hidroxibenzoico com metanol. Qual dos dois fármacos citados acima foi produzido nesta síntese?
- Escreva a reação de hidrólise em meio ácido do AAS.
- Indique uma forma na qual o equilíbrio pode ser deslocado para aumentar o rendimento da síntese do produto formado no item **a**.
- Escreva a reação de dissociação do AAS em água.

36 UFJF 2017 Cerca de 50% da gordura do coco é composta pelo ácido láurico, principal ácido graxo de cadeia média, que no corpo humano reage com o propano-1,2,3-triol produzindo a monolaurina, um monoglicerídeo de ação antibacteriana, antiviral e antiprotozoária.

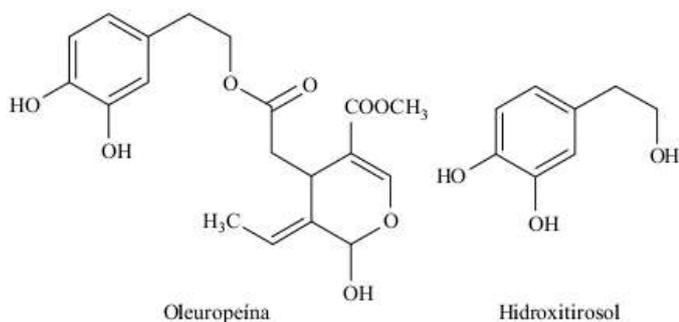


Monolaurina

Analise a estrutura da monolaurina e assinale a alternativa que apresenta o tipo de reação necessária para a sua formação.

- | | |
|-------------------|--------------------|
| (a) Oxidação. | (d) Eliminação. |
| (b) Desidratação. | (e) Esterificação. |
| (c) Adição. | |

37 Fac. Santa Marcelina 2017 A oleuropeína é o composto fenólico mais abundante presente nas folhas da oliveira. A partir dessa substância, produz-se o hidroxitirosol, um poderoso antioxidante ortodifenólico, responsável por grande parte dos benefícios atribuídos ao azeite de oliva extravirgem.



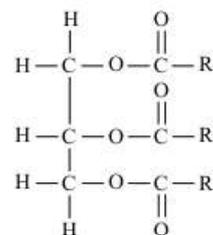
Oleuropeína

Hidroxitirosol

O hidroxitirosol e um segundo álcool podem ser obtidos por hidrólise ácida da oleuropeína.

- Indique duas funções orgânicas presentes na molécula de oleuropeína, além da função fenol.
- Escreva a fórmula molecular do hidroxitirosol e escreva a fórmula estrutural do segundo álcool que pode ser obtido a partir da hidrólise ácida da oleuropeína.

38 UFV Um agricultor utiliza em sua lavoura de café o adubo químico NPK, assim denominado por conter em sua formulação nitrogênio, fósforo e potássio. O potássio é adicionado ao adubo na forma de KCl . Depois de aplicado ao solo, o íon potássio é absorvido pelo cafeeiro. Após colhido e beneficiado o café, esse agricultor utiliza as cascas obtidas para alimentar uma fornalha. A cinza gerada na fornalha, contendo óxido de potássio, é colocada em latões com pequenos furos no fundo. A esses latões adiciona-se água, recolhendo, através dos furos, hidróxido de potássio em solução. Essa solução é misturada com sebo de boi, que contém triacilglicerídeos, e submetida à fervura, resultando na obtenção de um excelente sabão contendo glicerol.

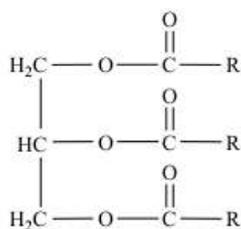

 Triacilglicerídeo
R = grupo alquila

- Escreva a equação balanceada da reação do óxido de potássio e água.
- Escreva a equação da reação de saponificação que ocorre entre 3 mol de KOH e 1 mol de triacilglicerídeo (fórmula dada acima).
- Calcule a massa, em gramas, de glicerol formada pela reação de saponificação completa de um mol de triacilglicerídeo.
- Dê a fórmula estrutural e o nome sistemático (Iupac) do glicerol.

39 Unesp A queima da matéria orgânica, como nas queimadas que antecedem a colheita da cana-de-açúcar, é normalmente entendida, de maneira simplificada, como a combustão de açúcares, produzindo CO_2 e H_2O . Entretanto, sabe-se que se formam outros compostos, uma vez que a cana-de-açúcar não é constituída apenas de C, H e O. Por exemplo, o potássio (K, grupo 1 da classificação periódica) forma um composto com o oxigênio (grupo 16 da classificação periódica), que permanece como resíduo sólido nas cinzas.

- Fomeça a equação para a reação do composto de potássio presente no resíduo sólido (cinzas) com a água e faça uma estimativa para o pH da solução resultante.
- Fomeça a equação química apropriada que justifica o uso de cinzas, misturadas à gordura animal, para a obtenção de sabão. Como gordura animal, considere a triestearina

(C₅₇H₁₁₀O₆), cuja representação simplificada para a fórmula estrutural é:



40 Fuvest 2015 A preparação de um biodiesel, em uma aula experimental, foi feita utilizando-se etanol, KOH e óleo de soja, que é constituído principalmente por triglicerídeos. A reação que ocorre nessa preparação de biodiesel é chamada transesterificação, em que um éster reage com um álcool, obtendo-se um outro éster. Na reação feita nessa aula, o KOH foi utilizado como catalisador.

O procedimento foi o seguinte:

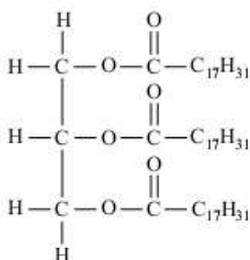
1ª etapa: Adicionou-se 1,5 g de KOH a 35 mL de etanol, agitando-se continuamente a mistura.

2ª etapa: Em um erlenmeyer, foram colocados 100 mL de óleo de soja, aquecendo-se em banho-maria, a uma temperatura de 45 °C. Adicionou-se a esse óleo de soja a solução de catalisador, agitando-se por mais 20 minutos.

3ª etapa: Transferiu-se a mistura formada para um funil de separação, e esperou-se a separação das fases, conforme representado na figura abaixo.



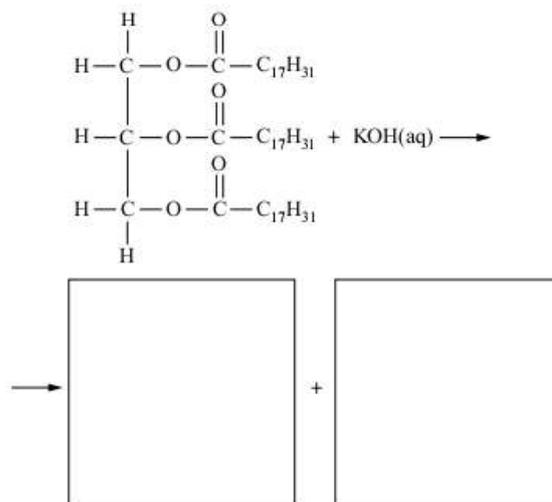
- Toda a quantidade de KOH, empregada no procedimento descrito, se dissolveu no volume de etanol empregado na primeira etapa? Explique, mostrando os cálculos.
- Considere que a fórmula estrutural do triglicerídeo contido no óleo de soja é a mostrada a seguir.



Escreva a fórmula estrutural do biodiesel formado.

- Se, na primeira etapa desse procedimento, a solução de KOH em etanol fosse substituída por um excesso de solução de KOH em água, que produtos se formariam?

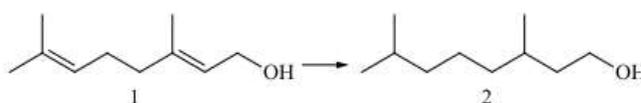
Responda, completando o esquema a seguir com as fórmulas estruturais dos dois compostos que se formariam e balanceando a equação química.



Dado: solubilidade do KOH em etanol a 25 °C = 40 g em 100 mL

Reações de adição

41 UFRGS Observe a reação a seguir, que representa a transformação do geraniol (composto 1), terpeno natural encontrado em plantas, no composto 2.



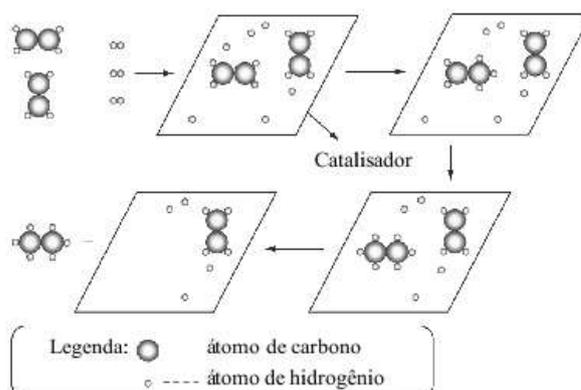
Com relação a essa reação, considere as seguintes afirmações.

- Trata-se de uma reação de adição, onde são consumidos 2 mols de hidrogênio por mol de geraniol.
- O nome Iupac do produto formado (composto 2) é 2,6-dimetil-8-octanol.
- O geraniol não apresenta isomeria geométrica.

Quais estão **corretas**?

- Apenas I. (d) Apenas II e III.
- Apenas II. (e) I, II e III.
- Apenas I e III.

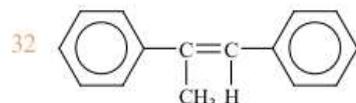
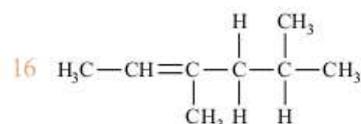
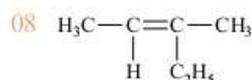
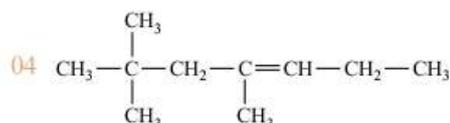
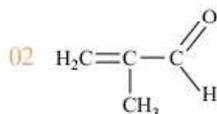
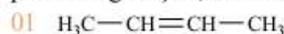
42 Fuvest O esquema a seguir representa uma transformação química que ocorre na superfície de um catalisador.



Uma transformação química análoga é utilizada industrialmente para a obtenção de:

- (a) polietileno a partir de etileno.
- (b) celulose a partir de glicose.
- (c) peróxido de hidrogênio a partir de água.
- (d) margarina a partir de óleo vegetal.
- (e) naftaleno a partir de benzeno.

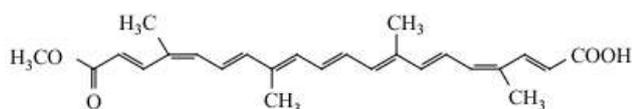
43 UFSC Assinale qual(ais) composto(s) a seguir formaria(m), por hidrogenação, um hidrocarboneto opticamente ativo.



Soma =

44 Unirio Os índios Tamoios que habitavam a Capitania de São Vicente, mais tarde Capitania do Rio de Janeiro, já usavam o pigmento do urucum na pele como ornamento e como proteção contra picadas de insetos, ou, ainda, contra queimaduras por exposição ao sol. Apesar desse antigo conhecimento, atualmente, o urucum é material patenteado por uma companhia cosmética francesa, que detém os direitos de comercialização do pigmento.

Na medida em que a bixina é o principal constituinte da parte corante do urucum, responda:



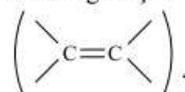
Bixina

Quantos mols de hidrogênio serão gastos para hidrogenar a cadeia hidrocarbônica da bixina?

45 Unicamp Fontes vegetais de lipídios contêm moléculas de ácidos graxos (ácidos carboxílicos poli-insaturados) que apresentam estrutura *cis*. O processo de hidrogenação parcial destas gorduras, como por exemplo na fabricação de margarinas, pode

conduzir à formação de isômeros *trans*, que não são desejáveis, visto que estes são suspeitos de elevarem o teor de colesterol no sangue.

a) Escreva a equação química que representa, genericamente, a hidrogenação de uma dupla ligação carbono-carbono



O ácido linoleico pode ser representado pela fórmula $\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{O}_2$.

b) Quantas duplas ligações entre carbonos contêm uma molécula deste ácido? Justifique.

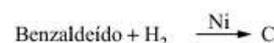
46 Unesp A partir da hidrogenação parcial de óleos vegetais líquidos, contendo ácidos graxos poli-insaturados (contendo mais de uma dupla ligação), são obtidas as margarinas sólidas. Nos óleos vegetais originais, todas as duplas ligações apresentam configuração *cis*. No entanto, na reação de hidrogenação parcial ocorre, também, isomerização de parte das ligações *cis*, formando isômero *trans*, produto nocivo à saúde humana.

O ácido linoleico, presente em óleos e gorduras, é um ácido graxo que apresenta duas insaturações, conforme fórmula molecular representada a seguir.



Escreva as fórmulas estruturais do isômero *cis* e do isômero *trans*, que podem ser obtidos a partir da reação de hidrogenação da dupla ligação mais próxima do grupo carboxílico deste ácido.

47 UFSM Observe o esquema das reações dos compostos aromáticos a seguir.

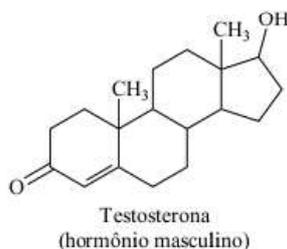


Assinale a alternativa que apresenta, respectivamente, o nome **correto** dos produtos orgânicos A, B e C.

- (a) 2-nitro-tolueno; 6-nitro-tolueno; ácido benzoico
- (b) 2-nitro-fenol; 4-nitro-fenol; álcool benzílico
- (c) 3-nitro-tolueno; 5-nitro-tolueno; aldeído benzoico
- (d) 2-nitro-tolueno; 4-nitro-tolueno; álcool benzílico
- (e) 3-nitro-fenol; 5-nitro-fenol; ácido benzoico

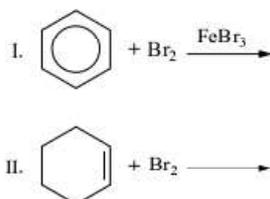
48 Unesp Considere os hormônios progesterona e testosterona, cujas fórmulas estruturais são fornecidas a seguir.





- Quais são as funções orgânicas que diferenciam os dois hormônios?
- Tanto a molécula de progesterona como a de testosterona reagem com solução de bromo. Utilizando apenas o grupo de átomos que participam da reação, escreva a equação química que representa a reação entre o bromo e um dos hormônios.

49 UFRN Um perito químico da polícia técnica recebeu duas amostras líquidas apreendidas na residência de um suspeito de envolvimento com narcotráfico. Uma análise preliminar das amostras e a determinação dos respectivos pontos de ebulição indicaram que as substâncias mais prováveis eram os hidrocarbonetos cicloexeno (C_6H_{10} , $80\text{ }^\circ\text{C}$) e benzeno (C_6H_6 , $83\text{ }^\circ\text{C}$). Com o objetivo de comprovar a presença desses hidrocarbonetos e sabendo que eles possuem reatividades diferentes, o perito realizou as reações de bromação a seguir:



- Completar as reações anteriores, escrevendo a fórmula estrutural dos compostos, e denominar cada produto, de acordo com as regras da Iupac.
- Indicar que tipo de reação ocorre nos casos I e II.
- Explicar a função do $FeBr_3$ na reação de bromação do benzeno (I).

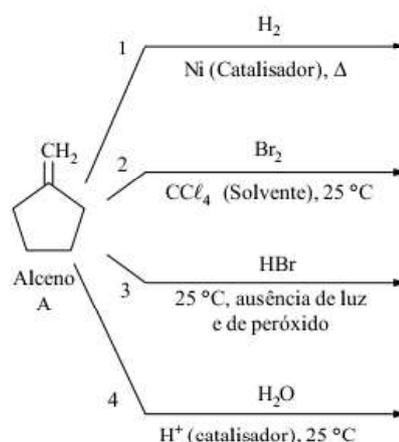
50 Uerj Os hidrocarbonetos insaturados reagem com cloro de hidrogênio, originando produtos de adição eletrofílica, tais como os cloretos de alquila.

O produto previsto, em maior proporção, para a reação entre cloro de hidrogênio e 2-metil-2-penteno está nomeado em:

- 3-cloro-2-metilpentano
- 2-cloro-3-metilpentano
- 3-cloro-3-metilpentano
- 2-cloro-2-metilpentano

51 UFC Os alcenos são compostos orgânicos de grande importância, pois constituem matéria-prima para os plásticos, as borrachas, as fibras sintéticas etc., indispensáveis no mundo moderno. Os alcenos são bastante reativos e suas diversas reações (redução, oxidação, polimerização etc.) originam os mais diversos derivados de interesse científico e comercial. Observe

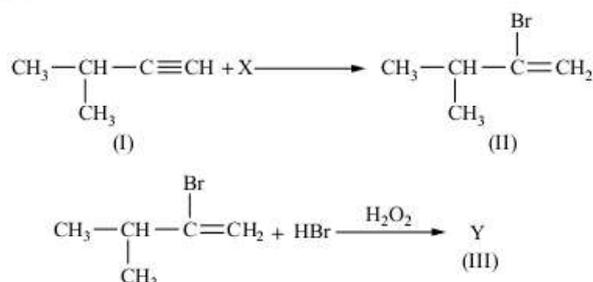
o alceno A e as reações indicadas, efetuadas em condições em que não ocorre abertura do anel em nenhum dos casos.



Com relação ao alceno A e às reações indicadas, pede-se:

- complete as reações indicadas (1 a 4) com os respectivos produtos orgânicos principais. Na reação em que for possível mais de um produto, prevalece a regra de Markovnikov;
- mostre a estrutura e o nome de um isômero do alceno A que, por reação com H_2 na presença de Ni e calor, origine o mesmo produto da reação 1;
- indique o tipo de isomeria existente entre o alceno A e o composto solicitado no item B.

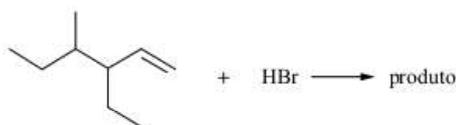
52 UFF Observe o esquema a seguir.



A partir da análise desse esquema:

- especifique o reagente X;
- dê a fórmula estrutural de Y;
- informe o nome oficial (Iupac) dos compostos I, II e III.

53 PUC-Rio 2015 Considere que, na reação representada a seguir, 1 mol do hidrocarboneto reage com 1 mol de ácido bromídrico, sob condições ideais na ausência de peróxido, formando um único produto com 100% de rendimento.

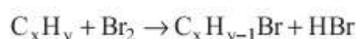


A respeito do reagente orgânico e do produto dessa reação, faça o que se pede.

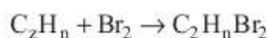
- Represente a estrutura do produto formado utilizando notação em bastão.

- b) Dê o nome do hidrocarboneto usado como reagente, segundo as regras de nomenclatura da Iupac.
 c) Represente a estrutura de um isômero cíclico do hidrocarboneto (usado como reagente) constituído por um anel de seis átomos de carbono. Utilize notação em bastão.

54 UFRGS 2015 Dois hidrocarbonetos I e II reagem com bromo, conforme mostrado a seguir.



I

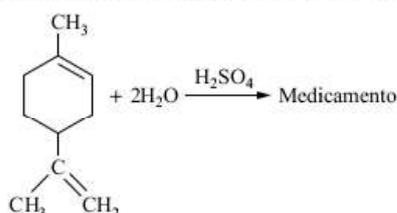


II

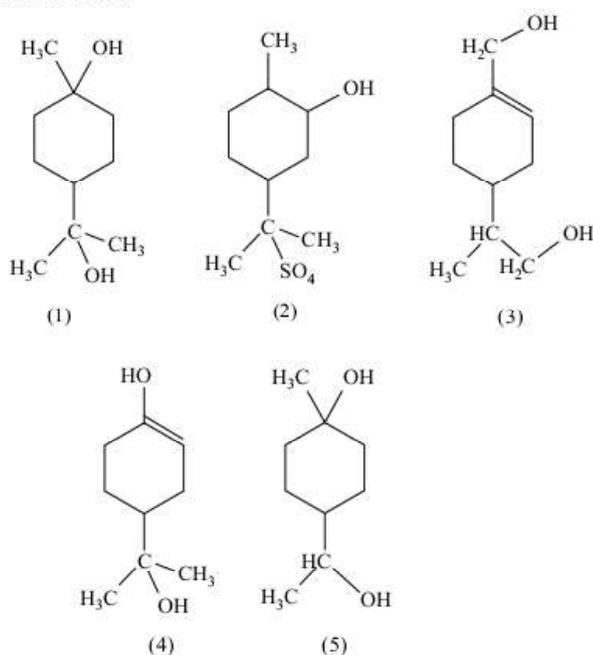
É **correto** afirmar que I e II são, respectivamente,

- (a) aromático e alceno.
 (b) aromático e alceno.
 (c) alcino e alceno.
 (d) alcino e alceno.
 (e) alceno e alcino.

55 UFPA 2016 Um medicamento expectorante pode ser sintetizado conforme o seguinte esquema reacional:



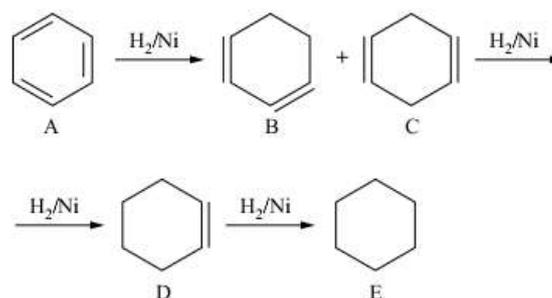
A seguir estão propostas cinco possíveis estruturas para esse medicamento.



A estrutura **correta** é a

- (a) 1.
 (b) 2.
 (c) 3.
 (d) 4.
 (e) 5.

56 UFG 2012 Compostos aromáticos sofrem reduções catalíticas, o que é útil quando se deseja obter outras substâncias a partir das aromáticas. O benzeno pode ser convertido em cicloexano, conforme a sequência de reações químicas representadas a seguir.



Considerando-se o exposto,

- a) escreva a fórmula molecular de todas as substâncias representadas;
 b) identifique e escreva o tipo de isomeria existente entre B e C;
 c) escreva o produto obtido quando a substância D for submetida a uma reação de hidratação.

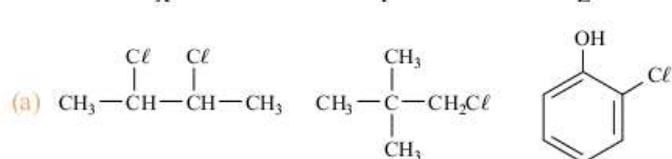
57 PUC-SP 2013 O gás cloro é um reagente muito empregado em síntese orgânica. As reações envolvendo o Cl_2 são geralmente aceleradas com a incidência de radiação ultravioleta, favorecendo a quebra homolítica da ligação covalente $Cl-Cl$ e gerando o átomo de Cl , muito reativo.

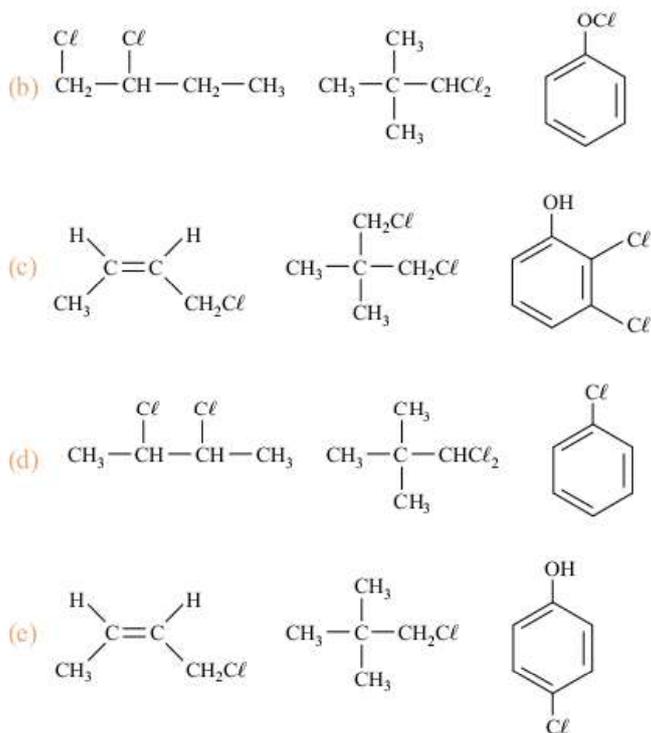
Em um laboratório foram realizadas três reações distintas envolvendo o gás cloro com o objetivo de obter as substâncias X, Y e Z com bom rendimento, após as devidas etapas de purificação.

A substância X foi obtida a partir da reação entre o but-2-eno e o gás cloro em condições adequadas. A substância Y foi isolada após a reação entre quantidades estequiométricas de dimetilpropano e o gás cloro.

A substância Z foi isolada entre os produtos da reação de cloração do fenol em que foram utilizadas quantidades equimolares de cada reagente.

Assinale a alternativa que apresenta as estruturas moleculares que podem representar X, Y e Z segundo as reações descritas.





58 Fepar 2016



O "Fantástico" apresentou, em junho deste ano, uma reportagem sobre o novo lança-perfume que invadiu a periferia da cidade de São Paulo. A droga, reformulada, voltou com sabor doce e ainda mais perigosa, podendo até matar.

Amostras foram compradas nas ruas de São Paulo e levadas para teste em laboratório. Duas substâncias tóxicas foram encontradas: o **tricloroetileno**, entre outras aplicações, usado para remover adesivos e tintas; o **diclorometano**, uma substância tão tóxica que é componente do removedor de solda.

Na gíria, o lança é "baforado"; na verdade, ele é aspirado pela boca, vai direto para os pulmões, entra rapidamente na corrente sanguínea e em segundos chega ao cérebro.

Disponível em: <<http://g1.globo.com/fantastico/noticia/2015/06/uso-de-lanca-perfume-poe-em-risco-vida-de-jovens-pelo-brasil.html>>. Acesso em 22 out. 2015. (Adapt.)

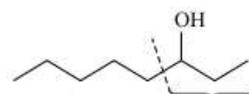
Com base no texto e em conhecimentos de Química, faça o que se pede.

- Escreva a fórmula estrutural espacial dos hidrocarbonetos clorados mencionados no texto, apresentando todos os elementos que formam a molécula.
- Se o diclorometano for submetido a excesso de cloro, calor e luz ultravioleta, poderá ocorrer a substituição de um de

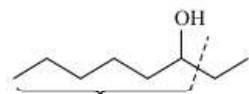
seus hidrogênios, formando o clorofórmio. Escreva a equação que representa essa reação.

- O tricloroetileno é produzido a partir do etileno. A reação inicia-se com a cloração do etileno em presença de catalisador, produzindo 1,2-dicloroetano, que aquecido a 400 °C com cloro é convertido em tricloroetileno. Escreva as equações das duas etapas descritas nesse processo de obtenção.

59 Fuvest A espectrometria de massas é uma técnica muito utilizada para a identificação de compostos. Nesse tipo de análise, um feixe de elétrons de alta energia provoca a quebra de ligações químicas, gerando fragmentos das moléculas da amostra, os quais são registrados como linhas verticais em um gráfico, chamado espectro de massas. Nesse gráfico, em abscissas, são representadas as massas molares dos fragmentos formados e, em ordenadas, as abundâncias desses fragmentos. Quando álcoois secundários são analisados por espectrometria de massas, resultam várias quebras de ligações, sendo a principal a que ocorre entre o átomo de carbono ligado ao grupo OH e o átomo de carbono vizinho. Para o 3-octanol, por exemplo, há duas possibilidades para essa quebra, como mostrado abaixo. Forma-se, em maior abundância, o fragmento no qual o grupo OH está ligado à cadeia carbônica mais curta.



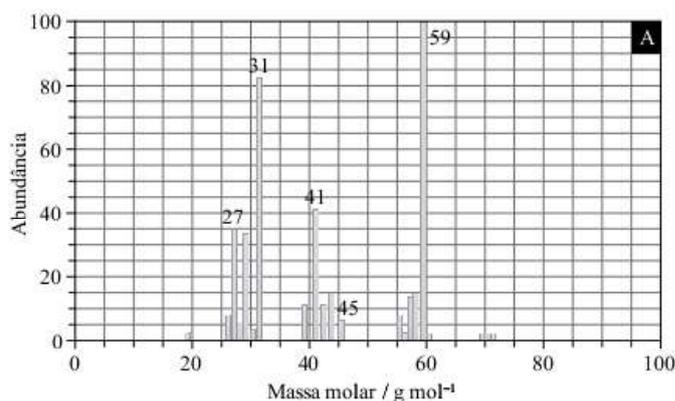
Massa molar do fragmento mais abundante = 59 g mol⁻¹

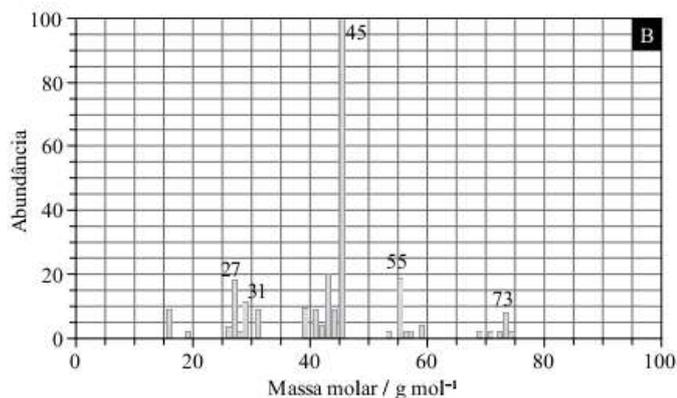


Massa molar do fragmento menos abundante = 101 g mol⁻¹

A reação de hidratação do *cis*-2-penteno produz dois álcoois secundários que podem ser identificados por seus espectros de massas (A e B), os quais estão apresentados no espaço destinado à resposta desta questão.

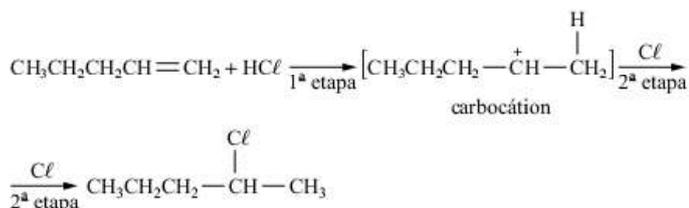
- Escreva a equação química que representa a reação de hidratação do *cis*-2-penteno, mostrando os dois álcoois secundários que se formam.
- Atribua a cada espectro de massas a fórmula estrutural do álcool correspondente. Indique, em cada caso, a ligação que foi rompida para gerar o fragmento mais abundante.



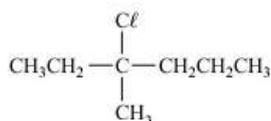


	Massa molar g mol ⁻¹
H	1
C	12
O	16

60 Fuvest A adição de HCl a alcenos ocorre em duas etapas. Na primeira delas, o íon H⁺, proveniente do HCl, liga-se ao átomo de carbono da dupla ligação que está ligado ao **menor** número de outros átomos de carbono. Essa nova ligação (C-H) é formada à custa de um par eletrônico da dupla ligação, sendo gerado um íon com carga positiva, chamado carbocátion, que reage imediatamente com o íon cloreto, dando origem ao produto final. A reação do 1-penteno com HCl, formando o 2-cloropentano, ilustra o que foi descrito.



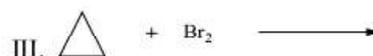
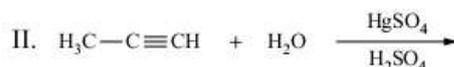
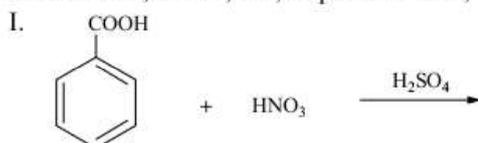
a) Escreva a fórmula estrutural do carbocátion que, reagindo com o íon cloreto, dá origem ao haleto de alquila:



b) Escreva a fórmula estrutural de três alcenos que não sejam isômeros *cis-trans* entre si e que, reagindo com HCl, podem dar origem ao haleto de alquila do item anterior.

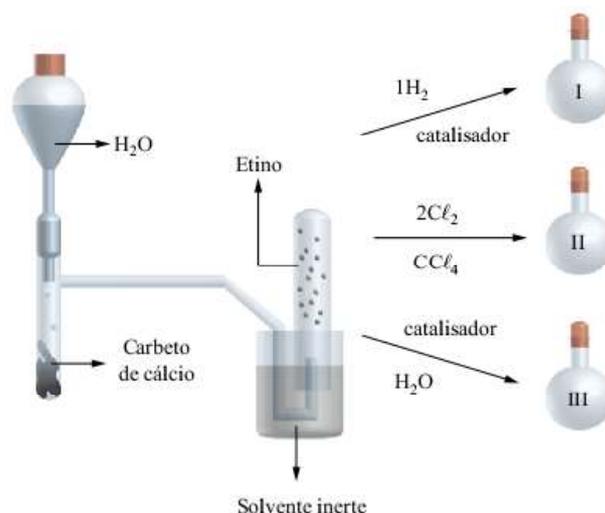
c) Escreva a fórmula estrutural do alceno do item (b) que **não** apresenta isomeria *cis-trans*. Justifique.

61 Mackenzie 2013 De acordo com as reações a seguir, que se realizam sob condições adequadas, os produtos orgânicos obtidos em I, II e III, são, respectivamente,



- (a) ácido *orto*-nitrobenzoico, propan-1-ol e bromo-ciclopropano.
 (b) ácido *meta*-nitrobenzoico, propanona e 1,3-dibromo-propano.
 (c) ácido *para*-nitrobenzoico, propanona e bromo-ciclopropano.
 (d) ácido *meta*-aminobenzoico, propan-2-ol e bromo-ciclopropano.
 (e) ácido *meta*-aminobenzoico, propanona e 1,3-dibromo-propano.

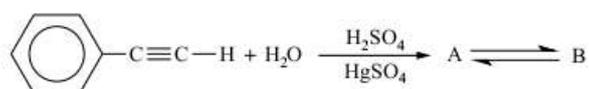
62 UFU O acetileno (etino) é um gás inflamável, usado em soldas e na maturação artificial de frutas. Esse gás pode ser preparado conforme representado no esquema a seguir. Nessa reação, o carbeto de cálcio (carbureto), em contato com a água, reage imediatamente, produzindo gás acetileno e hidróxido de cálcio.



Em três reações distintas, conforme mostrado anteriormente, 1 mol de etino reagiu com 1 mol de H₂, 2 mols de Cl₂ e 1 mol de H₂O. As substâncias representadas pelos números I, II e III são, respectivamente:

- (a) etano, tetraclorometano, etanal.
 (b) eteno, 1,1-dicloroetano, etanol.
 (c) eteno, 1,1,2,2-tetracloroetano e etanal.
 (d) etano, 1,1,2,2-tetracloroetano, etanol.

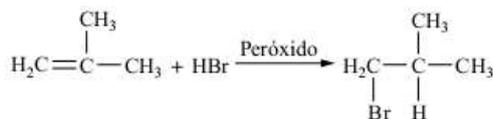
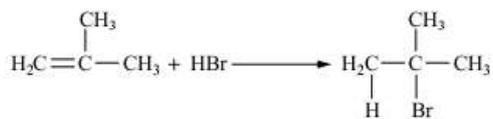
63 UFSM Observe a reação de adição de água ao fenil-acetileno:



Os produtos A e B são:

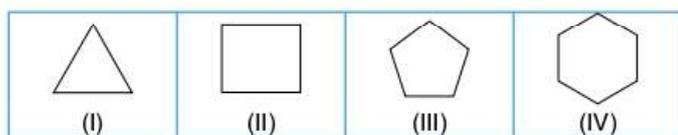
- (a) tautômeros de uma cetona.
 (b) aldeídos isômeros de posição.
 (c) álcoois isômeros de posição.
 (d) tautômeros de um aldeído.
 (e) um aldeído e uma cetona, respectivamente.

64 Fuvest A adição de HBr a um alceno pode conduzir a produtos diferentes, caso, nessa reação, seja empregado o alceno puro ou o alceno misturado a uma pequena quantidade de peróxido.



- O 1-metilciclopenteno reage com HBr de forma análoga. Escreva, empregando fórmulas estruturais, as equações que representam a adição de HBr a esse composto na presença e na ausência de peróxido.
- Dê as fórmulas estruturais dos metilciclopentenos isoméricos (isômeros de posição).
- Indique o metilciclopenteno do item b que forma, ao reagir com HBr, quer na presença, quer na ausência de peróxido, uma mistura de metilciclopentanos monobromados que são isômeros de posição. Justifique.

65 UEPG 2012 Considerando os compostos a seguir, assinale o que for **correto**.



- Os compostos (II) e (IV) apresentam diferentes tensões angulares, embora todos os seus átomos de carbono estejam hibridizados em sp^3 .
- Os compostos apresentam fórmula geral C_nH_{2n} , sendo isômeros de fórmula geral dos alcenos.
- Os compostos (I) e (IV) reagem com HCl em meio ácido produzindo cloreto de n-propila e cloreto de n-hexila, respectivamente.
- Todos os compostos são planares.
- Em reação com cloro, sob aquecimento, os compostos (III) e (IV) sofrem reações de substituição.

Soma =

66 UEM 2013 Os dados termoquímicos apresentados na tabela seguinte demonstram a variação de entalpia padrão de formação com o aumento do número de átomos de carbono. De acordo com as informações, assinale o que for **correto**.

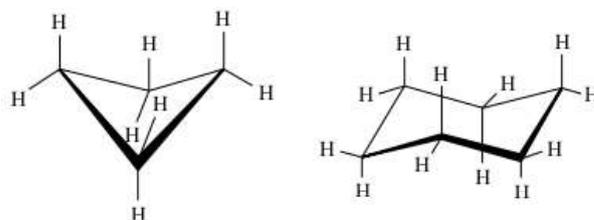
Cicloalcano	Ângulo de ligação C-C	ΔH_f (kJ/mol)
ciclopropano	60°	+53
ciclobutano	90°	+29
ciclopentano	108°	-77
cicloexano	109°	-123

- A estabilidade dos cicloalcanos aumenta com o número de átomos de carbono no ciclo.
- O ciclopropano e o ciclobutano apresentam uma alta tensão angular.
- O ciclopropano sofre preferencialmente reação de substituição.
- O cicloexano não é planar e apresenta duas conformações diferentes, chamadas cadeira e barco.
- O produto orgânico monoclorado obtido da reação do cicloexano com Cl_2 é o cloroexano.

Soma =

67 Fac. Albert Einstein 2017 Os cicloalcanos reagem com bromo líquido (Br_2) em reações de substituição ou de adição. Anéis cíclicos com grande tensão angular entre os átomos de carbono tendem a sofrer reação de adição, com abertura de anel. Já compostos cíclicos com maior estabilidade, devido à baixa tensão nos ângulos, tendem a sofrer reações de substituição.

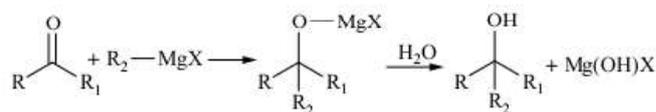
Considere as substâncias ciclobutano e cicloexano, representadas a seguir



Em condições adequadas para a reação, pode-se afirmar que os produtos principais da reação do ciclobutano e do cicloexano com o bromo são, respectivamente,

- bromociclobutano e bromocicloexano.
- 1,4-dibromobutano e bromocicloexano.
- bromociclobutano e 1,6-dibromoexano.
- 1,4-dibromobutano e 1,6-dibromoexano.

68 Mackenzie Aldeídos e cetonas reagem com compostos de Grignard ($R-MgX$), originando um composto intermediário que, por hidrólise, origina um álcool, de acordo com o esquema a seguir.



R = grupo alquila ou H.

R_1 = grupo alquila ou H.

R_2 = grupo alquila ou arila.

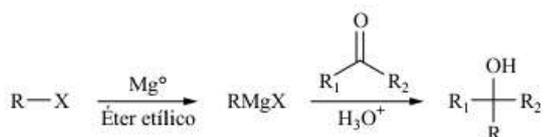
X = halogênio.

O produto orgânico obtido da reação entre o formol (metanal) e o cloreto de metilmagnésio, de acordo com o esquema apresentado, reage com o ácido butanoico, em meio ácido, formando um composto que exala um aroma característico de abacaxi. Assim, o nome do produto obtido pela reação de Grignard entre o formol e o cloreto de metilmagnésio, o nome da função a que pertence o

composto que exala o aroma de abacaxi e a nomenclatura Iupac dessa substância são, respectivamente:

- etanol, éter e butanoato de etila.
- etanol, éster e etanoato de butila.
- propanol, ácido carboxílico e etanoato de butila.
- etanol, éster e butanoato de etila.
- metanol, éter e etanoato de butila.

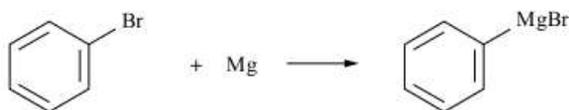
69 UFPR 2017 A formação de ligações carbono-carbono (C–C) é um grande desafio na Química Orgânica, e entre as estratégias disponíveis, pode-se citar a Reação de Grignard. Nessa reação, um halogeneto de alquila ou arila (R–X) reage com magnésio metálico (Mg⁰), levando ao organomagnésio correspondente (RMgX), adicionando-se, na sequência, um composto carbonilado (R'COR). A reação termina com a adição de um ácido mineral (H₃O⁺), levando ao produto a partir da formação de uma nova ligação C–C.



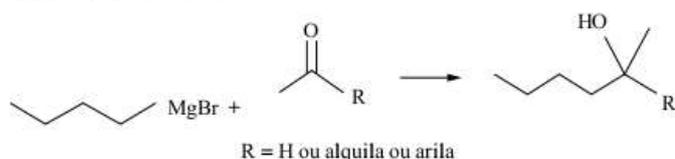
Com relação ao emprego dos reagentes brometo de etila (bromoetano) e acetaldeído (etanal) na Reação de Grignard, responda:

- Qual é a fórmula estrutural (notação em bastão) do produto formado?
- Qual é a função orgânica presente no produto?
- Qual é o nome oficial Iupac da substância obtida como produto?

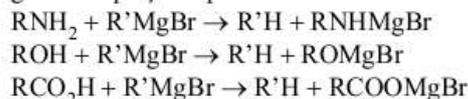
70 Fuvest 2013 Os chamados “compostos de Grignard” foram preparados, pela primeira vez, por Victor Grignard no final do século XIX. Esses compostos podem ser obtidos pela reação de um haleto de alquila ou haleto de arila com magnésio metálico, utilizando um éter como solvente, conforme representado pelas seguintes equações químicas:



Os compostos de Grignard são muito úteis, por exemplo, para preparar álcoois a partir de cetonas ou aldeídos, conforme representado a seguir:

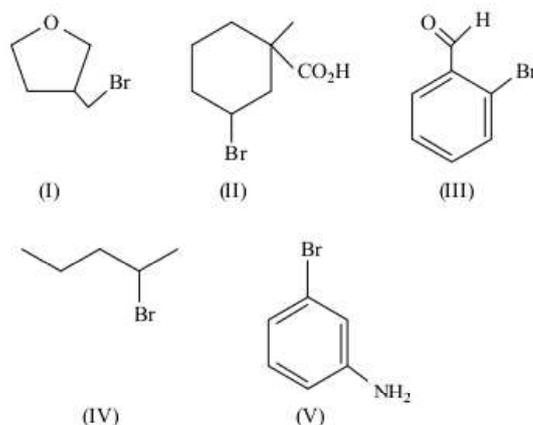


Os compostos de Grignard também reagem com aminas, álcoois e ácidos carboxílicos, conforme representado pelas seguintes equações químicas:

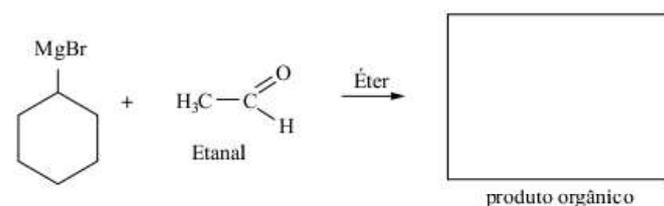


Assim sendo, para preparar um composto de Grignard, é preciso escolher corretamente o haleto orgânico, que não deve conter grupos funcionais que reajam com o composto de Grignard que se pretende preparar.

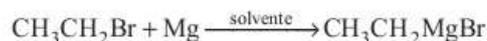
- Dentre os cinco compostos representados a seguir, apenas dois são adequados para reagir com magnésio e preparar compostos de Grignard. Indique esses dois compostos, justificando sua escolha.



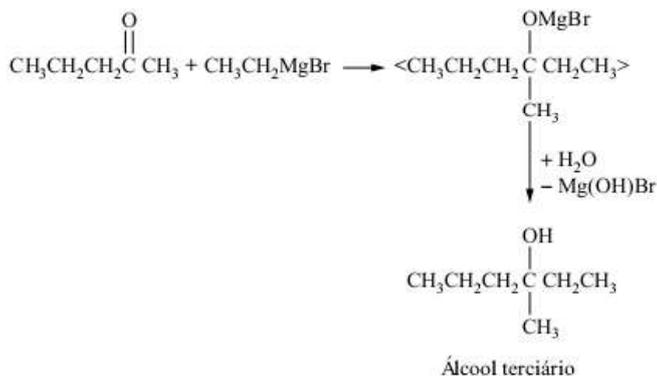
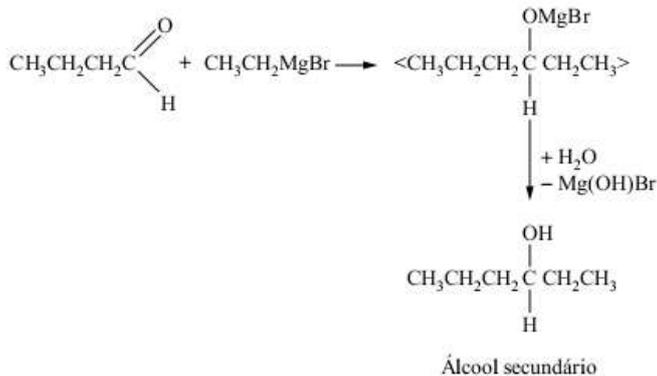
- Escreva a fórmula estrutural do produto orgânico da reação representada a seguir.



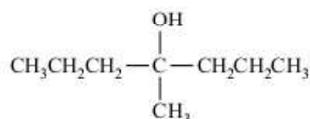
71 Fuvest Em 1912, François Auguste Victor Grignard recebeu o prêmio Nobel de Química pela preparação de uma nova classe de compostos contendo, além de carbono e hidrogênio, magnésio e um halogênio – os quais passaram a ser denominados “compostos de Grignard”. Tais compostos podem ser preparados pela reação de um haleto de alquila com magnésio em solvente adequado.



Os compostos de Grignard reagem com compostos carbonílicos (aldeídos e cetonas), formando álcoois. Nessa reação, forma-se um composto intermediário que, reagindo com água, produz o álcool.



Por este método, para preparar o álcool terciário

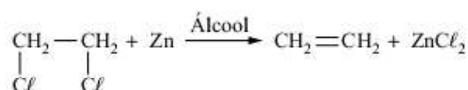


há duas possibilidades de escolha dos reagentes. Preencha a tabela a seguir para cada uma delas.

	Composto carbonílico	Reagente de Grignard	Haletto de alquila
Possibilidade 1			
Possibilidade 2			

Reações de eliminação

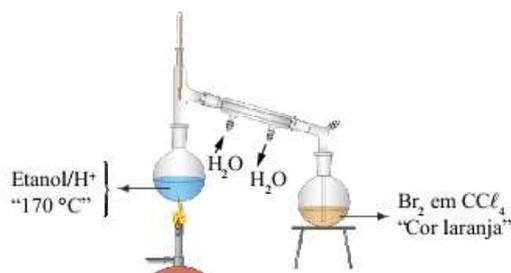
72 Imed 2016 Analise a Reação Orgânica a seguir:



Essa reação é uma reação de:

- (a) Adição. (d) Substituição.
 (b) Ozonólise. (e) Desidratação.
 (c) Eliminação.

73 UFU No experimento esquematizado a seguir, etanol e ácido sulfúrico foram aquecidos formando um gás. Esse gás, ao reagir com a solução de bromo em tetracloreto de carbono, descoloriu a solução, tornando-a incolor.



O gás formado na reação anterior é o:

- (a) etano.
 (b) eteno.
 (c) etanal.
 (d) carbônico.

74 Considere a reação e o texto que a segue.



O terc-butanol (composto 1), quando aquecido na presença de um catalisador _____, leva através de uma reação típica de _____ à formação do isobutileno (composto 2), cujo nome Iupac é _____.

Assinale a alternativa que preenche corretamente as lacunas do texto, na ordem em que aparecem.

- (a) ácido – desidratação – 1,1-dimetileno
 (b) básico – condensação – 1,1-dimetileno
 (c) metálico – adição – 2-metilpropeno
 (d) básico – desidratação – 2-metilpropeno
 (e) ácido – eliminação – 2-metilpropeno

75 UFPI Indique, entre as alternativas a seguir, o alceno que é obtido a partir da reação de eliminação (desidratação) do 3-metil-1-butanol, cuja fórmula molecular é $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$.

- (a) 2-metil-3-buteno. (d) 3-metil-1-buteno.
 (b) 3-metil-2-buteno. (e) 2-metil-1-buteno.
 (c) 2-metil-2-buteno.

76 UFSC Um álcool secundário, de fórmula molecular $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$, quando aquecido na presença de alumina (Al_2O_3) sofre desidratação, dando origem ao composto orgânico A que, por sua vez, é tratado com um ácido halogenídrico (HX), produzindo o composto orgânico B. Considere que os produtos A e B são aqueles que se formam em maior quantidade.

Como as informações acima são verdadeiras, assinale a(s) proposição(ões) correta(s).

- 01 A estrutura do álcool secundário admite isomeria ótica.
 02 O álcool secundário é denominado oficialmente 2-butanol.
 04 O composto A formado admite isomeria geométrica ou *cis/trans*.
 08 O composto A formado é o 1-buteno.

16 O composto B formado admite simultaneamente isomeria geométrica e isomeria ótica.

32 O composto B formado admite isomeria ótica.

Soma =

77 UPF 2016 Correlacione cada reação indicada na coluna 1 com o produto que deve ser formado nesta, indicado na coluna 2.

Coluna 1		Coluna 2
1. Reação de desidratação intramolecular do etanol com ácido sulfúrico.	()	
2. Reação do etino (acetileno) com água em ácido sulfúrico e íons mercúrio II.	()	CH ₃ COOCH ₂ CH ₃
3. Reação do etanol com ácido etanoico, catalisada por ácido sulfúrico.	()	
4. Reação de hidratação do eteno, catalisada por ácido.	()	CH ₃ CH ₂ OH
5. Reação de desidratação intermolecular do etanol em ácido sulfúrico a aproximadamente 140 °C.	()	CH ₃ CHO

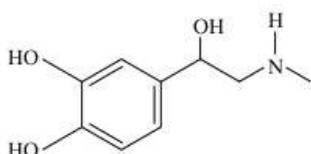
A sequência **correta** de preenchimento dos parênteses, de cima para baixo, é:

- (a) 1 – 4 – 3 – 5 – 2.
 (b) 3 – 5 – 1 – 2 – 4.
 (c) 5 – 3 – 1 – 4 – 2.
 (d) 1 – 4 – 5 – 3 – 2.
 (e) 4 – 3 – 5 – 1 – 2.

78 Unimontes O eteno ou etileno é matéria-prima para produção do polímero polietileno, o qual é usado na fabricação de garrafas flexíveis, filmes, folhas e isolantes para fios elétricos. As alternativas a seguir apresentam, de forma simplificada, sugestões de como preparar o eteno. Sendo assim, a reação que poderá levar ao produto desejado é

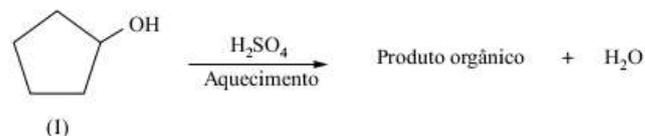
- (a) oxidação do propeno.
 (b) desidratação do propan-1-ol.
 (c) adição de HCl ao etino.
 (d) desidratação do etanol.

79 UERJ 2014 A adrenalina é um hormônio neurotransmissor produzido pelo organismo sob determinadas condições. Observe sua fórmula estrutural:



Indique o número de isômeros opticamente ativos da adrenalina e apresente a fórmula estrutural do produto da sua reação de desidratação intramolecular.

80 PUC-Rio 2016 Reações de eliminação, mais especificamente as de desidratação de álcoois, são de grande importância, pois geram matéria-prima para a indústria química. Considere que a desidratação intramolecular de 1 mol da substância (I) gera 1 mol do produto orgânico e 1 mol de água, conforme mostrado na equação química a seguir:



Faça o que se pede a respeito da desidratação descrita:

- a) Escreva o nome da substância (I) de acordo com as regras da Iupac.
 b) Represente, sob notação bastão, a estrutura do produto orgânico formado.
 c) Represente, sob notação bastão, a estrutura de um isômero de função da substância (I), que apresente cadeia cíclica e ramificada.

81 UERJ 2017 Para um experimento, quantidades iguais de propan-1-ol e de ácido sulfúrico foram adicionadas em dois reatores idênticos, A e B, mantidos em temperaturas diferentes. Ao final das reações, em cada reator, formaram-se um produto orgânico distinto e diferentes quantidades de água, conforme apresentado na tabela a seguir.

Reator	Temperatura (°C)	Produto orgânico	Concentração de água formada (g · L ⁻¹)
A	<140	X	18
B	>170	Y	36

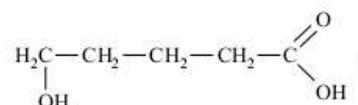
Considerando o reator B, calcule a concentração inicial de propan-1-ol em g · L⁻¹, nomeie o produto orgânico Y e classifique a reação. Em seguida, apresente a fórmula estrutural do produto orgânico X.

Dados: C = 12; H = 1; O = 16

82 Unifesp Um composto de fórmula molecular C₄H₉Br, que apresenta isomeria ótica, quando submetido a uma reação de eliminação (com KOH alcóolico a quente), forma como produto principal um composto que apresenta isomeria geométrica (*cis* e *trans*).

- a) Escreva as fórmulas estruturais dos compostos orgânicos envolvidos na reação.
 b) Que outros tipos de isomeria pode apresentar o composto de partida C₄H₉Br? Escreva as fórmulas estruturais de dois dos isômeros.

83 Fuvest Um químico, pensando sobre quais produtos poderiam ser gerados pela desidratação do ácido 5-hidróxi-pentanoico,



imaginou que

- a) a desidratação **intermolecular** desse composto poderia gerar um éter ou um éster, ambos de cadeia aberta. Escreva as fórmulas estruturais desses dois compostos.
- b) a desidratação **intramolecular** desse composto poderia gerar um éster cíclico ou um ácido com cadeia carbônica insaturada. Escreva as fórmulas estruturais desses dois compostos.

Reações de oxirredução

84 UEL Sobre o metano, metanol, metanal, ácido metanoico e dióxido de carbono, é **incorreto** afirmar que:

- (a) o estado de oxidação do carbono no metanal é 0.
 (b) quando o metano se transforma em metanol, o carbono sofre uma redução.
 (c) dois dos compostos citados apresentam carbono hibridado sp^3 .
 (d) a molécula do dióxido de carbono é linear, o estado de oxidação do carbono é +4 e sua hibridação é sp .
 (e) dois dos compostos citados apresentam carbono hibridado sp^2 .

85 UFRGS O número de moléculas de oxigênio necessário para a combustão completa de uma molécula de heptano é igual a:

- (a) 8
 (b) 11
 (c) 14
 (d) 15
 (e) 22

86 Fuvest Um hidrocarboneto gasoso (que pode ser eteno, etino, propano, etano ou metano) está contido em um recipiente de 1 L, a 25 °C e 1 atm. A combustão total desse hidrocarboneto requer exatamente 5 L de O_2 , medidos nas mesmas condições de temperatura e pressão. Portanto, esse hidrocarboneto deve ser:

- (a) eteno.
 (b) etino.
 (c) propano.
 (d) etano.
 (e) metano.

87 PUC-MG A transformação química do etanol do vinho sob a ação de bactérias para produzir o ácido acético é uma:

- (a) oxidação.
 (b) redução.
 (c) fermentação.
 (d) desidrogenação.

88 Fuvest O Ministério da Agricultura estabeleceu um novo padrão de qualidade e identidade da cachaça brasileira, definindo limites para determinadas substâncias formadas na sua fabricação. Algumas dessas substâncias são ésteres, aldeídos e ácidos carboxílicos voláteis, conforme o caderno "Agrícola", de 08 de junho de 2005, do jornal *O Estado de S. Paulo*. Nesse processo de fabricação, pode ter ocorrido a formação de:

- I. ácido carboxílico pela oxidação de aldeído.
 II. éster pela reação de álcool com ácido carboxílico.
 III. aldeído pela oxidação de álcool.

É **correto** o que se afirma em:

- (a) I, apenas. (d) II e III, apenas.
 (b) II, apenas. (e) I, II e III.
 (c) I e II, apenas.

89 UFSC Na tabela a seguir, encontram-se informações a respeito de três substâncias que possuem a fórmula molecular C_3H_8O .

Substância	A	B	C
Característica	Apresenta o menor ponto de ebulição	Por oxidação, produz ácido propanoico	Após oxidação, produz propanona

Assinale a(s) proposição(ões) **correta(s)**.

- 01 A é isômero funcional de B.
 02 Os compostos B e C apresentam carbono assimétrico.
 04 A substância A denomina-se etoxietano.
 08 As substâncias A, B e C possuem pelo menos um átomo de carbono com hibridização sp^2 .
 16 B e C são isômeros de posição.
 32 O nome Iupac da substância B é propan-1-ol.

Soma =

90 UFU Em um laboratório, foram encontrados dois frascos, A e B, cujas etiquetas apresentam informações dos respectivos reagentes, conforme mostrado a seguir.

Frasco A: $C_4H_{10}O$
 PE = 34,6 °C
 Anestésico
 Preparado a partir da desidratação intermolecular do etanol

Frasco B: $C_4H_{10}O$
 PE = 99,5 °C
 Facilmente oxidado a butan-2-ona

Pede-se:

- a) a fórmula estrutural da substância contida em cada frasco. Justifique sua resposta.
 b) a nomenclatura, de acordo com as regras Iupac, de cada substância.
 c) a equação química representativa da reação do reagente do frasco B com ácido etanoico.

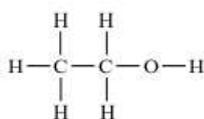
91 UEPG O vinho contém etanol, ácidos, açúcares, aldeídos e ésteres, compostos que configuram o seu buquê (sabor e aroma). O envelhecimento do vinho acentua o seu aroma, pela formação de ésteres no interior da garrafa.

A respeito dos compostos mencionados, assinale o que for **correto**.

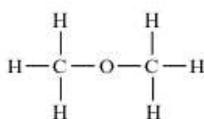
- 01 Da oxidação do ácido carboxílico resultam ésteres.
 02 Da reação do álcool com aldeído resulta ácido carboxílico.
 04 Da oxidação do etanol resulta aldeído.
 08 Da reação do álcool com ácido carboxílico resulta éster.

Soma =

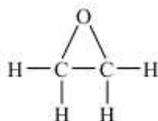
92 PUC-MG Observe os compostos representados a seguir.



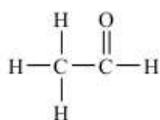
I



II



III

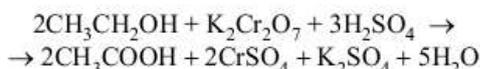


IV

Assinale a alternativa **incorreta**.

- (a) Os compostos I e II são isômeros.
 (b) Os compostos II e III são éteres, sendo III um éter cíclico.
 (c) O composto IV pode ser formado por oxidação parcial de I.
 (d) O composto II pode ser formado por redução de III.

93 UFM Nas operações de policiamento (blitze) em rodovias, o “bafômetro” – tubo contendo uma mistura de dicromato de potássio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) e sílica umedecida com ácido sulfúrico (H_2SO_4) – é usado para medir a quantidade de etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) presente no ar exalado por uma pessoa que ingeriu bebida alcoólica. A reação do álcool com os reagentes mencionados é expressa pela equação descrita a seguir.



De acordo com a equação, pode-se afirmar que o etanol sofre um processo de:

- (a) oxidação pelo $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.
 (b) oxidação pelo H_2SO_4 .
 (c) redução pelo $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.
 (d) redução pelo H_2SO_4 .

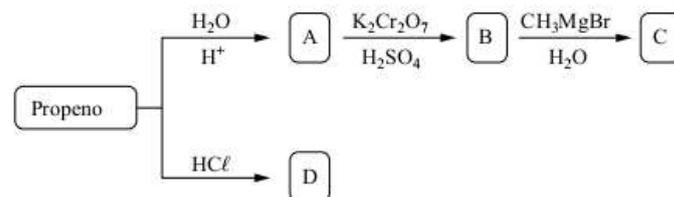
94 Ufscar X e Y, dois compostos orgânicos de mesma massa molar, por oxidação com permanganato de potássio em meio ácido, geram, como produtos, butanona e ácido butanoico, respectivamente.

- a) Escreva as fórmulas estruturais dos compostos X e Y. Justifique.
 b) Os compostos X e Y apresentam isomeria óptica? Justifique.

95 Unicamp Em um jantar de Natal oferecido a amigos, o anfitrião abriu duas garrafas de um mesmo vinho. O conteúdo de uma delas permaneceu intacto, enquanto o da outra foi consumido em cerca de 90%. As duas garrafas foram tampadas. A cheia foi guardada na geladeira e a outra num armário da cozinha. Uma semana mais tarde, na ceia de Ano Novo, o conteúdo desta última garrafa foi usado para temperar a salada.

- a) O que aconteceu com esse vinho para poder ser usado como tempero de salada? Justifique usando uma equação química.
 b) Cite dois fatores físicos e/ou químicos que favoreceram a transformação no conteúdo de uma garrafa e não no da outra.

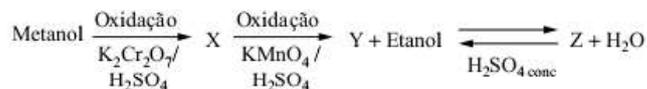
96 Uerj Um laboratorista recebeu instruções para a elaboração de sínteses a partir do propeno. Essas instruções continham quatro lacunas – A, B, C e D –, como pode ser observado no esquema a seguir.



Considere, apenas, o principal produto orgânico formado em cada etapa.

Apresente as fórmulas estruturais planas dos compostos orgânicos que correspondem, respectivamente, às lacunas A, B, C e D.

97 UFM O professor de Química do 3º ano do Ensino Médio pediu a seus alunos que fizessem um levantamento bibliográfico e elaborassem uma atividade, em forma de exercício, que incluísse vários assuntos, entre eles isomeria e reações orgânicas. Henrique, um de seus alunos, encontrou, nos livros de Química Orgânica, a informação de que o metanol, o mais simples dos álcoois, possui várias aplicações, entre elas o uso como combustível e na fabricação de outras substâncias. Constatou, também, que os álcoois podem sofrer reações de oxidação na presença de catalisador e em determinadas condições. Henrique aproveitou essas informações e organizou o seguinte esquema com reações químicas consecutivas:



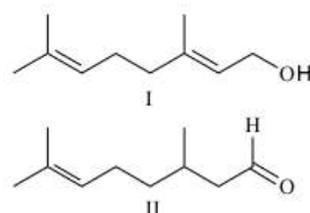
Escreva, baseando-se na sequência proposta por Henrique:

- a) a fórmula das substâncias X, Y e Z.
 b) o nome das substâncias X, Y e Z.

98 ITA Certa substância Y é obtida pela oxidação de uma substância X com solução aquosa de permanganato de potássio. A substância Y reage tanto com o bicarbonato presente numa solução aquosa de bicarbonato de sódio como com álcool etílico. Com base nessas informações, é **correto** afirmar que:

- (a) X é um éter. (d) Y é uma cetona.
 (b) X é um álcool. (e) Y é um aldeído.
 (c) Y é um éster.

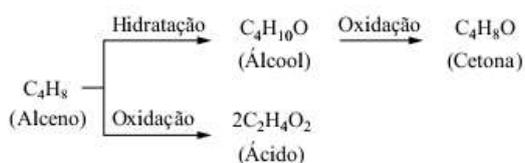
99 UEPG O geraniol (I) e o citronelal (II) são substâncias voláteis presentes no óleo essencial de algumas plantas, conferindo-lhes aroma de rosas e eucalipto, respectivamente. Analise as estruturas químicas dessas duas substâncias e assinale o que for **correto**.



- 01 Ambos reagem com bromo, consumindo dois mols de bromo por mol de reagente.
- 02 Ambos produzem propanona, entre outros compostos, quando tratados com solução de KMnO_4 , a quente, em meio ácido.
- 04 Ambos reagem com ácidos carboxílicos, produzindo ésteres.
- 08 Apenas o composto I apresenta isomeria geométrica.
- 16 Apenas o composto II apresenta isomeria ótica.

Soma =

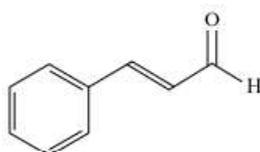
100 UFRJ O esquema a seguir mostra compostos que podem ser obtidos a partir de um alceno de fórmula molecular C_4H_8 .



Dados: massas molares (g/mol): C = 12,0; H = 1,0; O = 16,0.

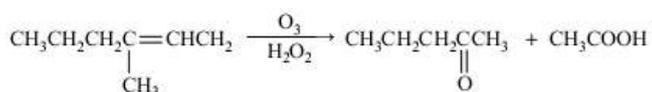
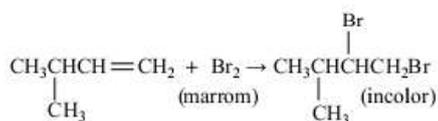
- a) Dê o nome do álcool $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$.
- b) Calcule a massa, em gramas, de alceno C_4H_8 , necessária para produzir 30 g do ácido $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$.

101 UERJ 2012 O óleo extraído da casca da canela é constituído principalmente pela molécula que possui a seguinte fórmula estrutural:



Nomeie a função à qual essa molécula pertence. Apresente, também, a fórmula estrutural da substância orgânica formada na oxidação do grupo carbonila dessa molécula.

102 Fuvest Em solvente apropriado, hidrocarbonetos com ligação dupla reagem com Br_2 , produzindo compostos bromados; tratados com ozônio (O_3) e, em seguida, com peróxido de hidrogênio (H_2O_2), produzem compostos oxidados. As equações químicas (a seguir) exemplificam essas transformações.



Três frascos, rotulados X, Y e Z, contêm, cada um, apenas um dos compostos isoméricos (figura a seguir), não necessariamente na ordem em que estão apresentados.



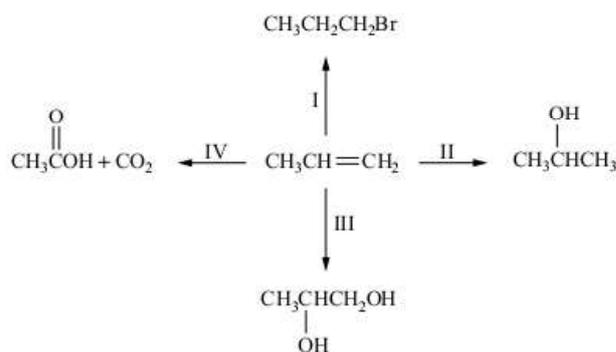
Seis amostras de mesma massa, duas de cada frasco, foram usadas nas seguintes experiências:

- A três amostras, adicionou-se, gradativamente, solução de Br_2 , até perdurar tênue coloração marrom. Os volumes, em mL, da solução de bromo adicionada foram: 42,0; 42,0 e 21,0, respectivamente, para as amostras dos frascos X, Y e Z.
- As três amostras restantes foram tratadas com O_3 e, em seguida, com H_2O_2 . Sentiu-se cheiro de vinagre apenas na amostra do frasco X.

O conteúdo de cada frasco é:

	Frasco X	Frasco Y	Frasco Z
(a)	I	II	III
(b)	I	III	II
(c)	II	I	III
(d)	III	I	II
(e)	III	II	I

103 UEPG 2013 A partir do propeno é possível obter diferentes compostos orgânicos, como mostra o esquema a seguir. Diante disso, assinale o que for **correto**.



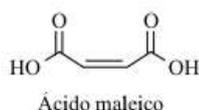
- 01 O produto da reação I segue uma adição de Markovnikov.
- 02 A reação II é uma hidratação.
- 04 Na reação III ocorre uma redução.
- 08 Na reação IV os produtos formados a partir da oxidação do propeno são ácido etanoico e gás carbônico.

Soma =

104 UFJF 2017 Os ácidos a seguir estão presentes em alimentos de forma artificial e natural. A indústria alimentícia utiliza ácido málico na composição de geleias, marmeladas e bebidas de frutas. O ácido tartárico é utilizado pela indústria de alimentos na produção de fermentos. Já o ácido fumárico é empregado como agente flavorizante para dar sabor a sobremesas e proporcionar ação antioxidante.

Ácido málico	Ácido tartárico	Ácido fumárico

- a) Escreva a reação de oxidação do ácido tartárico em meio de KMnO_4 .
- b) Quais dos ácidos representados apresentam isomeria geométrica ou isomeria óptica?
- c) O ácido maleico, usado na produção de resinas sintéticas, é um isômero do ácido tartárico e pode ser produzido artificialmente a partir do ácido málico. Escreva a reação de produção do ácido maleico a partir do ácido málico.



- d) Escreva a reação de hidrogenação do ácido fumárico na presença de níquel.

105 UERJ 2015 Leia no texto a seguir um exemplo de síntese baseada na transformação de grupos funcionais dos compostos orgânicos.

A reação do 2-bromobutano com o hidróxido de potássio aquoso tem como principal produto orgânico o composto X. Quando a substância X é tratada com a mistura oxidante $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7/\text{H}_2\text{SO}_4$, é produzido o composto orgânico Y. Escreva a fórmula estrutural plana do composto X e a do composto Y. Em seguida, identifique o mecanismo ocorrido na reação de síntese do composto X em função das espécies reagentes. Determine, ainda, o número de isômeros ópticos ativos do 2-bromobutano.

106 UEM 2015 Assinale o que for **correto**.

- 01 Soluções aquosas de dicromato de potássio e permanganato de potássio, concentradas, em meio ácido e a quente, são fortes soluções redutoras.
- 02 A oxidação branda de um alceno forma um diol estável.
- 04 A oxidação energética do metilpropeno forma dois ácidos carboxílicos.
- 08 A acetona é um líquido a temperatura ambiente que apresenta odor característico e é solúvel tanto em água como em solventes orgânicos.
- 16 Reação entre a butanona e o brometo de etil magnésio, em condições apropriadas, forma o 3-metil-pentan-3-ol.

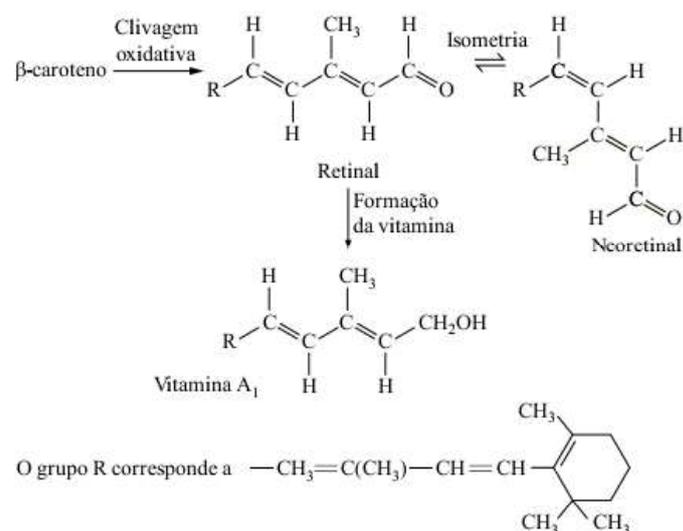
Soma =

107 Uerj Os alcenos, ao sofrerem reação de oxidação enérgica com solução de permanganato de potássio, aquecida e acidulada, produzem diferentes compostos de carbono, como gás carbônico, cetonas e ácidos carboxílicos. Analisando os produtos dessa reação, pode-se identificar o alceno reagente e determinar a posição de sua insaturação.

Considere que a oxidação de 3,50 g de um alceno tenha produzido uma cetona e 1,12 L de gás carbônico, medidos nas CNTP. Em relação ao alceno reagente:

- a) classifique seus átomos de carbono insaturados como primário, secundário ou terciário.
- b) apresente sua fórmula estrutural plana e indique o nome oficial do aldeído de cadeia normal isômero da cetona produzida.

108 UFRN Os organismos vivos sintetizam, por meio de reações de biossíntese, muitos dos compostos de que necessitam. Em uma dessas reações, o betacaroteno (presente em tomates, cenouras etc.) sofre quebra por oxidação para produzir duas moléculas de um aldeído chamado retinal. Posteriormente, duas outras reações ocorrem: conversão do retinal em vitamina A_1 e isomerização do retinal em neoretinal, representadas no diagrama a seguir:



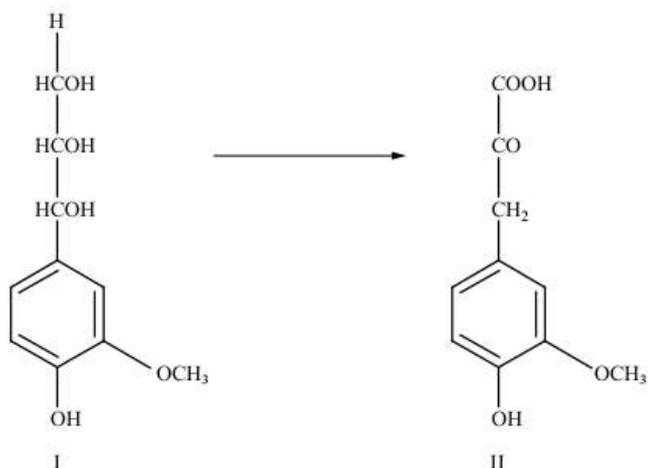
Considerando o diagrama, pode-se afirmar que a reação de formação da vitamina A_1 e o tipo de isomeria entre retinal e neoretinal são, respectivamente:

- (a) reação de redução e isomeria funcional.
- (b) reação de hidrólise e isomeria geométrica.
- (c) reação de redução e isomeria geométrica.
- (d) reação de hidrólise e isomeria funcional.

109 Unicamp Vivemos em uma época notável. Os avanços da ciência e da tecnologia nos possibilitam entender melhor o planeta em que vivemos. Contudo, apesar dos volumosos investimentos e do enorme esforço em pesquisa, a Terra ainda permanece misteriosa. O entendimento desse sistema multifacetado, físico-químico-biológico, que se modifica ao longo do tempo, pode ser comparado a um enorme quebra-cabeças. Para entendê-lo, é necessário conhecer suas partes e associá-las. Desde fenômenos inorgânicos até os intrincados e sutis processos biológicos, o nosso desconhecimento ainda é enorme. Há muito o que aprender. Há muito trabalho a fazer. Nesta questão, vamos fazer um pequeno ensaio na direção do entendimento do nosso planeta, a Terra, da qual depende a nossa vida.

É voz corrente que, na Terra, tudo nasce, cresce e morrendo dando a impressão de um processo limitado a um início e a um fim. No entanto a vida é permanente transformação. Após a morte de organismos vivos, a decomposição microbiológica é manifestação de ampla atividade vital. As plantas, por exemplo, contêm lignina, que é um complexo polimérico altamente hidroxilado e metoxilado, multiramificado. Após a morte do vegetal, ela se transforma pela ação microbiológica.

A substância I, cuja fórmula estrutural é mostrada no esquema a seguir, pode ser considerada como um dos fragmentos de lignina. Esse fragmento pode ser metabolizado por certos microrganismos, que o transformam na substância II.



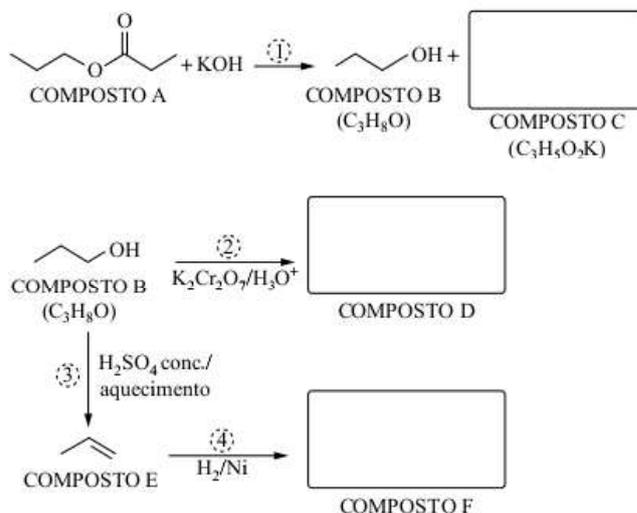
- Reproduza a fórmula estrutural da substância II, identifique e dê os nomes de três grupos funcionais nela presentes.
- Considerando as transformações que ocorrem de I para II, identifique um processo de oxidação e um de redução, se houver.

110 Uerj Hidrocarbonetos de fórmula geral C_nH_{2n} podem ser diferenciados pelo teste de Bayer. Tal teste consiste na reação desses hidrocarbonetos com solução neutra diluída de permanganato de potássio - $KMnO_4$ -, que possui coloração violeta. Só haverá descolorimento da solução se o hidrocarboneto for insaturado. Considere hidrocarbonetos contendo 5 átomos de carbono, que se enquadrem na fórmula geral C_nH_{2n} .

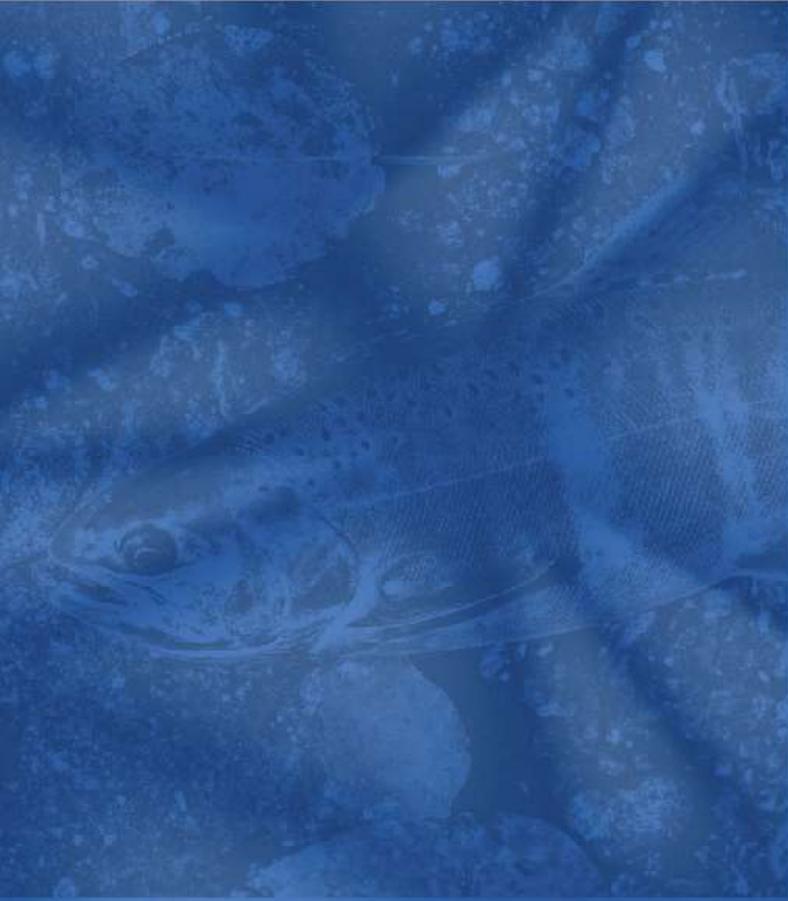
- Indique a fórmula estrutural de um hidrocarboneto com cadeia normal que reage positivamente ao teste de Bayer e justifique sua resposta.

- Dentre os hidrocarbonetos que não reagem ao teste, um apresenta isomeria geométrica e outro possui apenas carbonos secundários. Cite seus nomes oficiais.

111 UFJF 2012 Complete o esquema a seguir com as estruturas dos compostos C, D e F. No quadro, escreva os tipos das reações 1 e 3, bem como o nome dos compostos A, C, D e F.



Reações	Tipos das Reações	Nomes dos Compostos
1		A -
		B - 1-propanol
		C -
2	Oxidação em meio ácido	D -
3		E - propeno
4	Hidrogenação catalítica	F -



Frente 2

7

FRENTE 2

Propriedades coligativas

Sobre o caminhão, temos uma mistura de sal e areia, que comumente é jogada em ruas e estradas que apresentam acúmulo de gelo e neve. Essa mistura diminui o ponto de fusão da água, proporcionando seu degelo. Isso se deve a uma propriedade coligativa. Vamos estudá-la?

Definição

Propriedades coligativas são aquelas que só dependem do número de partículas dissolvidas em um dado solvente e que independem da natureza das partículas.

De acordo com essa definição, o que for estudado para um tipo de partícula valerá para todos os outros tipos, o que constitui uma enorme vantagem. Sobre a influência do número de partículas, podemos torná-la clara com o seguinte exemplo e a situação esquematizada a seguir.

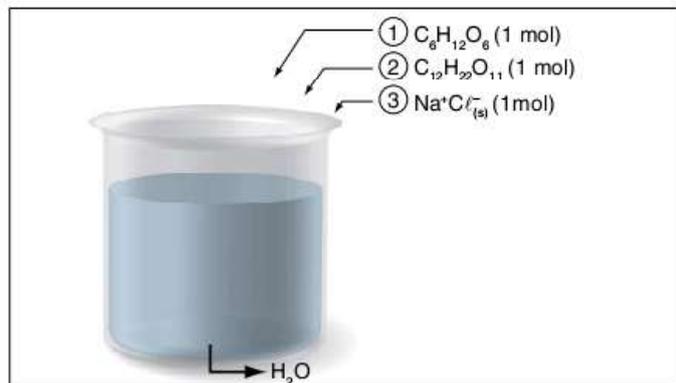


Fig. 1 Adição de solutos não voláteis à água nas condições do ambiente.

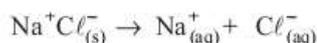
A primeira questão é: qual das soluções, 1 ou 2, possui maior efeito coligativo?

Ora, se as duas soluções contêm o mesmo número de partículas de soluto pela mesma quantidade de solvente, ambas têm as mesmas concentrações. Pela definição de propriedades coligativas, o efeito produzido por essas adições independe da natureza das partículas e só depende do número de partículas dissolvidas.

Portanto, ambas as soluções possuem os mesmos efeitos coligativos.

Seguindo esta linha de raciocínio, a solução 3 também deveria ter o mesmo efeito coligativo das demais. Entretanto ele é praticamente duas vezes maior. Segue a explicação.

Como o NaCl é uma substância iônica, quando colocada em água sofre dissociação, segundo a seguinte equação:



Como se pode perceber, a cada partícula de NaCl que se adiciona resultam duas, em virtude da dissociação iônica, o que dobra o efeito coligativo. Todos esses fatores devem ser levados em consideração no estudo deste assunto, e a dissociação de substâncias, mais especificamente, será facilitada pelo cálculo do fator de Van't Hoff, mais adiante.

Tendo esse importantíssimo conhecimento, é preciso definir agora a pressão máxima de vapor.

Pressão máxima de vapor

Em razão da dificuldade do conceito de pressão máxima de vapor, a simples enunciação o tornaria praticamente incompreensível e é por isso que precisamos construí-lo detalhadamente. Para começarmos, consideremos o sistema esquematizado a seguir.

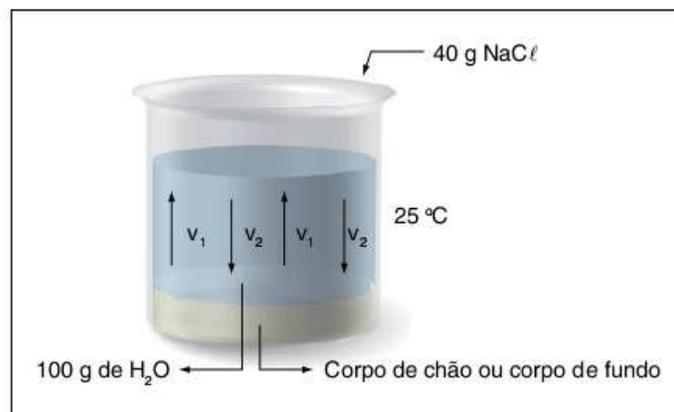
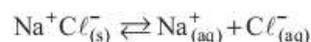


Fig. 2 Dissolução de sal de cozinha em água à temperatura ambiente.

Apesar de a dissolução do sal de cozinha ser espontânea em água, ela não é imediata, como foi observado no capítulo anterior. Inicialmente, considerando apenas o instante $t = 0$ (que representa a adição do soluto), haverá somente sal de cozinha no estado sólido, sem estar dissolvido. À medida que o tempo passa, o soluto está cada vez mais solubilizado, até se chegar a um limite, quando se atinge o coeficiente de solubilidade, que no caso do NaCl , a 25°C , é de $36,5\text{ g}/100\text{ g}$ de solvente. Isso ocorre segundo as seguintes etapas:

- 1ª Lembremo-nos de que não há necessidade de mexermos o sistema com instrumento de qualquer espécie. No instante inicial ($t = 0$), a dissolução do sal de cozinha dar-se-á com uma velocidade v_1 , indicada na figura 2. Essa velocidade, segundo o que estudamos em soluções, depende da natureza do soluto e da temperatura ambiente. Porém, é preciso salientar que, nesse instante inicial, ainda não existe soluto dissolvido e, portanto, a velocidade de precipitação do soluto, v_2 , é nula.
- 2ª Considerando o instante seguinte $t = 1\text{ s}$, a maior parte do sal estará no estado sólido, mas uma pequena parte já foi solubilizada. A velocidade v_1 permanece a mesma, já que nenhum dos fatores que nela influem foi alterado. Todavia, a velocidade v_2 não é mais nula, pois basta a simples existência de sal solubilizado para que ocorra o fenômeno da precipitação. É bem verdade que essa velocidade v_2 será muito pequena no início, mas aumentará gradativamente.
- 3ª Como v_1 é maior que v_2 , a quantidade de sal solubilizado vai aumentando à medida que o tempo passa. Pela Lei da Ação das Massas, a velocidade v_2 também aumentará. Mas muito cuidado! Você pode ser levado a imaginar que a diminuição da quantidade de sal no estado sólido pode estar diminuindo a velocidade v_1 pelo mesmo motivo, o que não é verdade. Substâncias no estado sólido não fazem parte da Lei da Ação das Massas porque têm concentração constante, como estudado na frente 3, capítulo 4 do livro 2. Por isso, a velocidade v_1 permanece constante.
- 4ª Portanto, é fácil perceber que haverá um momento em que as duas velocidades se tornarão iguais. Nesse momento, estará estabelecido o equilíbrio químico representado pela seguinte equação:



No momento em que se estabelece o equilíbrio químico, a quantidade de sal que solubiliza é exatamente a mesma que precipita. Com isso, as fases sólida e líquida não mais serão modificadas e a velocidade v_2 , que aumentava gradativamente, então se torna constante.

Para saber mais sobre equilíbrios químicos, leia o capítulo 5, frente 3 do livro 2.

- 5ª Se ambas as velocidades não serão alteradas nas condições especificadas, isso significa que não haverá mais **dissolução efetiva** do sal. Portanto, a quantidade de soluto dissolvida neste instante é máxima, sendo a solução chamada de saturada.

ATENÇÃO!

Mesmo depois de estabelecido o equilíbrio químico e a solução estar saturada, continua havendo a dissolução do soluto com velocidade v_1 . Mas a dissolução efetiva, que ocorre com velocidade $v_1 - v_2$, não existe mais.

O que tudo isso tem a ver com a pressão máxima de vapor? É que o sistema explicado anteriormente é perfeitamente análogo aos sistemas que originam vapores em suas pressões máximas.

Considere o sistema representado pela figura a seguir.

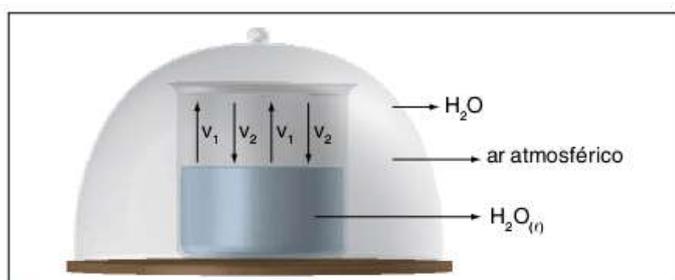


Fig. 3 Processo de evaporação da água à temperatura de 25 °C.

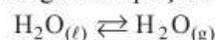
Vamos analisar, como no caso anterior, cada etapa desse processo.

- 1ª Consideremos que, inicialmente, o ar atmosférico dentro da cúpula de vidro seja totalmente desprovido de vapor-d'água e que o sistema como um todo esteja totalmente isolado. Como no caso anterior, o processo que começará a ocorrer é espontâneo, mas não imediato. No instante inicial ($t = 0$), a água evapora com uma velocidade v_1 que, analogamente ao sistema da dissolução de sal em água, depende exclusivamente da **natureza do líquido** que está evaporando e da **temperatura ambiente**. Portanto, mantendo-se a temperatura constante durante todo o processo, a velocidade v_1 também permanecerá constante. Porém, a velocidade v_2 será nula no instante inicial, já que consideramos o ar confinado dentro da cúpula como sendo desprovido de vapor-d'água.

ATENÇÃO!

Note que o sistema analisado é perfeitamente similar ao estudado anteriormente. Todavia, naquele caso, o soluto era o sal de cozinha e o solvente era a água, enquanto neste caso, o soluto é a água, e o solvente é o ar atmosférico. Logo, podemos considerar que o processo de evaporação é um fenômeno de dissolução como outro qualquer, mas no caso especial de o solvente ser o ar.

- 2ª No instante $t = 1$ s, uma pequena parte do líquido já evaporou. Isso não modifica o valor da velocidade v_1 , já que a concentração do líquido puro, bem como a dos sólidos, permanece inalterada e, portanto, não se integra à Lei da Ação das Massas. Entretanto, a velocidade v_2 não é mais nula, já que existe uma pequena quantidade de vapor que passa a exercer a sua pressão parcial.
- 3ª Como a velocidade v_1 é maior que v_2 ao longo de todo esse processo (exceto no equilíbrio), a quantidade de vapor vai aumentando gradativamente, e a pressão parcial exercida por ele também. Com isso, a velocidade v_2 também vai aumentando. Mas, como no caso anterior, o fato de a quantidade de líquido estar diminuindo não implica a diminuição da velocidade v_1 , que permanece constante. Porém, a esta altura, já deve ser óbvio que a velocidade de evaporação efetiva vai diminuindo gradativamente com o tempo.
- 4ª Em um determinado instante, as velocidades v_1 e v_2 se tornarão iguais. Nesse momento, estabelece-se o equilíbrio químico entre a fase líquida e a fase de vapor, que pode ser representado pela seguinte equação:



Aqui, não haverá mais mudanças nas quantidades de água na fase líquida e na fase de vapor, já que cessará toda a evaporação efetiva a partir de então. Portanto, a quantidade de vapor dissolvido no ar atmosférico confinado atingiu o seu valor máximo, bem como a pressão parcial que é exercida por ele. A esta pressão parcial damos o nome de **pressão máxima de vapor**.

Note que, neste instante especial, o vapor-d'água está saturando o ar atmosférico, saturação esta similar à que ocorreu com o sal de cozinha em água. Portanto, podemos definir pressão máxima de vapor da seguinte forma:

Pressão máxima de vapor é a pressão parcial exercida pelos vapores advindos de um líquido que saturam o ar atmosférico ou qualquer outro meio no estado gasoso.

Quando se atinge a pressão máxima de vapor em algum ambiente, qualquer quantidade em excesso de vapor precipitará em forma de corpo de chão ou corpo de fundo. É o que ocorre quando uma ou mais pessoas mantêm-se durante muito tempo dentro de um carro fechado. Essas pessoas vão suando e liberando vapor-d'água pelo processo da respiração, e a pressão parcial exercida pelos vapores vai aumentando gradativamente até atingir o limite de saturação do ar atmosférico naquelas condições de temperatura. No instante em que isso acontece, o excesso de vapor que vai sendo liberado precipita nos vidros do carro, embaçando-os. Isso nada mais é do que uma forma de chuva, só que localizada.

A própria chuva é o exemplo típico de quando se atinge a pressão máxima de vapor. Quando o ar atmosférico fica saturado de vapor-d'água em determinadas condições, todo o excedente precipita, formando o corpo de chão, que são rios, lagos, oceanos etc.

As chuvas de verão constituem ainda um caso mais interessante, pois, como foi discutido no capítulo 6, desta mesma frente, significam a precipitação de uma solução atmosférica supersaturada de vapor-d'água.

Ainda pelo conceito de pressão máxima de vapor, podemos entender melhor o conceito de umidade relativa do ar. Esta vale 100% quando está chovendo ou na iminência de chuva e coincide com o fato de a pressão parcial de vapor-d'água atingir seu maior valor permitido. Portanto:

$$UR = \frac{PV}{PMV} \cdot 100\%$$

em que:

- UR é a umidade relativa do ar;
- PV é a pressão de vapor-d'água;
- PMV é a pressão máxima de vapor-d'água.

De posse desses conhecimentos, devemos prosseguir com a seguinte pergunta: quais os fatores que influem no valor da pressão máxima de vapor?

Como a pressão máxima de vapor depende da velocidade de evaporação v_1 , fica fácil perceber que a natureza do líquido influi nessa grandeza, já que as forças intermoleculares são determinantes nesses casos.

Além disso, a temperatura ambiente também influi, analogamente à influência na solubilidade de sólidos em líquidos, expressa pelo coeficiente de solubilidade.

A grande vantagem é que já conhecemos como se dá a variação da pressão máxima de vapor com a temperatura. Se no momento em que se atinge a pressão máxima de vapor também se estabelece um equilíbrio químico entre a fase líquida e a fase de vapor, nada mais coerente que recorrer ao diagrama de equilíbrio das fases para substâncias puras.

Veja:

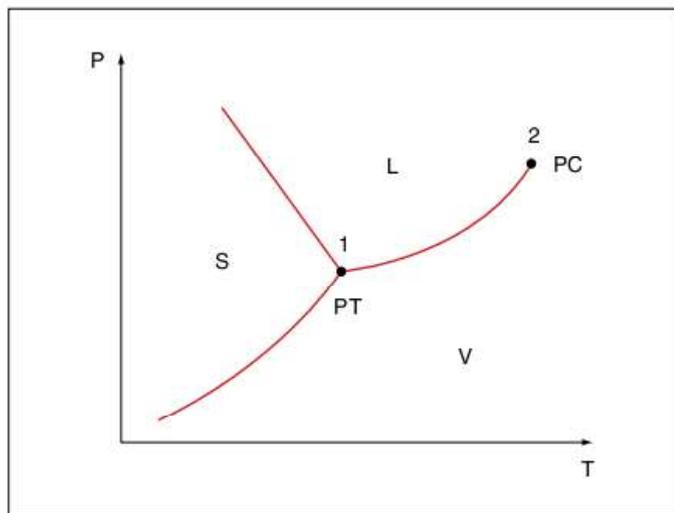


Fig. 4 Diagrama de equilíbrio de fases para a água pura.

Para relembrar esse diagrama, releia o capítulo 1 desta mesma frente.

O equilíbrio entre a fase líquida e a fase de vapor está representado pela curva contida entre os pontos triplo e crítico, representados aqui por 1 e 2, respectivamente. O trecho que nos interessa está representado a seguir.

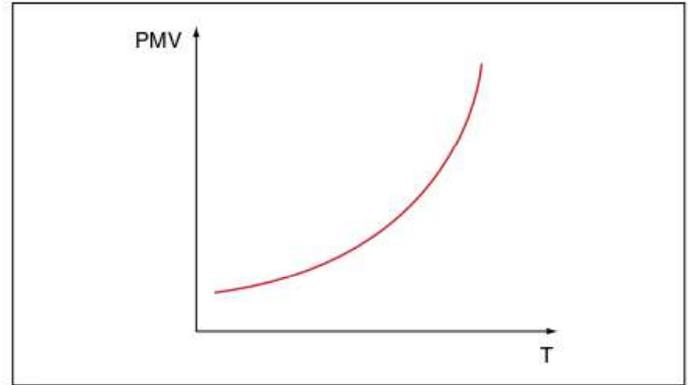


Fig. 5 Relação de dependência entre a pressão máxima de vapor de um líquido puro com a temperatura.

Como se vê, à medida que se aumenta a temperatura do líquido, a quantidade de vapor também aumenta, o que significa que o processo de evaporação é maximizado pelo incremento de temperatura. Quando aquecemos um líquido, haverá um instante em que a pressão máxima de vapor atingirá o valor da pressão atmosférica local. Nesse caso, a evaporação torna-se intensa, com formação de bolhas gasosas: é a ebulição.

Na ebulição, $P_{atm} = PMV$

Então, é possível extrair desses gráficos a temperatura de ebulição dos líquidos. Basta traçar uma reta horizontal que passe pelo valor da pressão atmosférica. A temperatura que se refere à interseção dessa reta com a curva é a temperatura de ebulição desse líquido.

Veja:

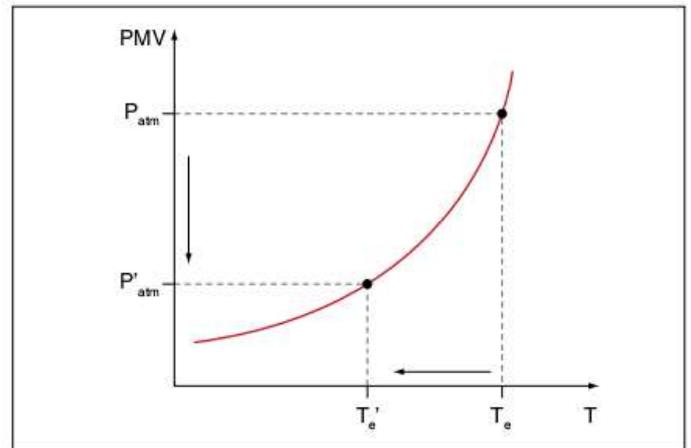


Fig. 6 Determinação da temperatura de ebulição de um líquido puro a partir da pressão atmosférica local.

Note que, se a pressão atmosférica diminui, fica mais fácil para o líquido entrar em ebulição, pois a temperatura vai ficando cada vez menor. É por isso que, à medida que a altitude em relação ao nível do mar vai aumentando, a temperatura de ebulição de um líquido vai diminuindo.

Agora, para encerrarmos este subitem, estabeleceremos uma série de importantes comparações. Começaremos analisando cuidadosamente as curvas a seguir.

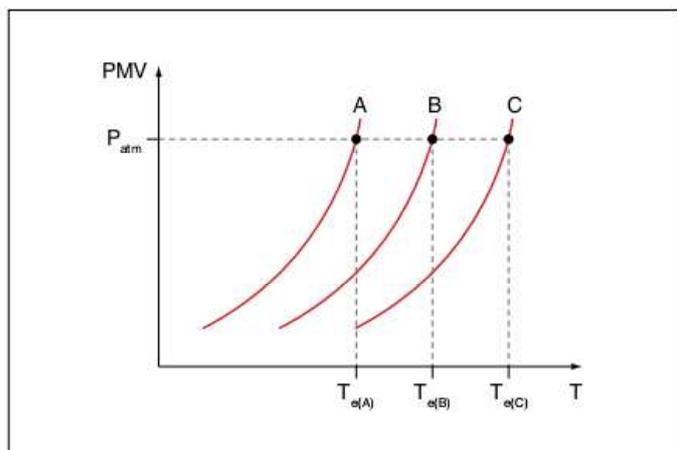


Fig. 7 Curvas de pressão máxima de vapor de três líquidos diferentes, em função da temperatura.

Pelo gráfico, percebe-se que, tomando-se a mesma temperatura para as três substâncias, a substância A é aquela que possui a maior pressão máxima de vapor. Portanto, é também aquela que tem maior facilidade de evaporar e a que entra em ebulição com a menor temperatura. O extremo oposto de tudo vale para a substância C. Com isso, dizemos que A é mais volátil que B, que por sua vez é mais volátil que C, já que a volatilidade de um líquido é a medida da facilidade com que passa para o estado de vapor.

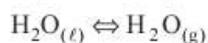
Depois desse estudo inicial, vamos ao estudo das quatro propriedades coligativas.

Tonometria

Tonometria é o estudo da propriedade coligativa relacionada ao abaixamento relativo da pressão máxima de vapor de um líquido pela adição de um soluto não volátil.

Apesar de a definição parecer complexa, não será muito difícil compreendê-la após a leitura atenta do que iremos explicar.

Se adicionarmos uma quantidade de sacarose a um sistema líquido-vapor em equilíbrio, como água, por exemplo, a evaporação do solvente já não ocorrerá com a mesma velocidade v_1 . Isso se dá porque a adição desse soluto irá desequilibrar o sistema. Sendo o equilíbrio representado pela equação:



a adição de sacarose ao primeiro membro dessa equação fará com que a concentração de água líquida diminua ligeiramente. Com isso, pelo Princípio de Le Chatelier, o sistema em desequilíbrio se deslocará para a esquerda, para que se estabeleça uma nova situação estável. Deve parecer óbvio então que a quantidade de vapor sofrerá uma pequena redução, diminuindo-se, portanto, o valor da pressão máxima de vapor desse líquido, a **qualquer temperatura**. Em termos práticos, é difícil não intuir que a adição de um soluto não volátil dificulta a evaporação de um líquido. Assim, podemos comparar graficamente a pressão máxima de vapor da água pura e de soluções aquosas de açúcar comum com diferentes concentrações por meio das curvas a seguir.

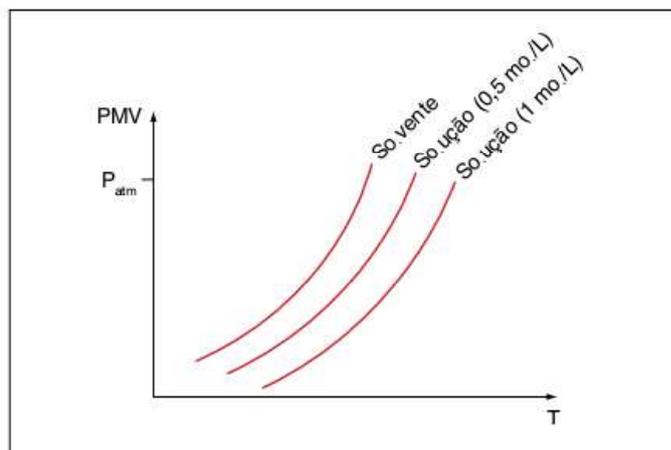


Fig. 8 Curvas de pressão máxima de vapor de um solvente puro e de suas soluções, obtidas pela adição de um soluto não volátil.

Primeiramente, note que as curvas estão de acordo com as explicações dadas anteriormente, em que, para cada temperatura, a pressão máxima de vapor do solvente é sempre maior que a da sua solução por adição de soluto fixo. Ainda, quanto maior a quantidade de partículas desse soluto na solução, mais intenso é o efeito coligativo. É por isso que a solução de concentração 1 mol/L tem menor pressão máxima de vapor que a solução 0,5 mol/L, a qualquer temperatura.

Um caso interessante, e que vale a pena ser analisado, é o que vem esquematizado a seguir.

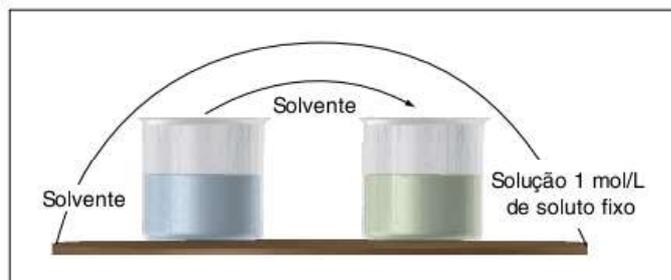


Fig. 9 Solvente e respectiva solução de soluto não volátil imersos em ar atmosférico isolado do ambiente.

Nessa interessantíssima experiência, basta aguardar por algumas horas para que o solvente do copo à esquerda transfira-se para o copo à direita através do ar. Isto ocorre porque o solvente lança àquela atmosfera isolada uma quantidade de vapores maior do que a máxima permitida pela solução ao lado. Com isso, a velocidade v_2 de condensação de vapores na solução é maior que a velocidade v_1 de evaporação. Assim, há uma evaporação sempre efetiva para o solvente e uma condensação sempre efetiva para a solução. Como o ar confinado transporta somente o solvente, o mesmo se comporta como uma membrana semipermeável.

Mas a pergunta adequada a esta altura é: qual é a relação entre a pressão máxima de vapor de um solvente e da sua respectiva solução?

A resposta está em estudos realizados por um cientista chamado Raoult. Em sua lei, afirma-se que o **abaixamento relativo da pressão máxima de vapor de um líquido é aproximadamente igual à fração molar do soluto**.

Por meio do gráfico a seguir, vamos ao esclarecimento da lei.

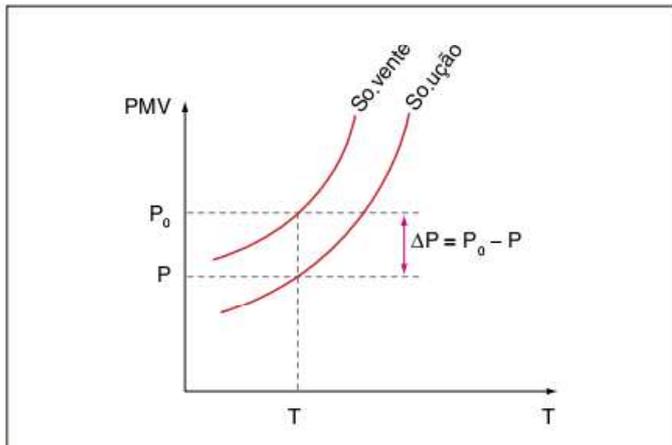


Fig. 10 Análise quantitativa do abaixamento da pressão máxima de vapor.

Nesse gráfico, temos:

P_0 : pressão máxima de vapor do solvente

P : pressão máxima de vapor da solução

$\Delta P = P_0 - P$: abaixamento absoluto da pressão máxima de vapor

$\frac{\Delta P}{P_0} = \frac{P_0 - P}{P_0}$: abaixamento relativo da pressão máxima de

vapor

ATENÇÃO!

Em Física, é muito comum que os valores de Δ refiram-se a diferenças entre situações final e inicial, nessa ordem. Portanto, é possível a existência de Δ 's negativos. No nosso caso, particularmente, é preciso que o Δ seja sempre positivo, o que, às vezes, pode inverter as parcelas. Por isso, a conta correta a ser feita é tomar a diferença entre maior e menor, respectivamente.

Pelo enunciado da Lei de Raoult, temos:

$$\frac{\Delta P}{P_0} \equiv X_1, \text{ em que } X_1 = \frac{n_1}{n}$$

Quando a solução é bem-diluída, $n \equiv n_2$. Com isso:

$$X_1 \equiv \frac{n_1}{n_2} \Rightarrow X_1 \equiv \frac{m_1 \cdot M_2}{m_2 \cdot M_1}$$

Multiplicando-se por 1.000 o numerador e o denominador e fazendo o arranjo adequado dos termos, temos:

$$X_1 \equiv \frac{M_2}{1.000} \cdot \frac{1.000 \cdot m_1}{M_1 \cdot m_2} \Rightarrow X_1 \equiv K_T \cdot W$$

em que K_T é a constante tonoscópica e W é a molalidade da solução.

Como se pode perceber, a constante tonoscópica depende exclusivamente da natureza do solvente e independe do tipo de partícula dissolvida. Isso ocorrerá com as outras constantes nas propriedades coligativas a seguir. Portanto, pelas equações anteriores, podemos concluir que o abaixamento relativo da pressão máxima de vapor de um líquido também pode ser equacionado da seguinte maneira:

$$\frac{\Delta P}{P_0} \equiv K_T \cdot W$$

Agora, vamos analisar os exemplos a seguir.

Exercícios resolvidos

1 Considere uma solução aquosa de glicose, com 342 g de água e 180 g de glicose. Na temperatura ambiente, a pressão máxima de vapor da água pura é de 20 mmHg. Considerando a temperatura constante, responda:

- qual o valor do abaixamento relativo da pressão máxima de vapor?
 - qual o valor do abaixamento absoluto da pressão máxima de vapor?
 - qual o valor da pressão máxima de vapor da solução?
- Dados: C = 12; H = 1; O = 16.

Resolução:

Apesar de as perguntas parecerem semelhantes, cada uma apresenta uma resposta diferente. Vejamos.

- a) Poderemos utilizar as duas equações vistas anteriormente para resolver esta questão.

$$\frac{\Delta P}{P_0} \equiv X_1, \text{ em que } m_1 = 180 \text{ g e } m_2 = 342 \text{ g.}$$

Como $M_1 = 180 \text{ g/mol}$ e $M_2 = 18 \text{ g/mol}$, temos:

$$n_1 = \frac{m_1}{M_1} \Rightarrow n_1 = \frac{180 \text{ g}}{180 \text{ g/mol}} \Rightarrow n_1 = 1 \text{ mol}$$

$$n_2 = \frac{m_2}{M_2} \Rightarrow n_2 = \frac{342 \text{ g}}{18 \text{ g/mol}} \Rightarrow n_2 = 19 \text{ mol}$$

$$X_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2} \Rightarrow X_1 = \frac{1}{1 + 19} \Rightarrow X_1 = 0,05$$

$$\text{Portanto, } \frac{\Delta P}{P_0} \equiv 0,05.$$

De outra maneira, teremos:

$$\frac{\Delta P}{P_0} \equiv K_T \cdot W \Rightarrow \frac{\Delta P}{P_0} \equiv \frac{18}{1.000} \cdot \frac{1.000 \cdot 180}{180 \cdot 342} \Rightarrow \frac{\Delta P}{P_0} \equiv 0,0526.$$

Comparando-se os resultados encontrados por diferentes métodos, notamos que a porcentagem de erro é muito baixa, o que o habilita a utilizar aquilo que lhe for mais conveniente. Porém, aqui vai a sugestão para que você use preferencialmente o segundo.

- Como $P_0 = 20 \text{ mmHg}$,
 $\Delta P = 20 \cdot 0,0526 \Rightarrow \Delta P = 1,053 \text{ mmHg}$
- Como $\Delta P = P_0 - P$ temos:
 $1,053 = 20 - P \Rightarrow P = 18,947 \text{ mmHg}$

2 Uma solução aquosa 2 molal de sacarose apresenta sua pressão máxima de vapor igual a 20,5 mmHg, nas condições locais. Qual a pressão máxima de vapor da água pura?

Resolução:

$$\frac{\Delta P}{P_0} \equiv K_T \cdot W \Rightarrow \frac{\Delta P}{P_0} \equiv \frac{18}{1.000} \cdot 2 \Rightarrow \frac{\Delta P}{P_0} \equiv 0,036$$

Como $P = 20,5 \text{ mmHg}$,

$$\frac{P_0 - P}{P_0} \equiv 0,036 \Rightarrow \frac{P_0 - 20,5}{P_0} \equiv 0,036 \Rightarrow P_0 = 21,266 \text{ mmHg}$$

Ebuliometria

Ebuliometria é o estudo da propriedade coligativa relacionada ao aumento da temperatura de ebulição de um líquido pela adição de um soluto não volátil.

De fato, quando se adiciona um soluto não volátil a um dado solvente líquido, a sua temperatura de ebulição aumenta. Isso pode ser explicado pelo conhecimento adquirido no item anterior. Se a pressão máxima de vapor diminui com a adição desse soluto, então a sua volatilidade também diminui, o que acarreta um aumento na temperatura de ebulição. Veja pelas curvas de pressão máxima de vapor.

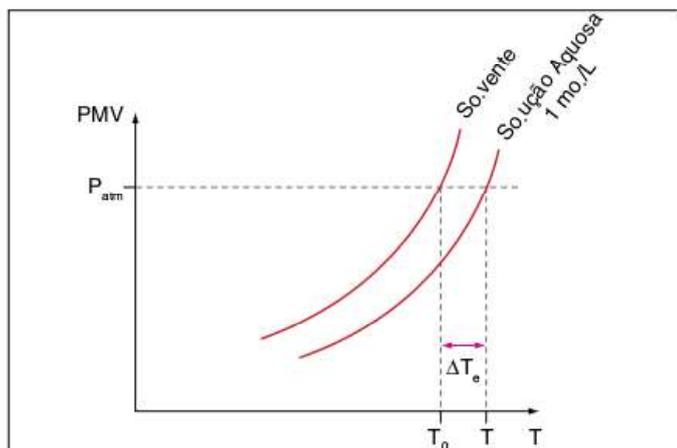


Fig. 11 Temperaturas de ebulição de um solvente puro e sua respectiva solução 1 mol/L.

Nesse gráfico, temos:

T_0 : temperatura de ebulição do solvente puro

T : temperatura de ebulição da respectiva solução

ΔT_e : aumento da temperatura de ebulição, em que

$\Delta T_e = T - T_0$, já que a diferença é sempre entre o maior e o menor valor das grandezas.

Surge novamente a pergunta: quanto vale ΔT_e ?

A resposta é dada novamente pelo cientista Raoult, por meio de uma nova relação numérica dada pela equação:

$$\Delta T_e = K_e \cdot W$$

em que K_e é a constante ebulioscópica que, similarmente à constante tonoscópica, só depende do solvente e que independe da partícula dissolvida.

Há uma expressão para K_e dada por $K_e = \frac{RT^2}{1.000 \cdot L_v}$, em que R é a constante universal dos gases, T é a temperatura de ebulição do solvente puro dada em kelvin e L_v é o calor latente de vaporização do solvente. A dedução desta relação foge completamente aos objetivos dessa obra. A relação só foi mencionada para que você perceba que a constante só depende realmente da natureza do solvente, e não do soluto.

É preciso salientar que, à medida que o solvente passa para o estado de vapor por ebulição, a concentração da solução remanescente vai aumentando. Ou seja, com o acréscimo contínuo no valor de W , o efeito coligativo vai se tornando cada vez mais intenso e, portanto, a temperatura de ebulição aumenta gradativamente ao longo do aquecimento. É por esse motivo que não existe uma temperatura de ebulição para misturas, mas uma faixa de ebulição, como visto no capítulo 1 desta mesma frente. Portanto, o mais correto é mencionarmos T como temperatura de início de ebulição.

Vamos analisar o exemplo a seguir.

Exercício resolvido

3 Qual a temperatura de início de ebulição de uma solução aquosa 1,5 molal de sacarose?
Dado: K_e da água = 0,52 °C/molal.

Resolução:

Pela Lei de Raoult, temos $\Delta T_e = K_e \cdot W$. Substituindo os dados, ficamos com $\Delta T_e = 0,52 \cdot 1,5 \Rightarrow T - 100 = 0,78 \Rightarrow T = 100,78 \text{ °C}$. Como se pode perceber, os efeitos coligativos não são grandes, principalmente o ebulioscópico. É por isso que não existem aplicações cotidianas importantes que se baseiem nele.

Criometria

Criometria é a propriedade coligativa que estuda o abaixamento da temperatura de congelamento de um líquido pela adição de soluto.

Esse efeito coligativo já requer um estudo mais detalhado, em razão de sua maior complexidade.

Quando comparamos anteriormente os diagramas de equilíbrio de fases entre os solventes e suas soluções, mostramos somente as curvas de equilíbrio entre o líquido e o vapor. Agora, faz-se necessária a construção do diagrama completo.

Como a curva de vapor de uma solução está sempre abaixo da curva de vapor de seu solvente puro, é lógico imaginar que o ponto triplo da solução se encontre a uma pressão e temperatura menores do que os valores de pressão e temperatura do ponto triplo do solvente. Já que a curva de equilíbrio entre as fases sólida e líquida parte do ponto triplo, fica fácil visualizar que esta curva para a solução encontra-se à esquerda da mesma curva do solvente. Verifique isso no gráfico a seguir.

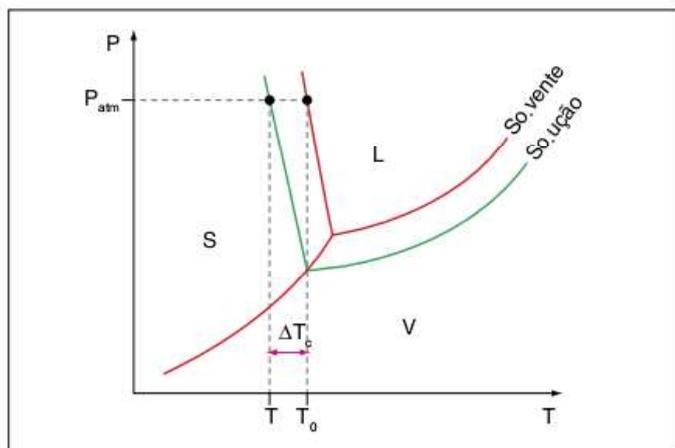


Fig. 12 Diagrama de equilíbrio de fases para um solvente puro e sua respectiva solução.

Pelo diagrama, é fácil notar que a adição de um soluto diminui a temperatura de congelamento de um líquido.

Nesse gráfico, temos:

T_0 : temperatura de congelamento do solvente puro

T : temperatura de congelamento da solução

ΔT_c : abaixamento da temperatura de congelamento, em que $\Delta T_c = T_0 - T$, já que a diferença deve ser positiva, como nos casos anteriores.

Mas como podemos calcular o valor de ΔT_c ?

Raoult responde novamente, por meio de uma nova lei que pode ser equacionada da seguinte forma:

$$\Delta T_c = K_c \cdot W,$$

em que K_c é a constante crioscópica, a qual, como as anteriores, só depende da natureza do solvente e independe da natureza do soluto.

Há também uma relação para a constante crioscópica dada

por $K_c = \frac{RT^2}{1.000 \cdot L_f}$, em que L_f é o calor latente de fusão do

solvente e T é a temperatura de congelamento do solvente puro.

Aqui, também vale lembrar que o mais correto é referir-se a T como temperatura de início de congelamento, já que esta varia à medida que a fusão prossegue. Isso ocorre porque, enquanto a solução for de concentração baixa (diluída), **ocorre o congelamento só do solvente**. Dessa forma, o líquido remanescente vai ficando cada vez mais concentrado e, portanto, o efeito criométrico cada vez mais intenso. À medida que o congelamento do solvente prossegue, a temperatura de congelamento decai continuamente. A Lei de Raoult calcula a temperatura de início de congelamento, mas você deve ter a consciência de que esta diminui ainda mais ao longo do resfriamento. É por isso que não podemos falar em temperatura de congelamento para uma mistura, e sim em faixa de congelamento, como visto no capítulo 1 desta mesma frente.

Ainda, o congelamento exclusivo do solvente é condicionado ao fato de a solução ser bem diluída. No entanto, como W vai aumentando, existirá um momento em que o congelamento passará a ser misto, ou seja, de soluto e solvente. Quando se atinge esse estágio, os efeitos observados já não são mais coligativos e, portanto, não obedecem à Lei de Raoult. Só para

ilustrar com um exemplo cotidiano, quando a água do mar congela, forma *icebergs* desprovidos de sal, ou com uma concentração mínima desse soluto.

Antes de analisarmos um exemplo numérico, vejamos algumas aplicações práticas da criometria.

- I. Em países de clima frio, como Canadá e Noruega, pode ocorrer o congelamento da água de refrigeração dos motores dos carros. Como a água expande quando congela, em razão de seu comportamento anômalo, ela pode danificar seriamente a carcaça, inutilizando a estrutura. Para evitar esse tipo de transtorno, que pode ocorrer sempre que a temperatura ambiente estiver abaixo de zero, adiciona-se à água um líquido chamado etilenoglicol, que abaixa a temperatura de congelamento da água até aproximadamente -35°C , impedindo que ela congele. O etilenoglicol é chamado popularmente nesses lugares de líquido anticongelante. Mas você deve estar se perguntando por que um soluto volátil é utilizado para esse fim, se as propriedades coligativas são válidas apenas para solutos não voláteis. O problema é que substâncias voláteis fundem-se a temperaturas muito baixas. Portanto, a adição de qualquer tipo de soluto, seja ele volátil ou não, abaixa a temperatura de congelamento do líquido, ou seja, o efeito coligativo crioscópico não apresenta restrições para o tipo de soluto utilizado.
- II. Ainda nesses países frios, a neve nas ruas e calçadas pode ser extremamente perigosa por ser muito escorregadia. Várias pessoas podem cair com facilidade, e a derrapagem dos carros é um acontecimento comum, mesmo a baixas velocidades. Para evitar acúmulo de neve ou gelo, é adicionada uma mistura de sal e areia nesses locais. O sal tem por objetivo descongelar a água, enquanto a areia serve para aumentar a aderência dos pneus dos carros, evitando acidentes. Vamos ao exemplo numérico.

Exercício resolvido

- 4 Qual a temperatura de início de congelamento de um líquido de refrigeração de motor de automóvel composto de água e etilenoglicol na proporção em massa de 1:1? Dados: H = 1; O = 16; C = 12; K_c da água = $1,86^\circ\text{C/molal}$.

Resolução:

Pelos dados do problema, $m_1 = m_2$

Como a fórmula do etilenoglicol é $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$, sua massa molar é de 62 g/mol. Pela Lei de Raoult, temos:

$$\Delta T_c = K_c \cdot W \Rightarrow 0 - T = 1,86 \cdot \frac{1.000 \cdot m_1}{62 \cdot m_2} \Rightarrow T = -30^\circ\text{C}$$

Osmometria

Osmometria é a propriedade coligativa que estuda o aumento da pressão osmótica de um líquido pela adição de soluto.

Para entendermos melhor esse efeito coligativo, construiremos o conceito de pressão osmótica.

Antes, porém, é importante analisarmos os tipos de membrana existentes:

- membrana impermeável, que não permite a passagem, através dela, nem de soluto nem de solvente;
- membrana permeável, que permite a passagem, através dela, de soluto e de solvente;
- membrana semipermeável, que permite a passagem, através dela, de solvente, mas impede a passagem de soluto. Como exemplos de membranas semipermeáveis, podemos citar as membranas plasmáticas das células e o papel-celofane.

De posse do conhecimento dos tipos de membrana, podemos analisar alguns fenômenos importantes. Consideremos um recipiente dividido por uma membrana impermeável. Em um dos compartimentos, colocaremos água pura, enquanto no outro colocaremos uma solução aquosa de sacarose, como mostrado na figura a seguir.

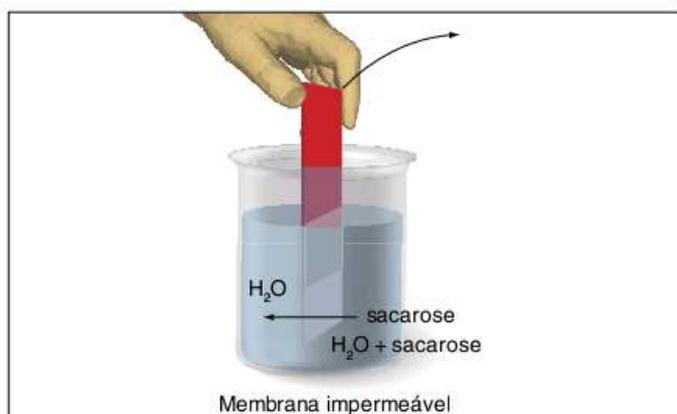


Fig. 13 Recipiente em que está ocorrendo o fenômeno da difusão.

Inicialmente, a membrana impede qualquer movimentação de substâncias entre os compartimentos, mas, depois que ela é retirada, a sacarose espalha-se uniformemente, ao longo dos compartimentos, de forma natural e espontânea. Isso vai ao encontro do princípio de aumento da entropia, em que a desorganização de um sistema é um fenômeno espontâneo. Para saber mais sobre entropia, leia o capítulo 3, na frente 3 do livro 1.

Esse espalhamento espontâneo e uniforme do soluto através do solvente é chamado de difusão.

Todavia, se substituirmos a membrana impermeável por outra semipermeável, sem a retirarmos, a passagem de soluto para que ocorra o fenômeno da difusão torna-se impossível. Porém, a natureza sempre buscará obedecer aos seus princípios, como o espalhamento do soluto. Como não haverá locomoção da sacarose, a água atravessará a membrana semipermeável (essa locomoção é permitida) para diluir (espalhar) a sacarose. O meio mais concentrado passa a ser chamado de hipertônico, enquanto o menos concentrado, de hipotônico. O nível de líquido no compartimento de água irá diminuir, enquanto no compartimento da solução aquosa de sacarose irá aumentar. Chamamos **osmose** este fenômeno espontâneo. Portanto:

Osmose é a passagem de solvente, através de uma membrana semipermeável, do meio hipotônico para o meio hipertônico.

Visualize o fenômeno da osmose na figura a seguir.

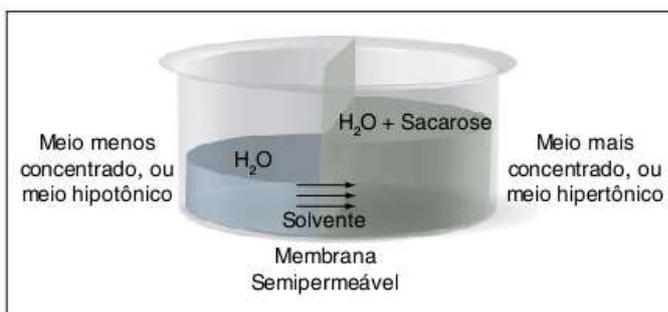


Fig. 14 Esquema mostrando o fenômeno da osmose.

É possível que se exerça uma pressão externa ao meio hipertônico de forma que se impeça o fenômeno da osmose. A essa pressão damos o nome de pressão osmótica.

Pressão osmótica (π) é aquela que deve ser aplicada ao meio hipertônico de um sistema de forma que se impeça o fenômeno da osmose.

Qual o valor da pressão osmótica de uma solução?

As experiências e medições mostram que o valor da pressão osmótica (π) é o mesmo valor de pressão calculado para gases pela equação de Clapeyron. Portanto:

$$PV = nRT \Rightarrow \pi = \frac{n}{V} \cdot RT \Rightarrow \pi = \mathfrak{M}RT$$

O fenômeno da osmose explica vários fatos interessantes do cotidiano. Veja alguns deles a seguir.

- Como a membrana plasmática das células é semipermeável, pode ocorrer osmose tanto em células animais como em células vegetais. Se essas células forem mergulhadas em água pura, esta constituirá o meio hipotônico, enquanto o citoplasma da célula, o meio hipertônico. Com isso, devido ao fluxo de solvente do meio hipotônico para o meio hipertônico, as células incham. No caso de células animais, como hemácias, por exemplo, pode ocorrer o rompimento da membrana plasmática, o qual é chamado de lise. Nas células vegetais, esse rompimento não é possível em virtude da presença da parede celular, que é uma estrutura rígida.
- O soro fisiológico dos hospitais, que é aplicado aos pacientes, deve ter a mesma pressão osmótica do sangue. Com isso, evita-se o fenômeno da osmose, pois não haverá meios hipotônico e hipertônico. Qualquer desequilíbrio osmótico entre soro fisiológico e sangue pode ter consequências drásticas.
- As drogas injetáveis não têm a mesma concentração do sangue, o que causa um desequilíbrio osmótico. Além de todos os malefícios do uso de entorpecentes, há também as consequências mencionadas anteriormente.
- Banhos de banheira são, geralmente, danosos à pele. Porém, com a adição de sais de banho, chega-se mais próximo ao equilíbrio osmótico entre a pele e a água da banheira.
- Peixes de água doce não podem viver em água salgada, nem os de água salgada podem viver em água doce, por causa do desequilíbrio osmótico. Os de água doce, se colocados em água salgada, morreriam por desidratação, devido à perda excessiva de água. Já os de água salgada, se colocados em água doce, absorveriam água em excesso, e morreriam.

Agora, vamos calcular a pressão osmótica no exemplo a seguir.

Exercício resolvido

5 Adicionam-se 90 g de glicose a um copo de béquer em água suficiente para 50 mL de solução. Qual o valor da pressão osmótica dessa solução?
 Dados: C = 12; H = 1; O = 16; T_{AMB} = 27 °C.

Resolução:

Primeiramente, calculamos a molaridade da solução.

$$\mathfrak{M} = \frac{m_1}{M_1 \cdot V_{(L)}} \Rightarrow \mathfrak{M} = \frac{90}{180 \cdot 0,05} \Rightarrow \mathfrak{M} = 10 \text{ mol/L}$$

Pela equação da pressão osmótica, temos:

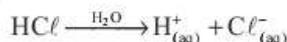
$$\pi = \mathfrak{M}RT \Rightarrow \pi = 10 \cdot 0,082 \cdot 300 \Rightarrow \pi = 246 \text{ atm.}$$

Fator de Van't Hoff

Como vimos no primeiro item deste capítulo, uma propriedade é chamada de coligativa quando depende exclusivamente do número de partículas de soluto dissolvidas em um dado solvente. Isso significa que a natureza dessas partículas não interfere nas propriedades. Porém, analisamos também que, quando o soluto é iônico, pode sofrer dissociação e multiplicar o número de partículas, multiplicando, portanto, a intensidade do efeito coligativo. No caso dos ácidos, ocorre o processo de ionização, que também multiplica o número de partículas dissolvidas. Apesar de os ácidos serem compostos covalentes, a adição deles à água também multiplica os efeitos coligativos.

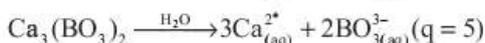
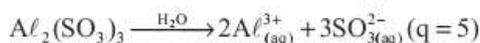
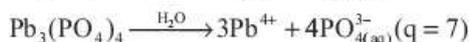
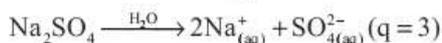
Portanto, para solutos iônicos, quando se encontram em solução, ou soluções aquosas de ácidos, a Lei de Raoult precisa ser corrigida. Esse fator que corrige a Lei de Raoult nesses casos chamamos fator de Van't Hoff, que pode ser deduzido como mostrado a seguir.

- Consideremos a adição de HCl em água, como equacionada abaixo:



Como podemos perceber, de cada partícula de HCl são geradas duas outras. O número de partículas geradas por um soluto, quando adicionadas ao solvente, será representado pela letra q. Para esse caso, q = 2.

De forma mais direta, pode-se calcular outros q's:



Todavia, foi considerado em todos os casos anteriores que a dissociação (ou ionização) seria total, ou seja, α = 100% ou α = 1. Mas, na realidade, as dissociações (ou ionizações) podem não ser totais. Nesses casos, precisamos montar tabelas similares às aquelas usadas no cálculo do K_c em equilíbrios químicos.

Para saber mais sobre essas tabelas, leia o capítulo 5 da frente 3, no livro 2.

Vejam os primeiro exemplo:

$\text{Na}_2\text{SO}_4 \xrightarrow{\alpha=60\%} 2\text{Na}_{(\text{aq})}^+ + \text{SO}_{4(\text{aq})}^{2-}$		
Início:		
Reação:		
Final:		

Partindo-se sempre de 1 partícula reagente e sabendo que não existem produtos no início (t = 0), a tabela pode começar a ser preenchida.

$\text{Na}_2\text{SO}_4 \xrightarrow{\alpha=60\%} 2\text{Na}_{(\text{aq})}^+ + \text{SO}_{4(\text{aq})}^{2-}$		
Início:	1	0 0
Reação:		
Final:		

Na linha da reação, sabemos que α é a quantidade de reagente que irá ser consumida, devendo ser subtraída no cálculo da linha final. Ainda na linha da reação, as quantidades dos produtos devem ser calculadas a partir das proporções entre os coeficientes estequiométricos e da quantidade consumida de reagente.

Veja:

$\text{Na}_2\text{SO}_4 \xrightarrow{\alpha=60\%} 2\text{Na}_{(\text{aq})}^+ + \text{SO}_{4(\text{aq})}^{2-}$		
Início:	1	0 0
Reação:	-0,6	+1,2 +0,6
Final:		

Para o cálculo das quantidades finais das partículas, devemos subtrair o reagente consumido e somar os produtos formados.

Com isso:

$\text{Na}_2\text{SO}_4 \xrightarrow{\alpha=60\%} 2\text{Na}_{(\text{aq})}^+ + \text{SO}_{4(\text{aq})}^{2-}$		
Início:	1	0 0
Reação:	-0,6	+1,2 +0,6
Final:	0,4	1,2 0,6

Portanto, de 1 partícula Na₂SO₄ obtemos um total de 2,2 partículas. Com isso, o efeito coligativo é 2,2 vezes maior do que para uma mesma quantidade de um soluto molecular, e o efeito deve ser corrigido, multiplicando-o por 2,2. Esse número é o fator de Van't Hoff (i).

De uma maneira mais direta, podemos analisar mais casos

$\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_4 \xrightarrow{\alpha=70\%} 3\text{Pb}_{(\text{aq})}^{4+} + 4\text{PO}_{4(\text{aq})}^{3-}$		
Início:	1	0 0
Reação:	-0,7	+2,1 +2,8
Final:	0,3	2,1 2,8

Nesse caso, $i = 5,2$

	$Al_2(SO_4)_3 \xrightarrow{\alpha=80\%} 2Al^{3+}_{(aq)} + 3SO_4^{2-}_{(aq)}$		
Início:	1	0	0
Reação:	-0,8	+1,6	+2,4
Final:	0,2	1,6	2,4

$i = 4,2$

	$Ca_3(BO_3)_2 \xrightarrow{\alpha=90\%} 3Ca^{2+}_{(aq)} + 2BO_3^{3-}_{(aq)}$		
Início:	1	0	0
Reação:	-0,9	+2,7	+1,8
Final:	0,1	2,7	1,8

$i = 4,6$

Também podemos deduzir uma fórmula que calcula o fator i para o caso geral.

Vamos a ela:

	$C_xA_y \xrightarrow{\alpha} xC^{y+}_{(aq)} + yA^{x-}_{(aq)}$		
Início:	1	0	0
Reação:	$-\alpha$	$+\alpha x$	$+\alpha y$
Final:	$1 - \alpha$	αx	αy

Porém $x + y = q$. Portanto: $i = 1 + \alpha(q - 1)$.

Para facilitar o cálculo do fator de correção, você pode usar a relação deduzida de forma direta, o que poupará tempo em relação à construção da tabela. Como o fator i corrige o efeito coligativo, teremos:

$$\frac{\Delta P}{P_0} \cong X_1 \cdot i \text{ ou } \frac{\Delta P}{P_0} \cong K_T \cdot W \cdot i \text{ (tonometria)}$$

$$\Delta T_e = K_e \cdot W \cdot i \text{ (ebuliometria)}$$

$$\Delta T_c = K_c \cdot W \cdot i \text{ (criometria)}$$

$$\pi = \mathcal{M} \cdot R \cdot T \cdot i \text{ (osmometria)}$$

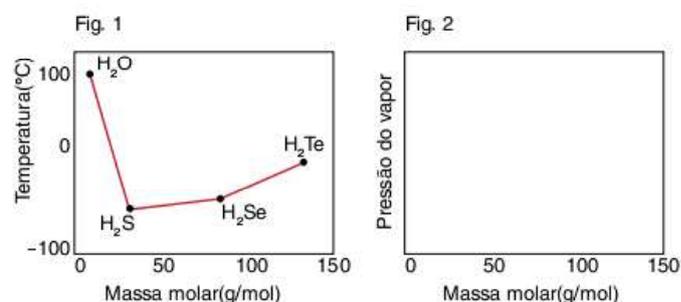
Quando o soluto é molecular, $i = 1$.

Revisando

1 Unesp O soro glicosado é uma solução aquosa contendo 5% em massa de glicose ($C_6H_{12}O_6$) e isotônica em relação ao sangue, apresentando densidade aproximadamente igual a $1 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$.

- Sabendo que um paciente precisa receber 80 g de glicose por dia, que volume desse soro deve ser ministrado diariamente a este paciente?
- O que aconteceria com as células do sangue do paciente caso a solução injetada fosse hipotônica? Justifique sua resposta, utilizando as propriedades coligativas das soluções.

2 UFC O gráfico a seguir (fig. 1) apresenta os pontos de ebulição em função da massa molar para as moléculas do tipo H_2X , onde X é um elemento do grupo 16 da tabela periódica.



- Defina, em função da pressão de vapor, a temperatura de ebulição.
- Desenhe um gráfico, apresentando o perfil da pressão de vapor em função da massa molar para esses hidretos.

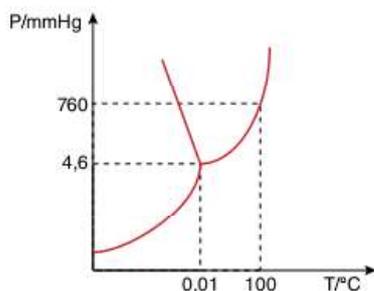
3 UFRJ Água potável pode ser obtida pelo bombeamento de água do mar contra uma membrana semipermeável que permite somente a passagem de parte da água, de acordo com o diagrama a seguir.

Por esse processo, obtém-se uma corrente de água pura e outra de rejeito, concentrada em sal.



Disponha as correntes aquosas 1, 2 e 3, em ordem crescente de temperaturas de congelamento, à pressão atmosférica. Justifique sua resposta.

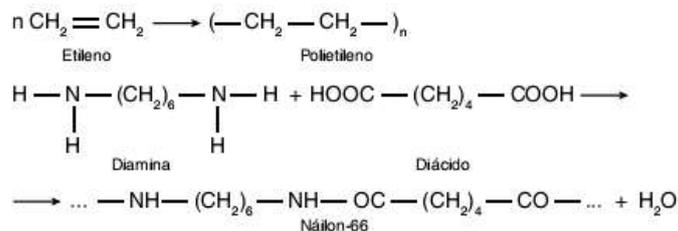
4 UFG O diagrama de fases da água é representado a seguir.



As diferentes condições ambientais de temperatura e pressão de duas cidades, A e B, influenciam nas propriedades físicas da água. Essas cidades estão situadas ao nível do mar e a 2.400 m de altitude, respectivamente. Sabe-se também que, a cada aumento de 12 m na altitude, há uma mudança média de 1 mmHg na pressão atmosférica. Sendo a temperatura em A de $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ e em B de $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$, responda:

- Em qual das duas cidades é mais fácil liquefazer a água por compressão? Justifique.
- Quais são as mudanças esperadas nos pontos de fusão e ebulição da água na cidade B com relação a A.

5 Unifesp Os polímeros fazem parte do nosso cotidiano e suas propriedades, como temperatura de fusão, massa molar, densidade, reatividade química, entre outras, devem ser consideradas na fabricação e aplicação de seus produtos. São apresentadas as equações das reações de obtenção dos polímeros polietileno e náilon-66.



- Quanto ao tipo de reação de polimerização, como são classificados os polímeros polietileno e náilon-66?
- A medida experimental da massa molar de um polímero pode ser feita por osmometria, técnica que envolve a determinação da pressão osmótica (π) de uma solução com uma massa conhecida de soluto. Determine a massa molar de uma amostra de 3,20 g de polietileno (PE) dissolvida num solvente adequado, que em 100 mL de solução apresenta pressão osmótica de $1,64 \cdot 10^{-2}$ atm a $27\text{ }^{\circ}\text{C}$.
Dados: $\pi = iRTM$, onde i (fator de $n = \text{Van't Hoff}$) = 1;
 $R = 0,082$ atm.L.K⁻¹.mol⁻¹; T = temperatura Kelvin;
M = concentração em mol.L⁻¹.

6 Unesp O nível de glicose no sangue de um indivíduo sadio varia entre 0,06 e 0,11% em massa. Em indivíduos diabéticos, a passagem da glicose para o interior da célula, através de sua membrana, é dificultada, e o nível de glicose em seu exterior aumenta, podendo atingir valores acima de 0,16%. Uma das consequências desta disfunção é o aumento do volume de urina excretada pelo paciente. Identifique o fenômeno físico-químico associado a esse fato e explique por que ocorre o aumento do volume de urina.

7 Uerj O Mar Morto apresenta uma concentração salina de $280 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, enquanto nos demais mares e oceanos essa concentração é de $35 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$.

Considere as três amostras a seguir, admitindo que as soluções salinas apresentadas contenham os mesmos constituintes:

- amostra A: água pura;
- amostra B: solução salina de concentração idêntica à do Mar Morto;
- amostra C: solução salina de concentração idêntica à dos demais mares e oceanos.

Indique a amostra que apresenta a maior temperatura de ebulição, justificando sua resposta. Em seguida, calcule o volume da amostra B a ser adicionado a 7 L da amostra A para formar uma nova solução salina que apresente a mesma concentração da amostra C.

8 Unesp A adição de substâncias à água afeta suas propriedades coligativas. Compare as temperaturas de fusão e ebulição de duas soluções aquosas contendo, respectivamente, 1 mol/L de NaCl e 1 mol/L de glicose, nas mesmas condições de pressão.

9 ITA Foram realizadas duas experiências com dois ovos de galinha. Inicialmente, ambos foram imersos em vinagre até a dissolução total da casca, que pode ser considerada constituída prioritariamente por carbonato de cálcio. Os ovos envoltos apenas em suas membranas foram cuidadosamente retirados do vinagre e deixados secar por um breve período. A seguir, um ovo foi imerso em água pura e, o outro, numa solução saturada de sacarose, sendo ambos assim mantidos até se observar variação volumétrica de cada ovo.

- a) Escreva a equação química balanceada que descreve a reação de dissolução da casca de ovo.
- b) O volume dos ovos imersos nos líquidos deve aumentar ou diminuir? Explique sucintamente por que estas variações volumétricas ocorrem.

Exercícios propostos

Propriedades coligativas I

1 UFMG Em Belo Horizonte, quando a água está em ebulição em um recipiente aberto, pode-se afirmar que:

- (a) a energia cinética média das moléculas da água líquida permanece inalterada.
- (b) a massa de água líquida permanece inalterada.
- (c) a pressão de vapor da água líquida é menor do que a pressão atmosférica.
- (d) a temperatura do sistema permanece em $100 \text{ }^\circ\text{C}$.
- (e) o vapor produzido é formado pelos gases hidrogênio e oxigênio.

2 Fuvest Em um mesmo local, a pressão de vapor de todas as substâncias puras líquidas:

- (a) tem o mesmo valor à mesma temperatura.
- (b) tem o mesmo valor nos respectivos pontos de ebulição.
- (c) tem o mesmo valor nos respectivos pontos de congelamento.

- (d) aumenta com o aumento do volume do líquido presente, à temperatura constante.
- (e) diminui com o aumento do volume de líquido presente, à temperatura constante.

3 FEI Foram realizadas medidas de pressão de vapor em experiências com o tubo de Torricelli utilizando os líquidos puros: água, álcool, éter e acetona, todos à mesma temperatura de $20 \text{ }^\circ\text{C}$ e ao nível do mar. Os resultados foram os seguintes:

	Água	Álcool	Éter	Acetona
Pressão de vapor (mmHg)	17,5	43,9	184,8	442,2

Considerando os mesmos líquidos, a $20 \text{ }^\circ\text{C}$, os que entrariam em ebulição na referida temperatura num ambiente onde a pressão fosse reduzida a 150 mmHg seriam:

>> Dica da questão 1: Água pura em ebulição mantém temperatura constante.

- (a) nenhum dos líquidos.
- (b) apenas a acetona.
- (c) apenas o éter e a acetona.
- (d) apenas a água.
- (e) apenas a água e o álcool.

4 FEI Aquecendo água destilada numa panela aberta e num local onde a pressão ambiente é 0,92 atm, a temperatura de ebulição da água:

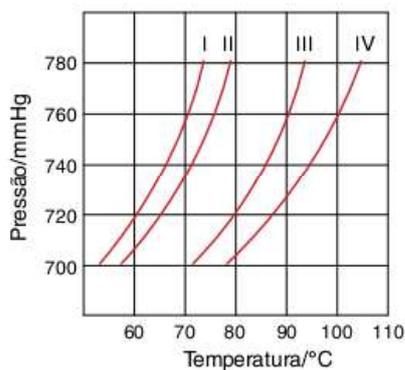
- (a) será inferior a 100 °C.
- (b) depende da rapidez do aquecimento.
- (c) será igual a 100 °C.
- (d) é alcançada quando a pressão máxima de vapor saturante for 1 atm.
- (e) será superior a 100 °C.

5 Fatec Na panela de pressão, os alimentos cozinham em menos tempo, porque a pressão exercida sobre a água torna-se maior que a pressão atmosférica.

Em consequência desse fato, podemos afirmar que o tempo de cozimento do alimento é menor porque:

- (a) a água passa a “ferver” acima de 100 °C.
- (b) a água passa a “ferver” abaixo de 100 °C.
- (c) a água passa a “ferver” a 100 °C.
- (d) não há mudança na temperatura de ebulição da água.
- (e) sob pressão maior, a temperatura de ebulição da água deve ser menor.

6 Vunesp No gráfico a seguir, as curvas I, II, III e IV correspondem à variação da pressão de vapor em função da temperatura de dois líquidos puros e das respectivas soluções de mesma concentração de um mesmo sal nesses dois líquidos. O ponto de ebulição de um dos líquidos é 90 °C.

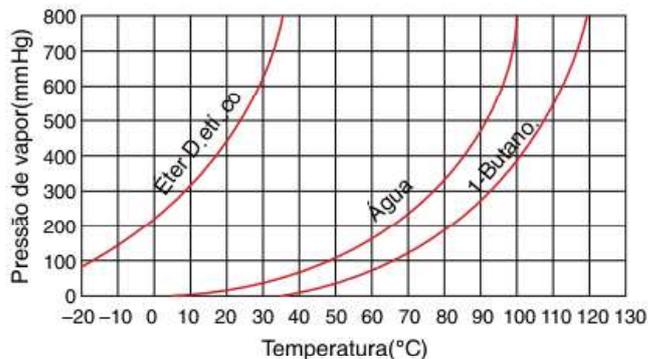


Utilizando os números das curvas respectivas:

- a) indicar quais curvas correspondem aos líquidos puros. Indicar entre os dois qual é o líquido mais volátil e justificar.
- b) indicar quais curvas correspondem às soluções. Justificar.

7 Fuvest Responda.

- a) No topo do monte Everest, a água entra em ebulição a 76 °C. Consultando o gráfico, qual deve ser o ponto de ebulição do éter dietílico no mesmo local? Justifique.
- b) Através dos dados do gráfico pode-se afirmar que, sob uma mesma pressão, o ponto de ebulição do 1-butanol é maior do que o do éter dietílico. Explique esse comportamento com base na estrutura desses compostos.



8 Fatec Se a água contida em um béquer está fervendo, e o termômetro acusa a temperatura de 97 °C, pode-se afirmar que:

- (a) a temperatura de ebulição independe da pressão ambiente.
- (b) existe algum soluto dissolvido na água, o que abaixa a temperatura de ebulição.
- (c) nessa temperatura a pressão de vapor de água é menor do que a pressão ambiente.
- (d) nessa temperatura estão sendo rompidas ligações intramoleculares.
- (e) nessa temperatura a pressão de vapor de água é igual à pressão ambiente.

9 FEI Em um cilindro de aço de capacidade máxima de 4 litros, previamente evacuado, munido de um êmbolo móvel, coloca-se 1 litro de água pura. Uma vez atingido o equilíbrio, a uma dada temperatura, a pressão de vapor de água é registrada no manômetro instalado no cilindro.

Relativamente às proposições:

- 1) a pressão de vapor da água pura não depende da quantidade de vapor entre a superfície líquida e as paredes do êmbolo móvel;
- 2) a pressão de vapor da água pura não depende da quantidade de líquido presente no cilindro;
- 3) o aumento da temperatura acarreta um aumento na pressão de vapor da água pura;
- 4) ao substituirmos a água por igual quantidade de éter puro no cilindro, mantendo a mesma temperatura, a pressão de vapor do éter puro registrada no manômetro resulta a mesma da água pura.

>> Dica da questão 5: A diminuição da pressão ambiente acarreta a diminuição da temperatura de ebulição de qualquer líquido. Dica da questão 6: O solvente e sua respectiva solução têm curvas de pressão de vapor muito próximas. Além disso, curvas à esquerda se referem a líquidos mais voláteis. Dica da questão 9: A pressão máxima de vapor só depende da natureza das partículas dissolvidas e da temperatura.

São verdadeiras:

- (a) apenas a 3.
- (b) apenas a 3 e 4.
- (c) apenas a 1, 2 e 4.
- (d) apenas a 1, 3 e 4.
- (e) apenas a 1, 2 e 3.

10 ITA Qual das opções a seguir contém a sequência correta de ordenação da pressão de vapor saturante das substâncias seguintes na temperatura de 25 °C: CO₂; Br₂; Hg?

- (a) $p_{\text{CO}_2} > p_{\text{Br}_2} > p_{\text{Hg}}$
- (b) $p_{\text{CO}_2} \approx p_{\text{Br}_2} > p_{\text{Hg}}$
- (c) $p_{\text{CO}_2} \approx p_{\text{Br}_2} \approx p_{\text{Hg}}$
- (d) $p_{\text{Br}_2} > p_{\text{CO}_2} > p_{\text{Hg}}$
- (e) $p_{\text{Br}_2} > p_{\text{CO}_2} \approx p_{\text{Hg}}$

11 ITA Considere que sejam feitas as seguintes afirmações em relação à pressão de vapor saturante de líquidos e/ou sólidos.

- I. As pressões de vapor da água líquida e do gelo têm o mesmo valor a -10 °C.
- II. Tanto a pressão de vapor de líquidos como a de sólidos aumentam com o aumento da temperatura.
- III. A pressão de vapor de um líquido depende das forças de interação intermoleculares.
- IV. No ponto triplo da água pura, a pressão de vapor do gelo tem o mesmo valor que a pressão de vapor da água líquida.
- V. A pressão de um vapor em equilíbrio com o respectivo líquido independe da extensão das fases gasosa e líquida.

Qual das opções a seguir se refere a todas as afirmações corretas?

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

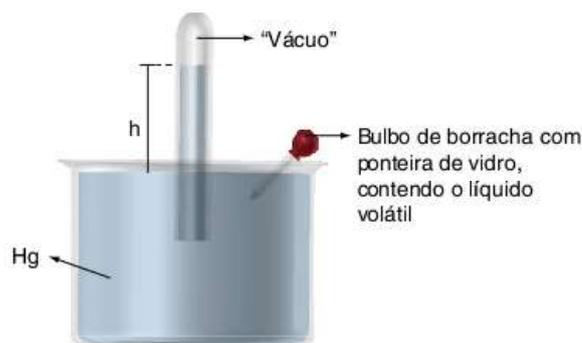
12 ITA Considere as afirmações abaixo, todas relativas à pressão de 1 atm.

- I. A temperatura de fusão do ácido benzoico puro é 122 °C, enquanto a da água pura é 0 °C.
- II. A temperatura de ebulição de uma solução aquosa 1,00 mol L⁻¹ de sulfato de cobre é maior do que a de uma solução aquosa 0,10 mol L⁻¹ deste mesmo sal.
- III. A temperatura de ebulição de uma solução aquosa saturada em cloreto de sódio é maior do que a da água pura.
- IV. A temperatura de ebulição do etanol puro é 78,4 °C, enquanto a de uma solução alcoólica 10% (m/m) em água é 78,2 °C.

Das diferenças apresentadas em cada uma das afirmações acima, está(ão) relacionada(s) com propriedades coligativas:

- (a) apenas I e III.
- (b) apenas I.
- (c) apenas II e III.
- (d) apenas II e IV.
- (e) apenas III e IV.

13 UEL Um líquido volátil é introduzido, por um conta-gotas, num espaço onde há "vácuo", conforme esquema a seguir.



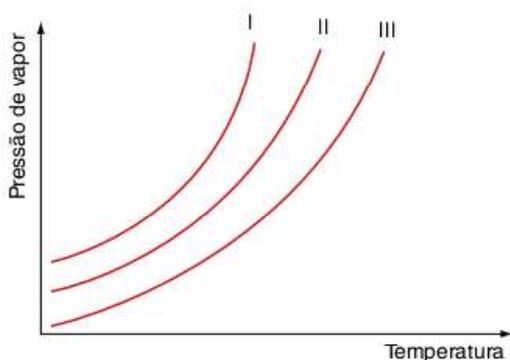
Dado: $h =$ pressão ambiente.

Com isso a altura da coluna de mercúrio (Hg) muda de h para h_1 , sendo que $h_1 < h$.

Com esse experimento, obtém-se para o líquido volátil o valor de sua:

- (a) pressão de vapor.
- (b) massa molar.
- (c) densidade.
- (d) temperatura de ebulição.
- (e) tensão superficial.

14 UFSCar As curvas de pressão de vapor, em função da temperatura, para um solvente puro, uma solução concentrada e uma solução diluída são apresentadas na figura a seguir.

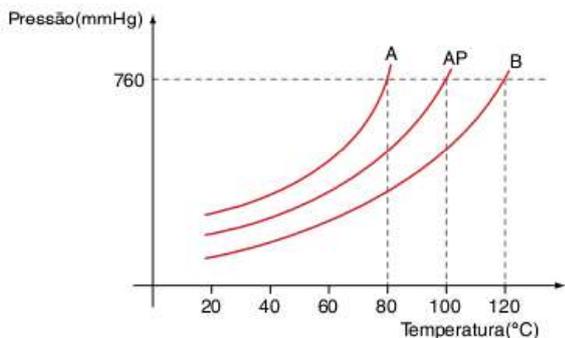


Considerando que as soluções foram preparadas com o mesmo soluto não volátil, pode-se afirmar que as curvas do solvente puro, da solução concentrada e da solução diluída são, respectivamente:

- (a) I, II e III.
- (b) I, III e II.
- (c) II, III e I.
- (d) II, I e III.
- (e) III, II e I.

>> Dica da questão 10: Mercúrio liga-se através de nuvem eletrônica (ligação metálica). CO₂ e Br₂ têm forças intermoleculares de mesma intensidade, mas $R_{\text{Br}_2} > R_{\text{CO}_2}$. Dica da questão 11: Antes de começar a resolver a questão, desenhe o diagrama de equilíbrio de fases, prolongando, com linha pontilhada, a curva de equilíbrio entre líquido e vapor, para análise de situações instáveis. Dica da questão 13: $P_{\text{Hg}} = \rho gh$.

15 UFRGS Considere o gráfico a seguir que representa as variações das pressões máximas de vapor da água pura (AP) e duas amostras líquidas A e B, em função da temperatura.



Pode-se concluir que, em temperaturas iguais:

- (a) a amostra A constitui-se de um líquido menos volátil que a água pura.
- (b) a amostra B pode ser constituída de uma solução aquosa de cloreto de sódio.
- (c) a amostra B constitui-se de um líquido que evapora mais rapidamente que a água pura.
- (d) a amostra A pode ser constituída de solução aquosa de sacarose.
- (e) as amostras A e B constituem-se de soluções aquosas preparadas com solutos diferentes.

Propriedades coligativas II

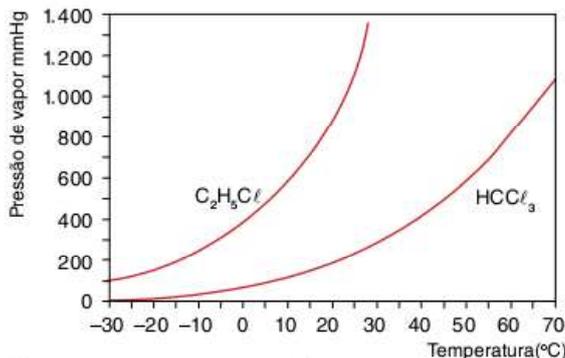
16 Vunesp Em dois frascos idênticos, I e II, foram colocados volumes iguais de água e de solução concentrada de cloreto de sódio, respectivamente. Os dois frascos foram colocados sob uma campânula de vidro hermeticamente fechada, como mostra a figura a seguir.



Após algum tempo, observou-se que o frasco I estava totalmente vazio e que no frasco II o volume havia dobrado, contendo, portanto, uma solução diluída de cloreto de sódio.

- a) Explique por que ocorreu esse fenômeno.
- b) Explique o que acontece com o ponto de congelamento das soluções inicial e final de cloreto de sódio. Justifique sua resposta.

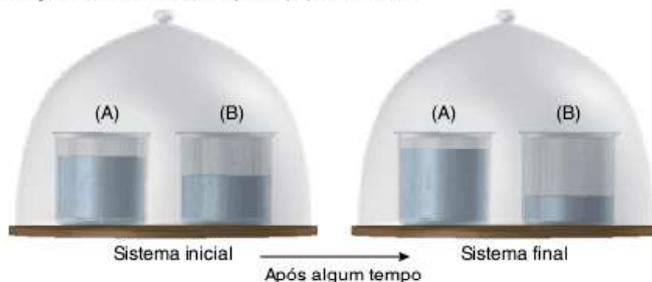
17 Vunesp A variação das pressões de vapor de $HCCl_3$ e C_2H_5Cl com a temperatura é mostrada no gráfico.



Considere a pressão de 1 atmosfera:

- a) a que temperatura cada substância entrará em ebulição?
- b) qual é o efeito da adição de um soluto não volátil sobre a pressão de vapor das soluções?

18 UEL A figura a seguir mostra dois conjuntos com dois béqueres (A) e (B) com soluções aquosas de mesmo soluto não volátil, porém de concentrações diferentes. Os béqueres estão colocados em um recipiente fechado. Após algum tempo, o sistema atinge o equilíbrio (sistema final) e observa-se que o nível da solução contida no béquer (A) aumentou e o nível da solução contida no béquer (B) diminuiu.



Com base na figura, considere as afirmativas a seguir.

- I. No início, a pressão de vapor da água no béquer (B) é maior que a pressão de vapor da água no béquer (A).
- II. Inicialmente, a solução no béquer (B) está mais diluída que a solução no béquer (A).
- III. A água é transferida, como vapor, da solução mais concentrada para a solução mais diluída.
- IV. A pressão de vapor da água nos béqueres (A) e (B) é menor que a pressão de vapor da água pura.

Estão corretas apenas as afirmativas:

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

19 Vunesp Quando um ovo é colocado em um béquer com vinagre (solução diluída de ácido acético), ocorre uma reação com o carbonato de cálcio da casca. Após algum tempo, a casca é dissolvida, mas a membrana interna ao redor do ovo se mantém intacta.

Se o ovo, sem a casca, for imerso em água, ele incha. Se for mergulhado numa solução aquosa de cloreto de sódio (salmoura), ele murcha.

>> Dica da questão 16: Este é um fenômeno de osmose em que a membrana semipermeável é o ar que envolve I e II. Dica da questão 19: A membrana interna do ovo é semipermeável.

Explique, utilizando equações químicas balanceadas e propriedades de soluções, conforme for necessário, por que:

- a casca do ovo se dissolve no vinagre;
- o ovo sem casca incha, quando mergulhado em água, e murcha, quando mergulhado em salmoura.

20 IME A pressão osmótica de uma solução de poli-isobutileno sintético em benzeno foi determinada a 25 °C. Uma amostra contendo 0,20 g de soluto por 100 cm³ de solução subiu até uma altura de 2,4 mm quando foi atingido o equilíbrio osmótico. A massa específica da solução no equilíbrio é 0,88 g/cm³. Determine a massa molecular do poli-isobutileno.



21 Faap “Mesmo em dias sem sol, o banho de mar provoca sede.” Seguem-se as afirmações.

- A concentração salina da água do mar é mais alta do que as soluções corporais. Em consequência, a imersão prolongada no mar provoca saída de água do corpo para a solução mais concentrada – a água do mar. A sede é um recurso natural do organismo para repor a água perdida por esse meio.
- A concentração salina da água do mar é mais baixa do que as soluções corporais. Em consequência, a imersão prolongada no mar provoca a absorção de energia dos raios solares que ficaram retidos durante os dias de sol, provocando assim, a sede.
- Em dias sem sol, a imersão prolongada no mar provoca o fenômeno conhecido como crioscopia, muito usado na indústria de sorvetes, onde se emprega a salmoura, uma solução saturada de sal marinho.

Destas afirmações:

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

22 FEI A temperatura de solidificação de uma solução que contém dissolvido 0,5 mol de um composto molecular em 1.500 g de benzeno é:

Dados: temperatura de solidificação do benzeno: 5,5 °C; constante crioscópica do benzeno: 5,1 °C molal⁻¹.

- 0 °C
- 1,7 °C
- 1,7 °C
- 3,8 °C
- 7,2 °C

23 FEI Uma determinada solução molecular experimenta uma variação de 0,41 atm em sua pressão osmótica ao ter sua temperatura elevada de 10 °C.

A molaridade dessa solução é:

- 0,02
- 0,2
- 0,1
- 0,5
- 2

24 FGV Em países onde os invernos são rigorosos, coloca-se sobre o leito de ruas, consideradas prioritárias ao trânsito, uma mistura de sal (NaCl), cloreto de cálcio (CaCl₂) e areia, para diminuir os riscos de derrapagens dos veículos, durante os períodos de nevadas. Cada um desses produtos tem uma função definida, que associadas são muito eficientes. Indique a afirmação correta.

- O sal abaixa o ponto de congelamento da água, o cloreto de cálcio quando se dissolve absorve calor, e a areia aumenta a aderência dos pneus ao solo.
- O sal eleva o ponto de congelamento da água, o cloreto de cálcio quando se dissolve absorve calor, e a areia aumenta a aderência dos pneus ao solo.
- O sal abaixa o ponto de congelamento da água, o cloreto de cálcio quando se dissolve libera calor, e a areia aumenta a aderência dos pneus ao solo.
- O sal abaixa o ponto de congelamento da água, o cloreto de cálcio dissolve-se através de uma reação endotérmica, e a areia aumenta a aderência dos pneus ao solo.
- O sal eleva o ponto de congelamento da água, o cloreto de cálcio dissolve-se através de uma reação endotérmica, e a areia aumenta a aderência dos pneus ao solo.

25 ITA Em uma amostra de água do mar dissolve-se um pouco de sacarose. Em relação à consequência desse acréscimo de sacarose, são feitas as seguintes afirmações.

- A pressão de vapor da água diminui.
- A pressão osmótica da solução aumenta.
- A condutividade elétrica da solução permanece praticamente a mesma.
- A temperatura precisará descer mais para que possa começar a solidificação.
- O grau de dissociação dos sais presentes na água do mar permanecerá praticamente o mesmo.

Das afirmações, estão corretas:

- apenas I, II e III.
- apenas II, III e IV.
- apenas III, IV e V.
- apenas II, III, IV e V.
- todas.

26 Mackenzie 12,0 g de uma substância X, dissolvida em 500 g de água, sob pressão normal, entra em ebulição a 100,12 °C. A massa molecular de X é:

Dado: Constante ebulioscópica da água = 0,52 °C mol⁻¹ kg.

- 52
- 104
- 41,6
- 12,47
- 24

>> Dica da questão 20: A pressão exercida pela coluna do desnível é pressão osmótica. Portanto, $P_{\text{liq}} = p \Rightarrow \rho gh = \pi RT$. Dica para a questão 23: $\Delta\pi = \pi RT$, sendo $\Delta T_{\text{(K)}} = \Delta T_{\text{(C)}}$.

27 Puccamp Eventualmente, a solução 0,30 M de glicose é utilizada em injeção intravenosa, pois tem pressão osmótica próxima à do sangue. Qual a pressão osmótica, em atmosferas, da referida solução a 37 °C?
 (a) 1,00 (b) 1,50 (c) 1,76 (d) 7,63 (e) 9,83

28 Puccamp Considere o texto adiante.
 “Se as células vermelhas do sangue forem removidas para um béquer contendo água destilada, há passagem da água para ... (I)... das células.
 Se as células forem colocadas numa solução salina concentrada, há migração da água para ... (II)... das células com o ... (III)... das mesmas.
 As soluções projetadas para injeções endovenosas devem ter ... (IV)... próximas às das soluções contidas nas células.”
 Para completá-lo corretamente, I, II, III e IV devem ser substituídos, respectivamente, por:

- (a) dentro – fora – enrugamento – pressões osmóticas
- (b) fora – dentro – inchaço – condutividades térmicas
- (c) dentro – fora – enrugamento – colorações
- (d) fora – fora – enrugamento – temperaturas de ebulição
- (e) dentro – dentro – inchaço – densidades

Propriedades coligativas em soluções iônicas

29 FHO O sangue humano tem pressão osmótica 7,8 atm a 37 °C. A massa aproximada de cloreto de sódio que deve ser dissolvida em água, suficiente para preparar 4 litros de solução isotônica, a ser usada nessa temperatura é:
 (a) 9 g (b) 18 g (c) 27 g (d) 36 g (e) 45 g

30 UFU-MG Um sistema formado por mais de uma substância foi testado, verificando-se que:
 – entra em ebulição a 102 °C;
 – não conduz corrente elétrica;
 – apresenta densidade de 1,112 g/L;
 – não separa seus componentes por decantação.
 Com base nas características citadas, entre as alternativas a seguir, a que está mais adequada para representar tal sistema é:
 (a) álcool e gasolina. (d) água e iodeto de potássio.
 (b) acetona e cloreto de sódio. (e) água e sacarose.
 (c) água e álcool.

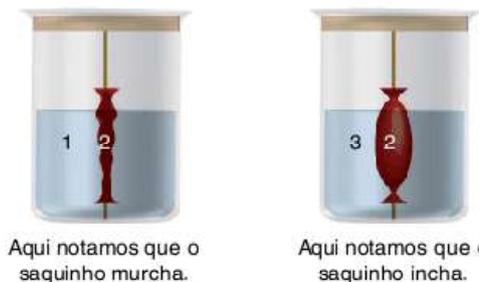


Mantendo-se a temperatura constante, após algum tempo verificamos:

- (a) um aumento do volume de I e diminuição do volume de II.
- (b) um aumento de volume de II e diminuição do volume de I.
- (c) que os volumes de I e II permanecem inalterados.
- (d) que os volumes de I e II diminuem à metade.
- (e) que a solução aquosa de sacarose II tem sua concentração aumentada.

32 UEL Uma solução aquosa de glicose apresenta concentração 0,50 molal. Calcular a elevação do ponto de ebulição da água, em graus Celsius.
 Dados: Constante ebulioscópica molal da água = 0,52 °C/molal.
 (a) 5,2 (c) 0,52 (e) 0,13
 (b) 2,6 (d) 0,26

33 ITA Temos três soluções de açúcar em água (1, 2 e 3). As soluções 1 e 3 são postas em copos distintos. Com a solução 2 enchemos dois saquinhos de celofane em forma de envoltório de salsicha. Os saquinhos são suspensos por um fio, nos dois copos, conforme o esquema. Os saquinhos não “vazam”, todavia seu conteúdo muda de volume conforme assinalado no desenho.



Em face das observações, foram feitas as seguintes afirmações:
 I. a pressão de vapor da água nas soluções cresce na sequência 1, 2 e 3.
 II. a temperatura de início de solidificação no resfriamento decresce na sequência 1, 2 e 3.
 III. a temperatura de início de ebulição no aquecimento cresce na sequência 1, 2 e 3.

Está(ão) correta(s) a(s) afirmativa(s):
 (a) apenas I. (d) nenhuma.
 (b) apenas II. (e) todas.
 (c) apenas III.

34 Unifesp No final de junho de 2006, na capital paulista, um acidente na avenida marginal ao rio Pinheiros causou um vazamento de gás, deixando a população preocupada. O forte odor do gás foi perceptível em vários bairros próximos ao local. Tratava-se da substância química butilmercaptana, que é um líquido inflamável e mais volátil que a água, utilizado para conferir odor ao gás liquefeito de petróleo (GLP). A substância tem como sinônimos químicos butanotiol e álcool tiobutílico.

>> Dica da questão 29: Cloreto de sódio é soluto iônico. $\text{Na}^+\text{Cl}^-_{(s)} \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} \text{Na}^+_{(aq)} + \text{Cl}^-_{(aq)}$ Dica da questão 33: No fenômeno da osmose, o meio hipotônico (com menor efeito coligativo) murcha.

Sobre a butilmercaptana, são feitas as seguintes afirmações:

- Apresenta massa molar igual a 90,2 g/mol.
- Apresenta maior pressão de vapor do que a água, nas mesmas condições.
- É menos densa que o ar, nas mesmas condições.

São corretas as afirmações contidas em:

- (a) I, II e III. (d) II e III, apenas.
 (b) I e II, apenas. (e) I, apenas.
 (c) I e III, apenas.

35 Ufes Uma solução de 5,00 g de ácido acético em 100 g de benzeno congela a 3,37 °C. Uma solução de 5,00 g de ácido acético em 100 g de água congela a -1,49 °C.

- Encontre a massa molar de ácido acético a partir do experimento em água.
- Encontre a massa molar do ácido acético a partir do experimento em benzeno e, sabendo que a fórmula molecular do ácido acético é $C_2H_4O_2$, explique o resultado encontrado nesse experimento.

Dados:

Solvente	K_{pc} (°C kg mol ⁻¹)	t_c (°C)
Benzeno	-5,12	5,5
Água	-1,86	0,0

Onde K_{pc} é a constante do ponto de congelamento (crioscópica) e t_c é a temperatura de congelamento.

36 Unicamp As informações contidas a seguir foram extraídas de rótulos de bebidas chamadas “energéticas”, muito comuns atualmente, e devem ser consideradas para a resolução da questão.

Dados: Cada 500 mL contém:

Valor energético = 140 kcal; carboidratos (sacarose) = 35 g; sais minerais = 0,015 mol*; proteínas = 0 g; lipídeos = 0 g.

* (valor calculado a partir do rótulo)

A pressão osmótica (π) de uma solução aquosa de íons e/ou de moléculas pode ser calculada por $\pi = MRT$. Esta equação é semelhante àquela dos gases ideais.

M é a concentração, em mol/L, de partículas (íons e moléculas) presentes na solução. O processo de osmose que ocorre nas células dos seres vivos, inclusive nas do ser humano, deve-se, principalmente, à existência da pressão osmótica. Uma solução aquosa 0,15 mol/L de NaCl é chamada de isotônica em relação às soluções contidas nas células do homem, isto é, apresenta o mesmo valor de pressão osmótica que as células do corpo humano. Com base nestas informações e admitindo $R = 8,3 \text{ kPa} \cdot \text{litro/molK}$:

- calcule a pressão osmótica em uma célula do corpo humano onde a temperatura é 37 °C.
- a bebida do rótulo é isotônica em relação às células do corpo humano? Justifique. Considere que os sais adicionados são constituídos apenas por cátions e ânions monovalentes.

37 ITA Considerando que a pressão osmótica da sacarose ($C_{12}H_{22}O_{11}$) a 25 °C é igual a 15 atm:

- Calcule a massa de sacarose necessária para preparar 1,0 L de sua solução aquosa à temperatura ambiente.
- Calcule a temperatura do ponto de congelamento de uma solução contendo 5,0 g de glicose ($C_6H_{12}O_6$) em 25 g de água. Sabe-se que a constante do ponto de congelamento da água é igual a 1,86 °C kg mol⁻¹.
- Determine a fração molar de hidróxido de sódio em uma solução aquosa contendo 50% em massa desta espécie.

38 ITA Prepara-se, a 25 °C, uma solução por meio da mistura de 25 mL de n-pentano e 45 mL de n-hexano.

Dados: Massa específica do n-pentano = 0,63 g/mL; massa específica do n-hexano = 0,66 g/mL; pressão de vapor do n-pentano = 511 torr; pressão de vapor do n-hexano = 150 torr. Determine os seguintes valores, mostrando os cálculos efetuados.

- Fração molar do n-pentano na solução.
- Pressão de vapor da solução.
- Fração molar do n-pentano no vapor em equilíbrio com a solução.

39 Vunesp Considerar duas soluções, de ácido clorídrico e outra de ácido acético (ácido etanoico), ambas 10⁻² M. Pergunta-se:

- qual das duas soluções apresenta menor temperatura de congelamento? Justificar.
- calcular o pH da solução de ácido clorídrico. A solução de ácido acético tem pH menor ou maior? Por quê?

40 Vunesp Considere as pressões osmóticas, medidas nas mesmas condições, de quatro soluções que contêm 0,10 mol de cada soluto dissolvido em um litro de água:

p_1 – pressão osmótica da solução de NaCl

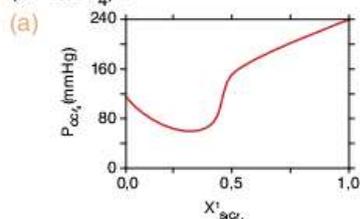
p_2 – pressão osmótica da solução de $MgCl_2$

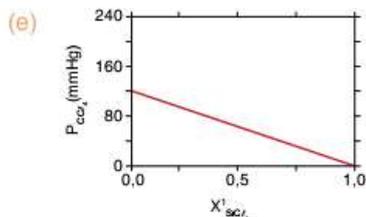
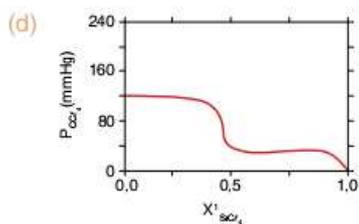
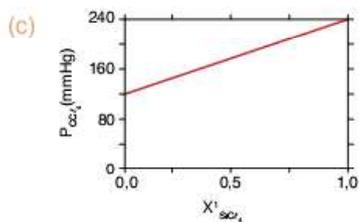
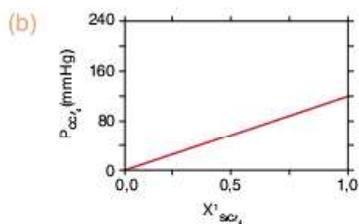
p_3 – pressão osmótica da solução de glicose

p_4 – pressão osmótica da solução de sacarose

Estabeleça uma ordem crescente ou decrescente das pressões osmóticas das quatro soluções. Justifique a ordem proposta.

41 ITA Considere soluções de $SiCl_4/CCl_4$ de frações molares variáveis, todas a 25° C. Sabendo que a pressão de vapor do CCl_4 a 25° C é igual a 114,9 mmHg, assinale a opção que mostra o gráfico que melhor representa a pressão de vapor de CCl_4 (P_{cc}) em função da fração molar de $SiCl_4$ no líquido (X^1_{sic}).





42 Fatec Dentre as soluções aquosas, relacionadas a seguir, todas 0,1 molal

- I. glicose II. cloreto de sódio
 III. nitrato de potássio IV. ácido acético

apresentam a mesma temperatura de ebulição:

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

43 FEI Considere três frascos contendo cada um deles respectivamente água pura, solução aquosa 1 molal de NaCl (100% dissociado) e solução aquosa 1 molal de glicose, à pressão de atm e 25 °C. Assinale a alternativa falsa relativamente aos efeitos coligativos relacionados.

- (a) O abaixamento relativo da pressão de vapor do solvente na solução de NaCl é maior do que o observado na solução de glicose.
 (b) A temperatura de início de ebulição da solução que contém NaCl é maior do que a observada na solução de glicose.
 (c) A temperatura de início de congelamento da solução que contém NaCl é menor do que a observada na solução de glicose.
 (d) Na temperatura de ebulição normal, água pura, solução de NaCl e solução de glicose apresentam a mesma pressão de vapor.
 (e) As soluções de NaCl e de glicose, a 25 °C, são isotônicas.

44 Fuvest Dissolvendo-se 0,010 mol de cloreto de sódio em 100 g de água obtém-se uma solução que, ao ser resfriada, inicia sua solidificação à temperatura de -0,370 °C. Analogamente, dissolvendo-se 0,010 mol de um sal x em 100 g de água, obtém-se uma solução que inicia sua solidificação a -0,925 °C. Dentre os sais a seguir, qual poderia ser o sal x?

- (a) Acetato de sódio. (d) Sulfato de crômio(III).
 (b) Carbonato de sódio. (e) Cloreto de amônio.
 (c) Nitrato de ferro(III).

45 PUC-MG Sejam dadas as seguintes soluções aquosas:

- I. 0,1 mol/L de cloreto de potássio (KCl)
 II. 0,3 mol/L de glicose (C₆H₁₂O₆)
 III. 0,1 mol/L de sacarose (C₁₂H₂₂O₁₁)
 IV. 0,3 mol/L de sulfato de sódio (Na₂SO₄)

Assinale a alternativa que apresenta as soluções em ordem decrescente de temperatura de ebulição.

- (a) III > I > II > IV (c) IV > II > III > I
 (b) IV > II > I > III (d) III > II > I > IV

46 PUC-SP Osmose é a difusão do solvente através de uma membrana semipermeável do meio menos concentrado para o meio mais concentrado. A pressão osmótica (π) de uma determinada solução é a pressão externa a qual essa solução deve ser submetida para garantir o equilíbrio osmótico com o solvente puro. A osmose é uma propriedade coligativa, ou seja, depende somente do número de partículas dispersas em solução e não da natureza do soluto.

Preparou-se as seguintes soluções aquosas:

- Solução 1: HCℓ_(aq) 0,01 mol/L;
 Solução 2: H₃CCOOH_(aq) 0,01 mol/L;
 Solução 3: C₁₂H₂₂O_{11(aq)} 0,01 mol/L;
 Solução 4: MgCℓ_{2(aq)} 0,01 mol/L.

Considerando-se a natureza dessas soluções, pode-se concluir a respeito de suas pressões osmóticas que:

- (a) $\pi_3 < \pi_1 = \pi_2 < \pi_4$ (d) $\pi_1 = \pi_2 = \pi_3 < \pi_4$
 (b) $\pi_4 < \pi_3 < \pi_2 < \pi_1$ (e) $\pi_3 < \pi_2 < \pi_1 < \pi_4$
 (c) $\pi_2 = \pi_3 < \pi_4 = \pi_1$

47 Mackenzie Considere os sistemas I e II, constituídos, respectivamente, por:

- I. 50 mL de água pura;
 II. 50 mL de solução 0,1 M de cloreto de sódio.

Submetidos às mesmas condições apropriadas, verifica-se que:

- (a) no sistema I, a pressão de vapor da água é menor do que no sistema II.
 (b) no sistema II, a temperatura de ebulição da solução é maior do que no sistema I.
 (c) no sistema II, a temperatura de solidificação da solução é maior do que no sistema I.
 (d) os dois sistemas apresentam a mesma temperatura de congelamento.
 (e) nos dois sistemas, a pressão de vapor é a mesma.

>> Dica da questão 44: Equacione a Lei de Raoult para ambas as situações e divida a 1ª pela 2ª. Pelo fator de Van't Hoff da 2ª, determina-se o soluto.

TEXTOS COMPLEMENTARES

Água na Lua?



LUC WATOU/WIKIMEDIA COMMONS

Lua.

Pelo que vimos ao longo de todo este capítulo, a altitude faz com que a atmosfera ofereça cada vez menos resistência à ebulição de líquidos. Por exemplo: ao nível do mar, a água ferve a 100 °C; mas no ponto mais alto do planeta, o monte Everest, a água entra em ebulição a aproximadamente 76 °C.

Todavia, se formos imaginar altitudes ainda maiores, como aquelas de voo de cruzeiro em viagens internacionais a aproximadamente 11.000 m acima do nível do mar, podemos pensar em temperaturas de ebulição da água na ordem de 65 °C. Ou seja, à medida que subimos, a temperatura de ebulição da água vai diminuindo. Quando se está no espaço sideral, onde a pressão é nula, não há resistência alguma à ebulição de líquidos. Lá, os líquidos fervem a qualquer temperatura, até mesmo de forma bruta.

Mas, recentemente, uma série de reportagens sobre a água na Lua vem sendo publicada com alguns erros graves. Muitas dessas reportagens mencionam que a água na Lua está em crateras, o

que não pode ser verdade. Essas crateras são abertas em relação ao espaço sideral, o que faz salientar a inexistência de água nessas condições. Se assim fosse, esta água já teria passado para o estado de vapor.

Entretanto, muitos imaginam que essa água não passe para o estado de vapor pela baixa temperatura, mas o raciocínio é incorreto, já que o dia lunar é muito mais quente que o dia terrestre. Como não há atmosfera na Lua, as amplitudes térmicas são gigantescas entre o dia e a noite.

Para que a água lunar não passe para o estado de vapor, é preciso que ela esteja pressionada, para oferecer resistência à ebulição. Portanto, o erro não está em dizer que há água na Lua, mas em afirmar que ela está em crateras e não soterrada. Se algum dia houve água nessas crateras, é bem provável que não exista mais.

O ser humano quer fazer uso da água lunar para uma possível colônia futura. Com isso, através da eletrólise, seria possível obter gás oxigênio (que é vital) para os habitantes desta colônia.

De qualquer modo, por mais divulgado que o assunto seja, a presença de água na Lua e sua armazenagem em nosso satélite são ocorrências discutíveis. Contudo, caso haja água na Lua, a possibilidade de uma colônia lunar já não é tão remota.



NASA APOLLO

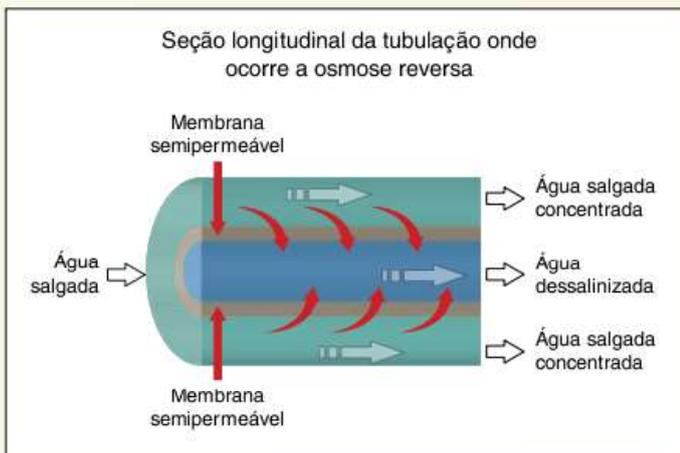
Superfície lunar.

Dessalinização de água do mar

A maior quantidade de água disponível na Terra está nos mares e oceanos, com elevada concentração de sal, logo, ela está imprópria para consumo. As reservas de água potável são escassas, e alguns países não têm acesso garantido a essas reservas e, além disso, geralmente as águas de poços profundos possuem elevada concentração de sal, o que diminui suas opções para obter água potável. Assim, cientistas, com o auxílio de governos, investiram na pesquisa de um método para retirar o sal da água, conhecido como dessalinização da água.

Maneiras tradicionais de laboratório, como a destilação, não se mostram muito eficientes, práticas ou economicamente viáveis para a dessalinização da água em grande escala. No fim da década de 1960, começou a surgir o processo de osmose reversa, um processo em que um solvente (água) é separado de um soluto (sal) de baixa massa molecular por uma membrana permeável ao solvente e impermeável ao soluto (membrana semipermeável). Isso ocorre quando se aplica uma grande pressão sobre este meio aquoso, que contraria o fluxo natural da osmose, o que dá nome

ao processo. A água passa por membranas com microporos, da ordem de 10 – 100 Angstroms, e consegue reduzir em até 100 vezes a concentração de sal na água do mar.



A osmose reversa é um processo que pode ser aplicado em escala industrial e que produz água com elevado grau de pureza, propícia de ser utilizada no consumo humano, na geração de energia por caldeiras e na fabricação de remédios, por exemplo. O custo desse procedimento ainda é elevado, mas tem sido reduzido ao longo dos anos com o desenvolvimento da técnica. Atualmente, algumas empresas produzem membranas sintéticas extremamente duráveis, e existem estudos para a utilização de energia solar ao invés de energia elétrica nesse processo, o que pode diminuir muito o custo.

Com a crescente preocupação ambiental da sociedade, o uso desse mecanismo tende a ser ampliado e diversificado, para permitir a reutilização de grande parte da água consumida. Algumas ETEs (estações de tratamento de esgoto) possuem projetos pilotos para recuperar água a partir de esgoto, por exemplo. Esse tratamento também traz algumas vantagens sobre tratamentos convencionais de água, reduzindo o uso de compostos potencialmente nocivos, como alumínio, relacionado com o mal de Alzheimer, e doro, que pode gerar moléculas cancerígenas quando em excesso. Assim, esse processo pode, além de gerar água potável em locais áridos, melhorar a qualidade e a quantidade de água de uma maneira geral.



Aparelho de osmose reversa.

Osmorregulação e excreção

As células vivas estão sujeitas a sofrer osmose, um processo físico-químico que as leva a perder ou a ganhar água, com variação de volume. Ao longo do processo evolutivo, os animais desenvolveram diversos mecanismos para regular o processo osmótico a que estão sujeitos. Esses mecanismos constituem o que se denomina **osmorregulação**.

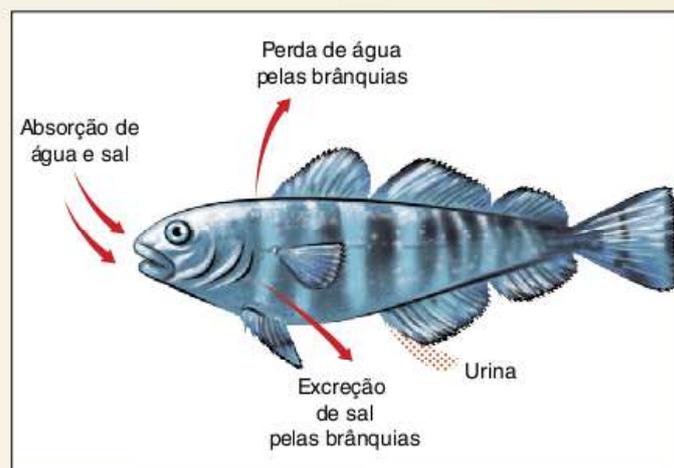
Animais osmoconformantes

Muitas espécies de animais marinhos não sofrem osmose, pois a tonicidade de suas células e líquidos corporais é equivalente à da água salgada. Tais animais são chamados de **osmoconformantes** e não necessitam regular a concentração de seu meio interno. Existem animais, porém, cuja tonicidade interna é muito diferente da tonicidade do local em que vivem. Assim, precisam controlar ativamente a quantidade de água que entra e que sai do corpo devido à osmose. São por isso chamados de osmorreguladores.

Osmorregulação no ambiente aquático

Animais marinhos

Tubarões e outros peixes cartilagosos (raias, cações, quimeras etc.) são capazes de manter a tonicidade de seu sangue próxima à da água do mar.



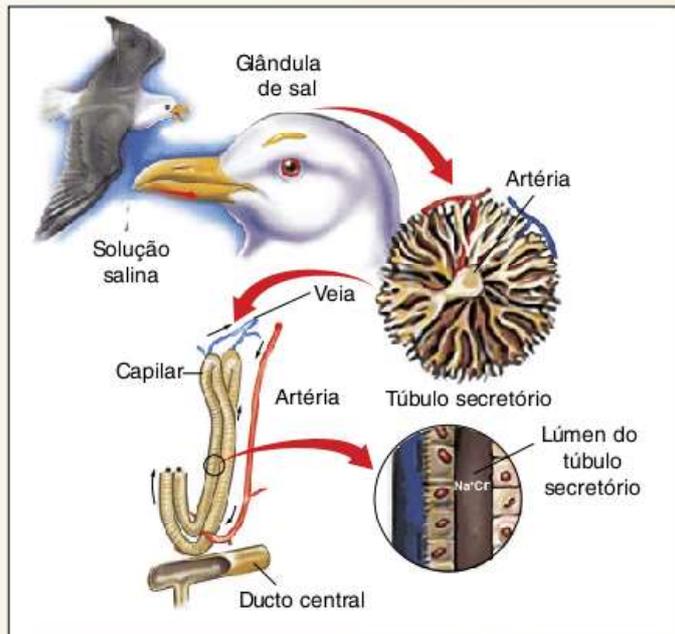
Isso é conseguido pela síntese e acúmulo, no sangue, de uma substância denominada ureia, que se constitui em um soluto osmoticamente importante. A ureia é continuamente eliminada pelos rins, de tal maneira que o animal consegue controlar a quantidade desse soluto no sangue. Os tubarões possuem ainda uma glândula localizada no intestino reto, que continuamente retira sais em excesso do sangue, eliminando-os pelo ânus.

Os peixes ósseos marinhos evoluíram, ao que tudo indica, de ancestrais de água doce. Como herança dessa origem, a

tonicidade de seus líquidos internos é bem menor que a tonicidade da água do mar. Por isso eles estão continuamente perdendo água para o meio devido à osmose.

Para compensar essa perda, os peixes ósseos marinhos bebem água salgada e são capazes de eliminar o excesso de sal ingerido através da superfície das brânquias.

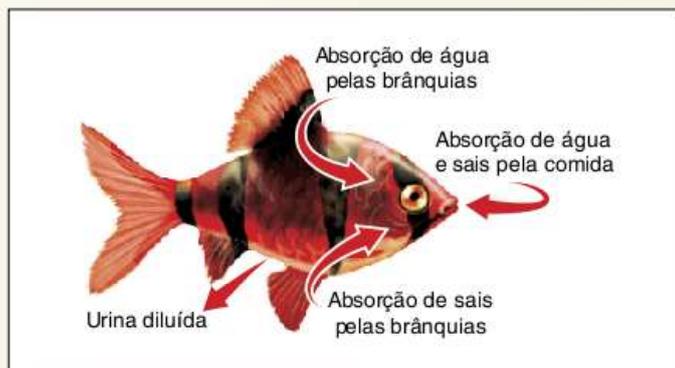
Aves marinhas como as gaivotas e os albatrozes possuem glândulas nasais especializadas em eliminar excessos de sais do corpo. Tartarugas marinhas também possuem glândulas semelhantes, que se abrem junto aos olhos.



Mamíferos marinhos como golfinhos e baleias, apesar de não beberem água salgada, sempre ingerem um pouco de água do mar junto com os alimentos. O equilíbrio osmótico desses animais é conseguido por meio da eliminação de sais pelos rins na urina.

Animais de água doce

Animais de água doce têm problema osmótico inverso ao dos animais de água salgada. As células e os líquidos internos dos animais de água doce são hipertônicos em relação ao meio, de modo que estão sempre absorvendo água por osmose.



Os peixes de água doce têm de eliminar grande quantidade de água na urina e, com isso, perdem sais importantes. Essa perda

salina é compensada pela absorção ativa de sais através do epitélio que reveste as brânquias.

Animais estenoalinos e eurialinos

Animais aquáticos, sejam de água doce ou salgada, em geral não conseguem suportar variações pronunciadas na salinidade do meio onde vivem. Eles são chamados de estenoalinos (do grego steno, estreito; e halos, sal) porque sobrevivem somente em um estreito limite de salinidade da água.

Há animais, porém, capazes de sobreviver bem em ambientes aquáticos onde a salinidade varia muito. Eles são chamados eurialinos (do grego eury, largo) porque suportam larga faixa de variação de salinidade. Moluscos, crustáceos e peixes que vivem em estuários de rios, onde a salinidade varia de acordo com as marés, são exemplo de animais eurialinos.



Osmorregulação no ambiente terrestre

No ambiente terrestre os animais têm de ingerir água, bebendo-a ou comendo alimentos que contenham água. Têm também de evitar a perda de água por dessecação, desenvolvendo camadas impermeáveis, tais como a concha dos moluscos terrestres, o exoesqueleto dos insetos ou a camada de queratina da epiderme dos vertebrados terrestres.

A perda de água foi o principal fator a limitar a colonização do ambiente de terra firme, haja visto que apenas um pequeno número de filos animais atuais tem representantes terrestres. Dentre esses, os artrópodos e vertebrados foram os que desenvolveram os mais eficientes mecanismos de obtenção e economia de água e de sais minerais.

Para os vertebrados terrestres, a osmorregulação consiste em ingerir água e sais em quantidades suficientes, evitando que essas substâncias falem ou se acumulem no sangue. Os rins são os principais órgãos encarregados de manter o sangue na tonicidade adequada, através da eliminação dos excessos de água, sais e outras substâncias osmoticamente ativas na urina.

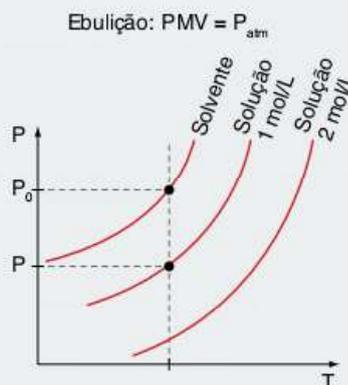
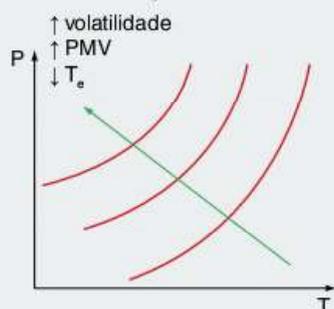
[...]

Disponível em: <www.sobiologia.com.br/conteudos/FisiologiaAnimal/excrecao.php>.

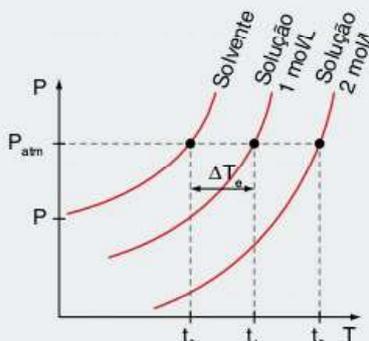
RESUMINDO

- Propriedades coligativas são propriedades que dependem apenas do número de partículas do soluto dissolvidas em solução e que independem do tipo de partícula.
- ↑ n° de partículas do soluto:
 - ↓ pressão máxima de vapor: tonoscopia
 - ↑ temperatura de ebulição: ebulioscopia
 - ↓ temperatura de congelamento: crioscopia
 - ↑ pressão osmótica: osmoscopia
- Pressão máxima de vapor de um líquido é a pressão parcial exercida pelos vapores de um líquido quando estes saturam o ar atmosférico.

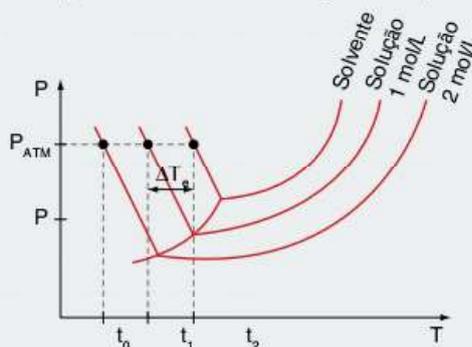
PMV depende $\left\{ \begin{array}{l} \text{da temperatura} \\ \text{da natureza do líquido} \end{array} \right.$



- Lei de Raoult: $\frac{\Delta P}{P_0} \equiv X_1$ ou $\frac{\Delta P}{P_0} \equiv K_T W$ em que $K_T \equiv \frac{M_2}{1.000}$ (constante tonoscópica)
- Ebulioscopia: $\Delta T_e = t_1 - t_0$ (aumento da temperatura de início de ebulição)



- Crioscopia: $\Delta T_c = t_1 - t_0$ (abaixamento da temperatura de início de congelamento)



- Osmose é a passagem de solvente através de uma membrana semipermeável, do meio hipotônico (menos concentrado) para o meio hipertônico (mais concentrado).
- Pressão osmótica (π) é a pressão externa que se deve exercer no meio hipertônico para se impedir o fenômeno da osmose.
- Em soluções iônicas, o número total de partículas (e , portanto, os efeitos coligativos) deve ser multiplicado por um fator i . Portanto:

$$\frac{\Delta P}{P_0} \equiv X_i \text{ ou } \frac{\Delta P}{P_0} \equiv K_T W_i; \Delta T_e = K_e W_i; \Delta T_c = K_c W_i; \pi = \mathfrak{M}RT_i, \text{ em que } i = 1 \text{ para solutos moleculares.}$$

■ QUER SABER MAIS?



SITES

- <<http://www.pontociencia.org.br/experimentos-interna.php?experimento=197&CRISTAIS+DE+AGUA+OSMOSE#top>>.
- <<http://www.pontociencia.org.br/experimentos-interna.php?experimento=475&OSMOSE+E+PLASMOLISE>>.
- <http://nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1901/hoff-lecture.pdf> (site em inglês).

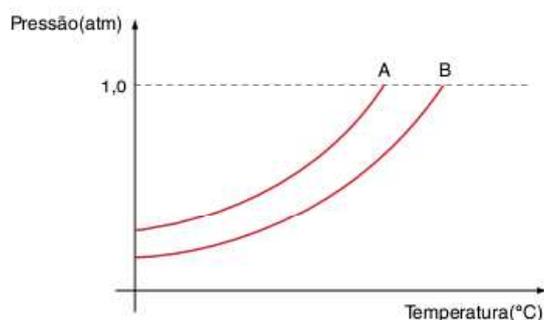
Exercícios complementares

Propriedades coligativas I

1 UFRGS Em uma cidade do interior gaúcho, observou-se que a água ferve a 98,2 °C. Com base nessa informação, pode-se deduzir que:

- a pressão de vapor da água nessa cidade, a 98,2 °C, é exatamente igual à pressão de vapor da água, na temperatura de 100 °C, ao nível do mar.
- a pressão de vapor da água nessa cidade é maior que a pressão de vapor da água ao nível do mar, para a mesma temperatura.
- a pressão de vapor da água é diretamente proporcional à pressão atmosférica.
- nessa cidade a pressão de vapor da água a 98,2 °C é exatamente 1 atm.
- nessa cidade a pressão atmosférica é igual à pressão de vapor da água a 98,2 °C.

2 Unifesp Na figura, são apresentadas duas curvas que expressam a relação entre a pressão de vapor de dois líquidos, A e B, e a temperatura. Um deles é uma solução aquosa de sacarose 1,0 mol/L e o outro, água destilada.



Considerando-se o comportamento da pressão de vapor em relação à temperatura de um terceiro líquido, C, uma solução aquosa de nitrato de alumínio, $Al(NO_3)_3$, 0,5 mol/L e das curvas A e B, são feitas as seguintes afirmações:

- A curva da solução C deve se posicionar à esquerda da curva A.
- A temperatura de ebulição do líquido A é menor que a temperatura de ebulição do líquido B.

III. A solução C deve apresentar maior pressão de vapor que o líquido B.

IV. O líquido A é água destilada.

É correto apenas o que se afirma em:

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

3 PUC-MG Tendo em vista o momento em que um líquido se encontra em equilíbrio com seu vapor, leia atentamente as afirmativas abaixo.

- A evaporação e a condensação ocorrem com a mesma velocidade.
- Não há transferência de moléculas entre o líquido e o vapor.
- A pressão de vapor do sistema se mantém constante.
- A concentração do vapor depende do tempo.

Das afirmativas acima, são incorretas:

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

4 UEL Analise a imagem a seguir.



O Estado de S. Paulo. São Paulo, 11 ago. 2003. Caderno 2, p. 2.

Com base na tira e nos conhecimentos sobre o tema, considere as afirmativas a seguir.

- A sensação de secura na língua do personagem se deve à evaporação da água contida na saliva, em função da exposição da língua ao ar por longo tempo.

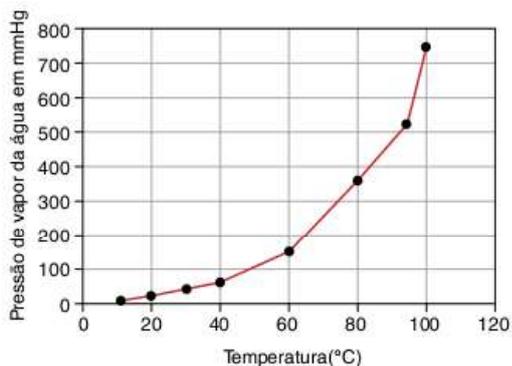
- II. Sob as mesmas condições de temperatura e pressão, a água evapora mais lentamente que um líquido com menor pressão de vapor.
- III. Caso o personagem estivesse em um local com temperatura de $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$, a água contida na saliva congelaria se exposta ao ar.
- IV. Se o personagem tentasse uma nova experiência, derramando acetona na pele, teria uma sensação de frio, como resultado da absorção de energia pelo solvente para a evaporação deste.

Estão corretas apenas as afirmativas:

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

5 Enem A tabela a seguir registra a pressão atmosférica em diferentes altitudes, e o gráfico relaciona a pressão de vapor da água em função da temperatura.

Altitude(km)	Pressão atmosférica(mmHg)
0	760
1	600
2	480
4	300
6	170
8	120
10	100



Um líquido, num frasco aberto, entra em ebulição a partir do momento em que a sua pressão de vapor se iguala à pressão atmosférica. Assinale a opção correta, considerando a tabela, o gráfico e os dados apresentados, sobre as seguintes cidades:

Natal (RN)	Nível do mar
Campos do Jordão (SP)	Altitude 1.628 m
Pico da Neblina (RR)	Altitude 3.014 m

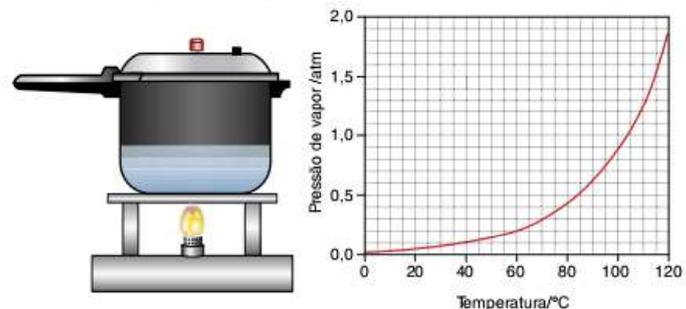
A temperatura de ebulição:

- (a) será maior em Campos do Jordão.
- (b) será menor em Natal.
- (c) será menor no Pico da Neblina.
- (d) será igual em Campos do Jordão e Natal.
- (e) não dependerá da altitude.

6 USC Considere que, em determinada temperatura T :
 P = pressão de vapor da água pura.
 P_1 = pressão de vapor da solução aquosa cuja concentração em relação a dado soluto é C_1 .
 P_2 = pressão de vapor da solução aquosa cuja concentração em relação ao mesmo soluto é $2C_1$.
 A essa temperatura T , tem-se:

- (a) $P_1 > P_2$
- (b) $P_1 > P$
- (c) $P = P_1 = P_2$
- (d) $P_2 > P$
- (e) $P_2 > P_1$

7 UFSC A panela de pressão permite que alimentos sejam cozidos em água muito mais rapidamente do que em panelas convencionais. Sua tampa possui uma borracha de vedação que não deixa o vapor escapar a não ser através de um orifício sobre o qual assenta um peso (válvula) que controla a pressão. O esquema da panela de pressão e um diagrama de fases da água são apresentados a seguir. A pressão exercida pelo peso da válvula é de $0,4\text{ atm}$ e a pressão atmosférica local é de $1,0\text{ atm}$.



De acordo com as informações do enunciado e do gráfico acima, assinale a(s) proposição(ões) correta(s).

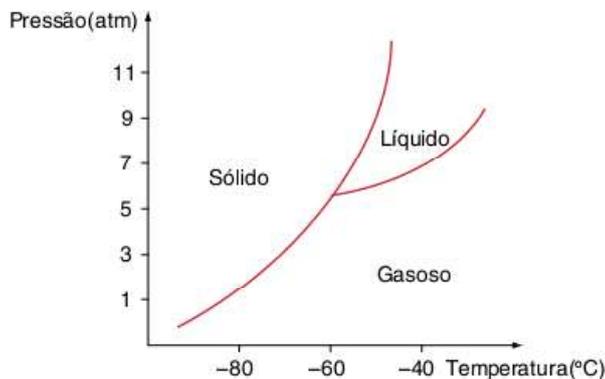
- 01 A água, dentro da panela de pressão, entrará em ebulição a $110\text{ }^{\circ}\text{C}$.
- 02 Reduzindo o peso da válvula pela metade, a água entrará em ebulição a $100\text{ }^{\circ}\text{C}$.
- 04 Aumentando a intensidade da chama sob a panela, a pressão interna do sistema aumenta.
- 08 Se, após iniciar a saída de vapor pela válvula, a temperatura for reduzida para $60\text{ }^{\circ}\text{C}$, haverá condensação de vapor-d'água até que a pressão caia para $0,5\text{ atm}$.
- 16 Na vaporização da água, o principal tipo de interação que está sendo rompida entre as moléculas são ligações de hidrogênio.

Soma =

>> Dica da questão 6: Quanto maior for a concentração de uma solução, menor será a pressão máxima de vapor.

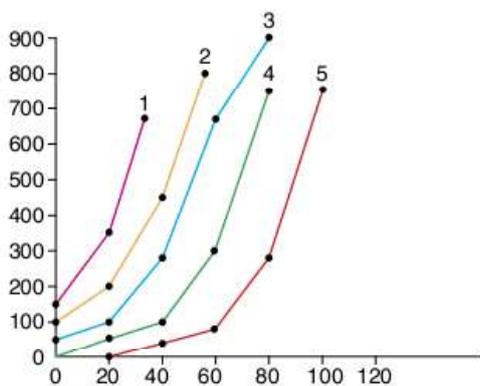
8 Faap Determine a massa molecular de um certo açúcar, sabendo que a uma dada temperatura a dissolução de 20,0 g desse composto em 500 g de água causa um abaixamento relativo da pressão máxima de vapor igual a 0,004.

9 Unicamp Observe o diagrama de fases do dióxido de carbono.



Considere uma amostra de dióxido de carbono a 1 atm de pressão e temperatura de $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ e descreva o que se observa quando, mantendo a temperatura constante, a pressão é aumentada até 10 atm.

10 UFPE O gráfico abaixo mostra a variação da pressão de vapor de algumas substâncias (PV, em mm de Hg, no eixo das ordenadas) em relação à temperatura (T, em $^{\circ}\text{C}$, no eixo das abscissas). Qual entre estas substâncias é a mais volátil?



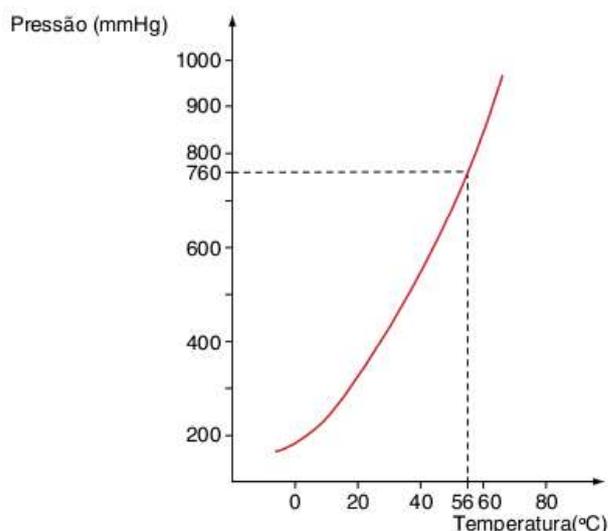
- (a) 1 (d) 4
(b) 2 (e) 5
(c) 3

11 UFPE O serviço de meteorologia da cidade do Recife registrou, em um dia de verão com temperatura de $30\text{ }^{\circ}\text{C}$, umidade relativa de 66%. Calcule o valor aproximado – em números inteiros – da pressão de vapor da água no ar atmosférico nessa temperatura, sabendo que a pressão máxima de vapor da água a $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ é 31,82 mmHg.

12 PUC-SP Em um recipiente fechado, têm-se dois componentes (benzeno e tolueno), ambos presentes em duas fases (fase líquida e fase vapor) em equilíbrio. Na fase líquida, tem-se uma mistura equimolar dos dois componentes. Sabe-se que o benzeno tem ponto de ebulição de $80,1\text{ }^{\circ}\text{C}$ sob 1 atm, enquanto o tolueno ferve a $110,8\text{ }^{\circ}\text{C}$ sob 1 atm de pressão. Com relação a tal sistema:

a) indicar, justificando, qual dos componentes é mais volátil.
b) estabelecer, fornecendo a devida justificação, qual dos componentes predominará na fase vapor.

13 O gráfico abaixo representa a variação da pressão de vapor da acetona em função da temperatura.

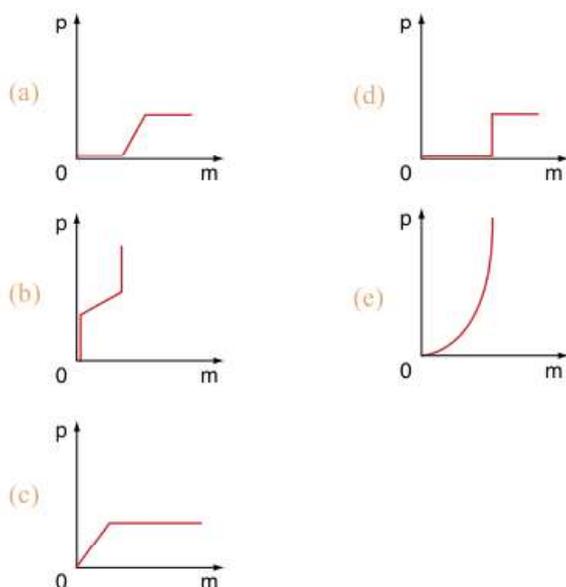


Se acetona líquida for colocada no interior de um recipiente, e este for submetido a vácuo até a pressão de 100 mmHg, será observado(a) a $25\text{ }^{\circ}\text{C}$:

- (a) acetona líquida numa temperatura inferior à inicial.
(b) o volume de acetona líquida permanece inalterado.
(c) toda a acetona se encontrará na fase de vapor.
(d) acetona líquida em equilíbrio com a fase vapor.
(e) desprendimento de bolhas de ar da acetona líquida.

14 ITA Consideremos um recipiente de paredes inertes e indeformáveis. A capacidade desse recipiente é de aproximadamente 25 L. Ele é provido de um manômetro absoluto e é mantido numa sala termostada a $20\text{ }^{\circ}\text{C}$. A única comunicação do recipiente com o exterior é feita através de um tubo provido de torneira. Inicialmente extraímos todo o ar contido no recipiente com o auxílio de uma bomba a vácuo. Feito isso, introduzimos no recipiente, contínua e lentamente, água pura (isenta de ar) até um total de 40 g. Qual dos gráficos abaixo descreve corretamente a variação da pressão no recipiente *versus* a massa de água introduzida após evacuação prévia do recipiente?

>> Dica da questão 8: $\frac{\Delta P}{P_0} = K_T \cdot W$, em que $\frac{\Delta P}{P_0}$ é o abaixamento relativo da pressão máxima de vapor. Dica da questão 11: Lembre-se de que $UR = \frac{PV}{PMV}$. Dica da questão 13: Quando se atinge a pressão máxima de vapor, não há mais vaporização efetiva e, portanto, a pressão permanece constante.



15 FEI-SP Para o equilíbrio líquido-vapor de água encontramos os seguintes valores de pressão de vapor em função da temperatura:

t(°C)	0	30	50	70	100	115
Pressão de vapor(mmHg)	4,6	32	92	234	760	1.140

- a) Qual é a temperatura de ebulição da água pura ao nível do mar (1 atm)?
- b) Numa panela de pressão, a pressão interior é igual a 1,5 atm; qual é a temperatura de ebulição da água pura nessa panela de pressão?

Propriedades coligativas II

16 Puccamp Nos invernos rigorosos é costume europeu aspergir cloreto de sódio ou cloreto de cálcio em ruas e estradas cobertas de gelo, bem como adicionar etilenoglicol à água do radiador dos automóveis. Com esses procedimentos, qual alteração se deseja provocar na água?

- (a) Diminuição da temperatura de ebulição.
- (b) Aumento da condutibilidade elétrica.
- (c) Diminuição da densidade.
- (d) Aumento da pressão de vapor.
- (e) Diminuição da temperatura de congelamento.

17 Puccamp A concentração de sais dissolvidos no lago conhecido como Mar Morto é muito superior às encontradas nos oceanos. Devido à alta concentração de sais, nesse lago:

- I. a fluatibilidade dos corpos é maior do que nos oceanos.
- II. o fenômeno da osmose provocaria a morte, por desidratação, de seres vivos que nele tentassem sobreviver.
- III. a água congela-se facilmente nos dias de inverno.

Dessas afirmações, somente:

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

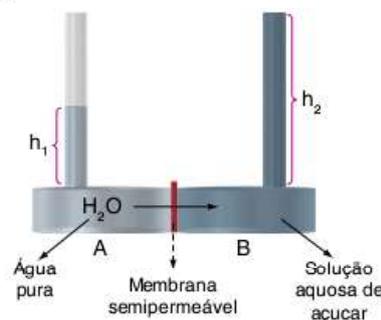
18 PUC-SP Os medicamentos designados por A, B, C e D são indicados para o tratamento de um paciente. Adicionando-se água a cada um desses medicamentos, obtiveram-se soluções que apresentaram as seguintes propriedades.

	Soluções de:
Solúveis no sangue	A, B, C
Iônicas	A, B
Moleculares	C, D
Pressão osmótica igual à do sangue	A, C
Pressão osmótica maior que a do sangue	B, D

Assinale a alternativa que só contém os medicamentos que poderiam ser injetados na corrente sanguínea sem causar danos.

- (a) A, B, C e D.
- (b) A, B e D.
- (c) B, C e D.
- (d) B e D.
- (e) A e C.

19 UEL Considere o seguinte esquema, referente a um experimento, para a medida de pressão osmótica (situação final de equilíbrio).



Dados: P = pressão ambiente; g = aceleração da gravidade.

No início, a água do compartimento A atravessa a membrana semipermeável e vai para o compartimento B até que, ao se atingir o equilíbrio, a concentração da solução fica constante e com densidade igual a d. A expressão que dá o valor da pressão, π , dessa solução é:

- (a) $\pi = P - h_1 dg$
- (b) $\pi = P - h_2 dg$
- (c) $\pi = (h_2 - h_1) dg$
- (d) $\pi = h_2 dg$
- (e) $\pi = h_1 dg$

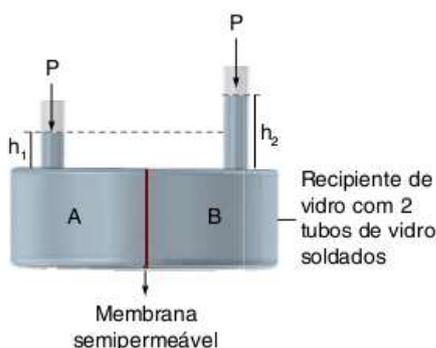
>> Dica da questão 18: Os medicamentos devem ser solúveis em sangue e devem ser isotônicos em relação a ele.

20 UEL Nos radiadores de automóveis, em países de clima frio, utiliza-se como “anticongelante” uma mistura de água e etilenoglicol ($C_2H_4(OH)_2$) na proporção, em massa, de 50%. Admitindo-se válida a Lei de Raoult para essa concentração, até que temperatura (negativa) estará protegido o motor do automóvel no inverno rigoroso?

Dados: Constante crioscópica da água = $1,86\text{ }^\circ\text{C kg mol}^{-1}$; massa molar do etilenoglicol = 62 g/mol .

- (a) $-5\text{ }^\circ\text{C}$ (c) $-20\text{ }^\circ\text{C}$ (e) $-40\text{ }^\circ\text{C}$
 (b) $-10\text{ }^\circ\text{C}$ (d) $-30\text{ }^\circ\text{C}$

21 UEL Considere a seguinte aparelhagem de um experimento:



Dados: $\pi = hdg$; d = densidade do líquido; g = aceleração da gravidade; h = altura; P = pressão externa; π = pressão osmótica. Pelos dados apresentados, pode-se afirmar que esse experimento refere-se à determinação da pressão osmótica de uma solução:

- I. desde que em A esteja a solução e em B o solvente puro.
 II. que nesse caso é dada por $\pi = h_2dg$.
 III. desde que a membrana deixe passar apenas solvente.

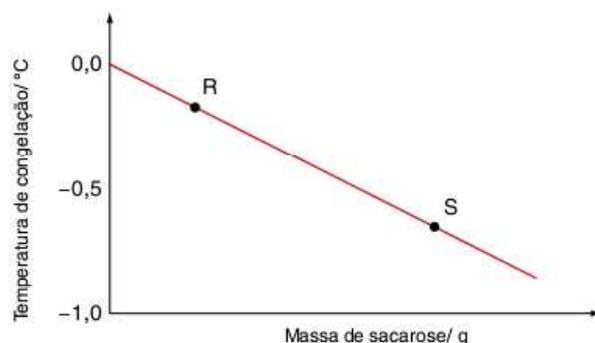
Dessas afirmações, somente a:

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

22 UFRGS Assinale a alternativa que apresenta uma situação em que se faz uso de uma propriedade coligativa.

- (a) Preparação de charque por adição de sal à carne.
 (b) Adição de suco de limão para talhar o leite.
 (c) Uso de sulfato de alumínio para tratamento de água.
 (d) Abaixamento de temperatura da água para adicionar CO_2 .
 (e) Adição de álcool anidro à gasolina.

23 UFMG Uma série de soluções foi preparada dissolvendo-se diferentes massas de sacarose em 1.000 g de H_2O . Essas soluções foram resfriadas e as suas temperaturas de congelamento, determinadas. Os resultados obtidos encontram-se descritos no gráfico a seguir.



Com relação às soluções R e S, indicadas no gráfico, a afirmativa falsa é:

- (a) a concentração da solução R é menor que a da solução S.
 (b) a pressão de vapor da solução R é maior que a da solução S, numa dada temperatura.
 (c) a temperatura de ebulição da solução S é maior que a da água pura.
 (d) adicionando-se sacarose à solução S, a sua temperatura de ebulição aumentará.
 (e) evaporando-se 10% do solvente da solução S, a sua pressão de vapor aumentará.

24 UFPE Foi observado que o cozimento de meio quilo de batatas em 1 litro de água é mais rápido se adicionarmos 200 gramas de sal à água de cozimento. Considere as seguintes possíveis explicações para o fato:

- a adição de sal provoca um aumento da temperatura de ebulição da água.
- a adição de sal provoca um aumento da pressão de vapor da água.
- o sal adicionado não altera a temperatura de ebulição da água, mas reage com o amido das batatas.

Está(ão) correta(s) a(s) explicação(ões):

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

25 UnB Especialistas em diversas áreas do conhecimento estudam a química do leite, que se tornou muito importante para a garantia de qualidade e para o desenvolvimento industrial de produtos de laticínios. O leite é composto basicamente de água, lactose, gordura, proteínas, ácidos orgânicos e substâncias minerais. Entre estes, formando sais orgânicos e inorgânicos, apresentam-se teores consideráveis de cloro, fósforo, potássio, cálcio e magnésio e baixos teores de ferro, alumínio, bromo, zinco e manganês. Devido a diversos fatores, incluindo o teor de gordura, a densidade do leite, a $15\text{ }^\circ\text{C}$, varia de $1,023\text{ g/mL}$ a $1,040\text{ g/mL}$ e o seu pH varia entre 6,6 e 6,8.

- O pH é uma medida de acidez que, em geral, independe da temperatura.
 Se o preço do leite for o mesmo tanto em volume (1L) quanto em massa (1 kg), será mais vantajoso comprá-lo em volume.

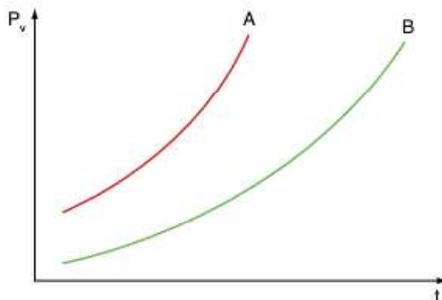
>> Dica da questão 20: Se $\tau = 50\%$, $0,5 = \frac{m_1}{m} \Rightarrow m_1 = \frac{1}{2} m$. Como $m = m_1 + m_2 \Rightarrow m_1 = m_2$.

- Espera-se que o ponto de congelamento do leite seja menor que 0 °C.
- De acordo com a composição fornecida, espera-se que a condutividade elétrica do leite seja maior que a da água destilada.

- 26** Assinale a única afirmação verdadeira.
- (a) Num lugar onde a pressão ambiente é de 720 mmHg, a água aquecida em recipiente aberto ferverá acima de 100 °C.
 - (b) Sabendo que nas condições ambientes a acetona ferve a 56 °C e o benzeno a 80 °C, pode-se concluir que, a 25 °C, a pressão de vapor do benzeno é maior que a pressão de vapor da acetona.
 - (c) Aquecendo-se uma solução de sal em água num recipiente aberto, a solução entrará em ebulição quando a pressão de vapor da solução passar a ser menor que a pressão ambiente.
 - (d) Aquecendo-se uma solução aquosa de NaCl num recipiente aberto, a temperatura de ebulição será menor que a da água pura.
 - (e) No pico Everest, a água pura ferverá à temperatura inferior a 100 °C.

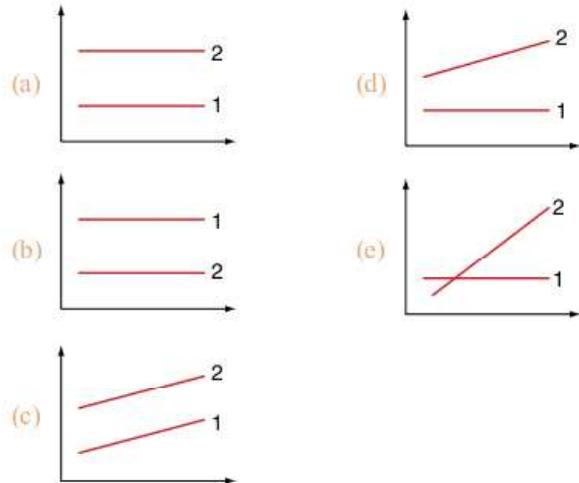
27 Uerj Para evitar alterações nas células sanguíneas, como a hemólise, as soluções utilizadas em alimentação endovenosa devem apresentar concentrações compatíveis com a pressão osmótica do sangue. Foram administradas a um paciente, por via endovenosa, em diferentes períodos, duas soluções aquosas, uma de glicose e outra de cloreto de sódio, ambas com concentração igual a 0,31 mol · L⁻¹ a 27 °C.

- Considere que:
- a pressão osmótica do sangue, a 27 °C, é igual a 7,62 atm;
 - a solução de glicose apresenta comportamento ideal;
 - o cloreto de sódio encontra-se 100 % dissociado.
- a) Calcule a pressão osmótica da solução de glicose e indique a classificação dessa solução em relação à pressão osmótica do sangue.
 - b) As curvas de pressão de vapor (P_v) em função da temperatura (t) para as soluções de glicose e de cloreto de sódio são apresentadas no gráfico a seguir.



Aponte a curva correspondente à solução de glicose e justifique sua resposta.

28 Fuvest Duas panelas abertas contêm líquidos em contínua ebulição: a panela 1 tem água pura e a panela 2 tem água salgada. Qual dos gráficos seguintes melhor representa a variação das temperaturas dos líquidos em função do tempo?



29 UFMT Calcule o abaixamento da temperatura do ponto de congelamento de uma solução aquosa que contém 72 g de glicose dissolvida em 800 g de água, sabendo-se que a constante da água é 1,86 °C/molal.

Propriedades coligativas em soluções iônicas

30 PUC-MG Sejam dadas as seguintes soluções aquosas de mesma concentração mol/L:

- I. ácido acético (CH₃COOH);
- II. sacarose (C₁₂H₂₂O₁₁);
- III. ácido clorídrico;
- IV. hidróxido de sódio;
- V. cloreto de bário.

A solução que apresenta temperatura de congelamento mais baixa é:

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

31 Fuvest Para distinguir entre duas soluções aquosas de concentração 0,10 mol/L, uma de ácido forte e a outra de ácido fraco, ambos monoprotônicos, pode-se:

- (a) mergulhar em cada uma delas um pedaço de papel de tornassol azul.
- (b) mergulhar em cada uma delas um pedaço de papel de tornassol rosa.
- (c) mergulhar em cada uma delas uma lâmina de prata polida.
- (d) medir a temperatura de congelamento de cada solução.
- (e) adicionar uma pequena quantidade de cloreto de sódio em cada solução.

>> Dica da questão 28: Substâncias puras têm ebulição à temperatura constante e misturas com temperatura crescente.

32 PUC-MG Sejam dadas as seguintes soluções aquosas:

- I. 0,2 mol/L de cloreto de potássio (KCl);
- II. 0,2 mol/L de hidróxido de cálcio ($Ca(OH)_2$);
- III. 0,2 mol/L de glicose ($C_6H_{12}O_6$);
- IV. 0,5 mol/L de ácido acético (CH_3COOH);
- V. 0,5 mol/L de sulfato de sódio (Na_2SO_4).

A que apresenta temperatura de congelção mais alta é:

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

33 UEL Em cinco frascos contendo a mesma quantidade de água, são adicionados, separadamente, 0,1 mol de: sacarose, frutose, iodeto de sódio, iodeto de potássio e iodeto de magnésio.

Qual das soluções obtidas tem maior temperatura de ebulição?

- (a) Sacarose.
- (b) Frutose.
- (c) Iodeto de sódio.
- (d) Iodeto de potássio.
- (e) Iodeto de magnésio.

34 PUC-MG Certas propriedades físicas de um solvente, tais como temperatura de ebulição e de solidificação, são alteradas quando nele dissolvemos um soluto não volátil. Para se verificar esse fato, quatro sais distintos foram dissolvidos em frascos contendo a mesma quantidade de água, formando as soluções I, II, III e IV, como indica o esquema a seguir:



Assinale a alternativa que apresenta soluções em ordem crescente de abaixamento da temperatura de solidificação.

- (a) IV < I < II < III
- (b) III < I < II < IV
- (c) IV < II < I < III
- (d) III < II < I < IV

35 UFRGS Qual das soluções aquosas a seguir apresenta a menor pressão de vapor a 25 °C?

- (a) $CaCl_2$ 0,02 mol/L
- (b) $NaCl$ 0,02 mol/L
- (c) K_2SO_4 0,01 mol/L
- (d) KCl 0,01 mol/L
- (e) $C_{12}H_{22}O_{11}$ 0,03 mol/L

36 PUC-MG Sejam dadas as seguintes soluções aquosas:

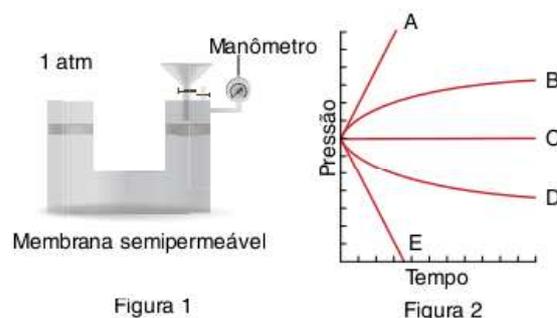
- I. 0,2 mol/L de cloreto de cálcio;
- II. 0,2 mol/L de hidróxido de potássio;
- III. 0,2 mol/L de glicose ($C_6H_{12}O_6$);

- IV. 0,5 mol/L de ácido acético;
- V. 0,5 mol/L de sulfato de potássio;

Das soluções acima, a que apresenta a temperatura de congelção mais alta é:

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

37 ITA A aparelhagem esquematizada na figura (1) é mantida a 25 °C. Inicialmente, o lado direito contém uma solução aquosa um molar em cloreto de cálcio, enquanto o lado esquerdo contém uma solução aquosa um décimo de molar do mesmo sal. Observe que a parte superior do lado direito é fechada depois da introdução da solução e é provida de um manômetro. No início de uma experiência, as alturas dos níveis dos líquidos nos dois ramos são iguais, conforme indicados na figura, e a pressão inicial no lado direito é igual a uma atmosfera. Mantendo a temperatura constante, à medida que passa o tempo, a pressão do ar confinado no lado direito irá se comportar de acordo com qual das curvas representadas na figura (2)?



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

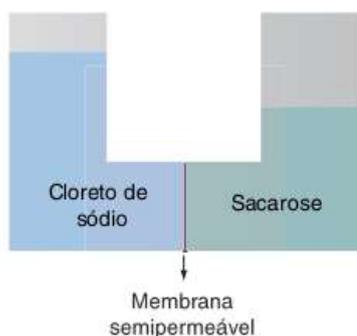
38 PUC-MG Sejam dadas as seguintes soluções aquosas:

- I. 0,1 mol/L de glicose ($C_6H_{12}O_6$);
- II. 0,2 mol/L de sacarose ($C_{12}H_{22}O_{11}$);
- III. 0,1 mol/L de hidróxido de sódio ($NaOH$);
- IV. 0,2 mol/L de cloreto de cálcio ($CaCl_2$);
- V. 0,2 mol/L de nitrato de potássio (KNO_3).

A que apresenta maior temperatura de ebulição é:

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

39 UFRGS Uma solução aquosa diluída de sacarose é posta em contato com igual volume de uma solução aquosa diluída de cloreto de sódio, através de uma membrana semipermeável, resultando no equilíbrio representado a seguir.



A observação da figura permite afirmar que:

- (a) a pressão osmótica da solução de sacarose é maior que a da solução de cloreto de sódio.
- (b) a molalidade da solução de cloreto de sódio é maior que a da solução de sacarose.
- (c) a solução de cloreto de sódio possui temperatura de ebulição inferior à da solução de sacarose.
- (d) ambas as soluções, quando se encontrarem na mesma temperatura, apresentarão a mesma pressão de vapor.
- (e) a solução de cloreto de sódio possui temperatura de congelamento inferior à da solução de sacarose.

40 Vunesp Considere cinco soluções aquosas diferentes, todas de concentração 0,1 mol/L de glicose ($C_6H_{12}O_6$) e de quatro eletrólitos fortes, $NaCl$, KCl , K_2SO_4 e $ZnSO_4$, respectivamente. A solução que apresenta o maior abaixamento do ponto de congelamento é a de:

- (a) $C_6H_{12}O_6$
- (b) $NaCl$
- (c) KCl
- (d) K_2SO_4
- (e) $ZnSO_4$

41 UFU Considere três soluções diferentes, A, B e C, contendo cada uma delas 100,0 g de água e, respectivamente, 34,2 g de sacarose, 4,6 g de etanol e 4,0 g de hidróxido de sódio.

Massa molar	
Sacarose, $C_{12}H_{22}O_{11}$	342 g/mol
Etanol, C_2H_5OH	46 g/mol
Hidróxido de sódio, $NaOH$	40 g/mol

É correto afirmar que:

- (a) as três soluções têm os mesmos pontos de congelamento.
- (b) as soluções A e C têm o mesmo ponto de ebulição, mas a solução B tem o mais baixo.
- (c) a solução C tem o mais baixo ponto de congelamento do grupo de soluções.
- (d) o ponto de ebulição da solução C é mais baixo do que o das soluções A ou B.

42 Vunesp A solução aquosa que apresenta menor ponto de congelamento é a de:

- (a) $CaBr_2$ de concentração 0,10 mol/L.
- (b) KBr de concentração 0,20 mol/L.
- (c) Na_2SO_4 de concentração 0,10 mol/L.
- (d) glicose ($C_6H_{12}O_6$) de concentração 0,50 mol/L.
- (e) HNO_3 de concentração 0,30 mol/L.

43 EEM Duas soluções aquosas de KOH e NH_4OH , de mesma molalidade, são submetidas a um esfriamento. Em qual das soluções a temperatura de início de congelamento da água é mais baixa? Por quê?

44 FEI-SP Uma solução aquosa de cloreto de sódio, na qual se admite o sal totalmente dissociado, ferve à temperatura de 101,3 °C ao nível do mar.

Dados: Constante ebulioscópica molal da água = 0,52 °C. Constante crioscópica molal da água = 1,86 °C. Essas informações permitem prever, de acordo com as propriedades coligativas, que o ponto de congelamento da solução é:

- (a) -3,72 °C
- (b) -1,86 °C
- (c) -4,65 °C
- (d) -5,58 °C
- (e) -2,79 °C

45 Enem Em nosso planeta, a quantidade de água está estimada em 1,36106 trilhões de toneladas. Desse total, calcula-se que cerca de 95% são de água salgada, e dos 5% restantes, quase a metade está retida nos polos e geleiras.

O uso de água do mar para obtenção de água potável ainda não é realidade em larga escala. Isso porque, entre outras razões:

- (a) o custo dos processos tecnológicos de dessalinização é muito alto.
- (b) não se sabe como separar adequadamente os sais nela dissolvidos.
- (c) comprometeria muito a vida aquática dos oceanos.
- (d) a água do mar possui materiais irremovíveis.
- (e) a água salgada do mar tem temperatura de ebulição alta.

46 Unicamp Considere quatro garrafas térmicas contendo: Garrafa 1: 20 gramas de água líquida e 80 gramas de gelo picado. Garrafa 2: 70 gramas de solução aquosa 0,5 mol dm^{-3} em sacarose e 30 gramas de gelo picado.

Garrafa 3: 50 gramas de água líquida e 50 gramas de gelo picado. Garrafa 4: 70 gramas de solução aquosa 0,5 mol dm^{-3} em $NaCl$ e 30 gramas de gelo picado.

O conteúdo de cada garrafa está em equilíbrio térmico, isto é, em cada caso a temperatura do sólido é igual à do líquido.

- a) Considere que as temperaturas T_1 , T_2 , T_3 e T_4 correspondem, respectivamente, às garrafas 1, 2, 3 e 4. Ordene essas temperaturas de maneira crescente usando os símbolos adequados dentre os seguintes: $>$, $<$, \geq , \leq , $=$.
- b) Justifique a escolha da menor temperatura.

>> Dica da questão 46: A quantidade de substância pura não determina seu ponto de congelamento, muito menos o diferencia.

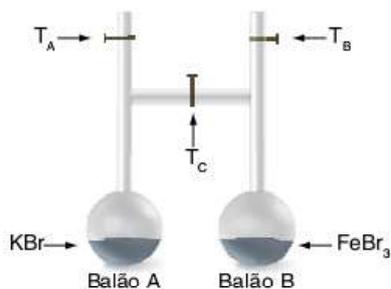
47 UEL Na mesma condição de pressão, foram preparadas as seguintes soluções. Em um béquer (béquer 1) foram adicionados 1 kg de água e 1 mol de sacarose ($C_{12}H_{22}O_{11}$). A mistura foi agitada dando origem a uma solução 1. Em outro béquer (béquer 2) foram adicionados 1 kg de água e 1 mol de cloreto de sódio ($NaCl$). A mistura foi agitada dando origem a uma solução 2. Em outro béquer (béquer 3) foram adicionados 1 kg de água e 1 mol de glicose ($C_6H_{12}O_6$). A mistura foi agitada dando origem a uma solução 3.

Com relação às soluções contidas nos béqueres 1, 2 e 3 é correto afirmar que:

- (a) a diminuição do ponto de congelamento do solvente na solução 1 é maior que na solução 3.
- (b) o aumento do ponto de ebulição do solvente na solução 2 é menor que na solução 1.
- (c) a diminuição da pressão de vapor do solvente da solução 2 é duas vezes maior que da solução 1.
- (d) a diminuição da pressão de vapor do solvente da solução 2 é igual ao da solução 3.
- (e) o aumento do ponto de ebulição do solvente da solução 1 é duas vezes maior que da solução 3.

48 ITA Na figura a seguir, o balão A contém 1 litro de solução aquosa 0,2 mol/L em KBr , enquanto o balão B contém 1 litro de solução aquosa 0,1 mol/L de $FeBr_3$. Os dois balões são mantidos na temperatura de $25^\circ C$. Após a introdução das soluções aquosas de KBr e de $FeBr_3$, as torneiras T_A e T_B são fechadas, sendo aberta a seguir a torneira T_C .

As seguintes afirmações são feitas a respeito do que será observado após o estabelecimento do equilíbrio.



- I. A pressão osmótica das duas soluções será a mesma.
- II. A pressão de vapor da água será igual nos dois balões.
- III. O nível do líquido no balão A será maior do que o inicial.
- IV. A concentração da solução aquosa de $FeBr_3$ no balão B será maior do que a inicial.
- V. A molaridade do KBr na solução do balão A será igual à molaridade do $FeBr_3$ no balão B.

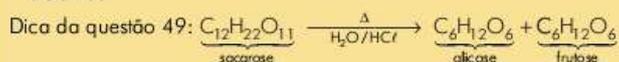
Qual das opções a seguir contém apenas as afirmações corretas?

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

49 ITA Algumas gotas de uma solução concentrada de ácido clorídrico foram adicionadas a 100 mL de uma solução aquosa de sacarose 0,10 mol/L. A solução resultante foi dividida em duas partes. A primeira foi imediatamente resfriada, anotando-se a temperatura T_1 de início de solidificação. A segunda foi imediatamente colocada em banho-maria a $90^\circ C$, por um período de 24 horas. Após esse período, a segunda solução foi resfriada, anotando-se a temperatura T_2 de início de solidificação. Considerando-se T_0 a temperatura de solidificação da água pura, qual das opções a seguir está correta?

- (a) $(T_0 - T_1) \approx (T_0 - T_2)$
- (b) $(T_0 - T_1) \approx 2(T_0 - T_2)$
- (c) $2(T_0 - T_1) \approx (T_0 - T_2)$
- (d) $T_1 \approx 2(T_2)$
- (e) $2(T_1) \approx T_2$

>> Dica da questão 48: Soluções com os mesmos efeitos coligativos estão em equilíbrio. Lembre-se de que não há modificação natural nesses tipos de sistemas.

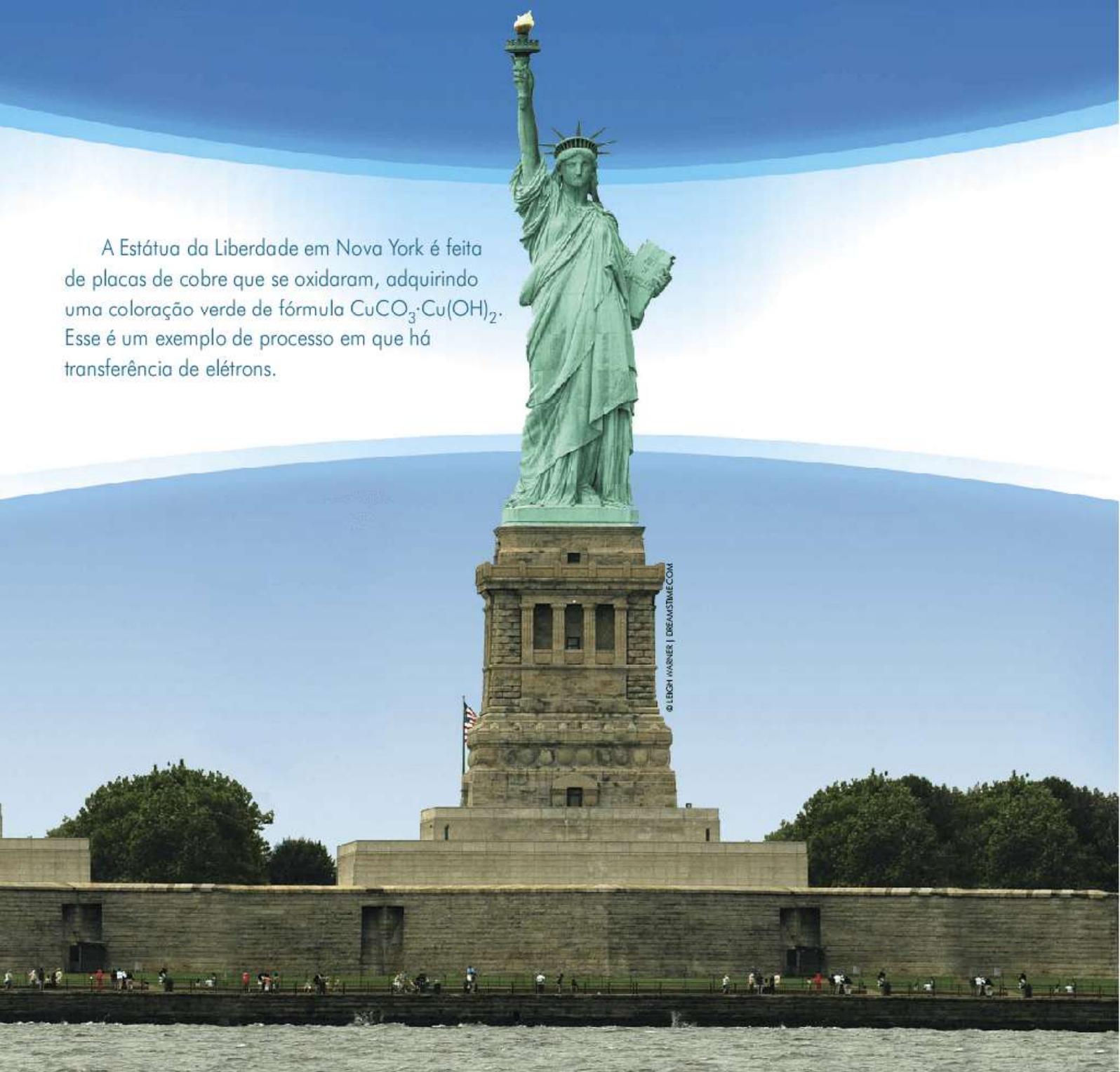


Oxirredução

8

FRENTE 2

A Estátua da Liberdade em Nova York é feita de placas de cobre que se oxidaram, adquirindo uma coloração verde de fórmula $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2$. Esse é um exemplo de processo em que há transferência de elétrons.

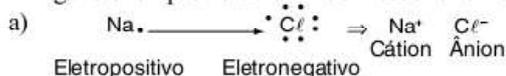


Número de oxidação e cálculo do Nox

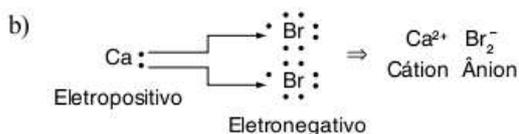
Número de oxidação de um átomo em um composto é a sua carga ou a sua tendência de carga.

Como se pode perceber pela definição, existe uma grande diferença entre a carga efetiva de um átomo e a sua tendência de carga. Vejamos.

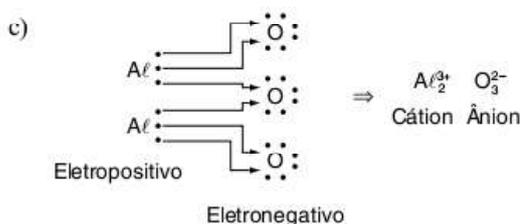
- Em compostos iônicos, as ligações entre os átomos ocorrem a partir de transferência de elétrons. Como a diferença de eletronegatividade nestes casos é grande, o elemento mais eletronegativo tem muito mais força para atrair os elétrons de valência do elemento mais eletropositivo. Com isso, o elemento mais eletropositivo torna-se um cátion (pois perde elétrons efetivamente), e o mais eletronegativo torna-se um ânion (pois ganha elétrons efetivamente). Alguns exemplos elucidam bem esse fenômeno.



$$(\text{Nox})_{\text{Na}} = +1 \quad (\text{Nox})_{\text{Cl}} = -1$$



$$(\text{Nox})_{\text{Ca}} = +2 \quad (\text{Nox})_{\text{Br}} = -1$$



$$(\text{Nox})_{\text{Al}} = +3 \quad (\text{Nox})_{\text{O}} = -2$$

- Em compostos moleculares, formados por ligações covalentes, não existe uma transferência efetiva de elétrons. O termo mais apropriado é compartilhamento, pois o par eletrônico pertence aos dois átomos ligantes concomitantemente; porém, é importante salientar que ele pertence mais ao elemento mais eletronegativo, já que a nuvem eletrônica gerada pelo par encontra-se mais próxima deste. No caso de uma quebra dessa ligação, é muito provável que o par inteiro pertença somente ao elemento mais eletronegativo. É isto que chamamos de **tendência de carga**. No caso de composto molecular, não existem cátions e ânions, mas potencialmente poderão existir se a ligação entre os átomos for quebrada.

Observe, a seguir, uma lista crescente de eletronegatividade.

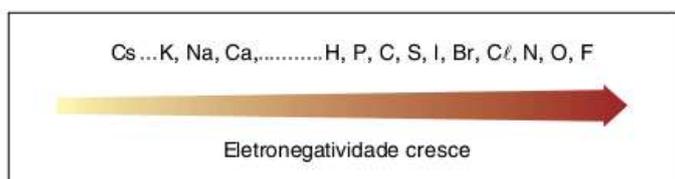


Fig. 1 Fila de eletronegatividade.

($\vec{\mu}$) é o vetor de momento dipolar, o qual tem a direção da ligação e o sentido voltado para o ligante com efeito indutivo negativo (mais eletronegativo).

Veja alguns exemplos de tendência de carga:



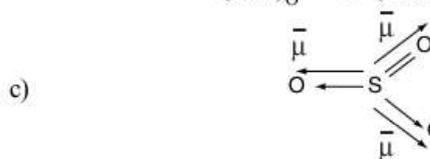
Como o oxigênio é mais eletronegativo que o carbono, cada oxigênio tem uma tendência de carga -2 , e o carbono, $+4$.

$$(\text{Nox})_{\text{C}} = +4 \quad (\text{Nox})_{\text{O}} = -2$$



Como o oxigênio é mais eletronegativo que o hidrogênio, cada oxigênio tem uma tendência de carga -2 , e cada hidrogênio, $+1$.

$$(\text{Nox})_{\text{O}} = -2 \quad (\text{Nox})_{\text{H}} = +1$$



Como o oxigênio é mais eletronegativo que o enxofre, cada oxigênio tem tendência de carga -2 , e o enxofre, $+6$.

$$(\text{Nox})_{\text{S}} = +6 \quad (\text{Nox})_{\text{O}} = -2$$



Como o nitrogênio é mais eletronegativo que o hidrogênio, o nitrogênio tem tendência de carga -3 , e o hidrogênio, $+1$.

$$(\text{Nox})_{\text{H}} = +1 \quad (\text{Nox})_{\text{N}} = -3$$

Para saber mais sobre distribuições eletrônicas por níveis e subníveis de energia, leia o capítulo 1 da frente 1, no livro 1.

Contudo, recorrer a esse pensamento ou a esse recurso é sempre um caminho longo, inviável para o tempo dado nos vestibulares. Por isso, algumas regras básicas, baseadas na teoria de ligações químicas, tornam o cálculo do Nox dos átomos bem mais simples. Aqui vão as dez regras que facilitam o cálculo.

1ª Os elementos da família 1A (ou grupo 1) da tabela periódica têm Nox $+1$.

Isso ocorre porque os metais alcalinos têm apenas 1 elétron na sua camada de valência, além de serem muito eletropositivos.

Exemplos:

- Na_2SO_4 $(\text{Nox})_{\text{Na}} = +1$
- KNO_3 $(\text{Nox})_{\text{K}} = +1$
- Li_3PO_4 $(\text{Nox})_{\text{Li}} = +1$
- RbOH $(\text{Nox})_{\text{Rb}} = +1$
- $\text{Cs}_4(\text{P}_2\text{O}_7)$ $(\text{Nox})_{\text{Cs}} = +1$

2ª Os elementos da família 2A (ou Grupo 2) da tabela periódica têm Nox $+2$.

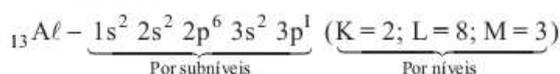
Isso ocorre porque os metais alcalinoterrosos têm 2 elétrons na sua camada de valência. Além disso, são muito eletropositivos.

Exemplos:

- $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ $(\text{Nox})_{\text{Ca}} = +2$
- $\text{Be}(\text{OH})_2$ $(\text{Nox})_{\text{Be}} = +2$
- $\text{Mg}(\text{CN})_2$ $(\text{Nox})_{\text{Mg}} = +2$
- $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ $(\text{Nox})_{\text{Sr}} = +2$
- BaSO_4 $(\text{Nox})_{\text{Ba}} = +2$

3ª Alumínio (Al) tem Nox + 3.

Como o número atômico do alumínio é 13, sua distribuição eletrônica é dada por:



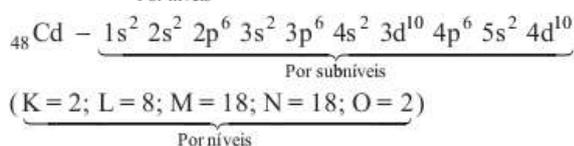
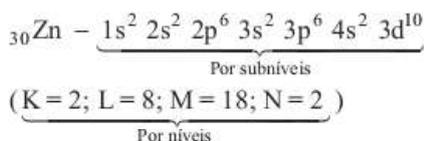
Já que o alumínio também é eletropositivo e tem 3 elétrons na camada de valência, então perderá esses elétrons.

Exemplos:

- $\text{Al}(\text{OH})_3$ $(\text{Nox})_{\text{Al}} = +3$
- $\text{Al}(\text{PO}_4)$ $(\text{Nox})_{\text{Al}} = +3$
- $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ $(\text{Nox})_{\text{Al}} = +3$

4ª Zinco (Zn) e cádmio (Cd) têm Nox + 2.

Os números atômicos do Zn e do Cd são, respectivamente, 30 e 48 e, portanto, suas distribuições eletrônicas são:



Como zinco e cádmio são eletropositivos e têm dois elétrons na camada de valência cada um, eles perderão esses dois elétrons.

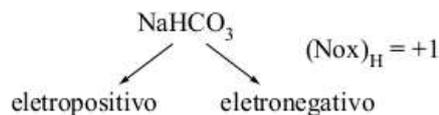
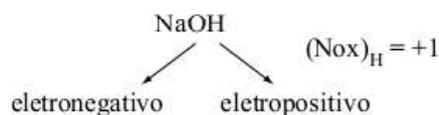
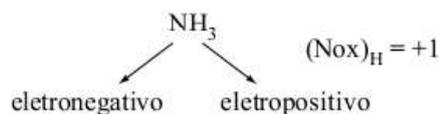
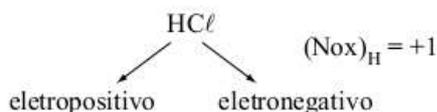
Exemplos:

- $\text{Zn}(\text{OH})_2$ $(\text{Nox})_{\text{Zn}} = +2$
- ZnSO_3 $(\text{Nox})_{\text{Zn}} = +2$
- $\text{Cd}_2\text{P}_2\text{O}_7$ $(\text{Nox})_{\text{Cd}} = +2$
- $\text{Cd}(\text{HPO}_3)$ $(\text{Nox})_{\text{Cd}} = +2$

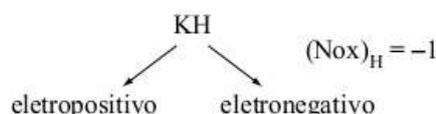
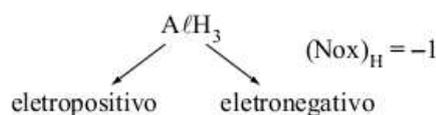
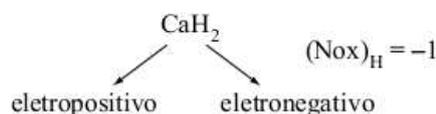
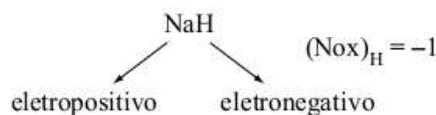
5ª O hidrogênio pode ter Nox + 1 (na maioria das vezes) e Nox - 1 (nos hidretos metálicos).

Isso ocorre porque o átomo de hidrogênio possui um único elétron, em um nível de energia que suporta, no máximo, dois. Com isso, existe a possibilidade da perda desse elétron, no caso de uma ligação com um elemento mais eletronegativo, ou a possibilidade do ganho de mais um elétron, no caso de uma ligação com um elemento mais eletropositivo, como os metais.

Exemplos:

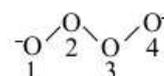


Agora, formando hidretos metálicos:



6ª O oxigênio pode ter Nox - 2 (na maioria das vezes), Nox - 1 (em peróxidos) e Nox - 1/2 (em superóxidos).

Como o oxigênio é um calcogênio (família 6A ou grupo 16 da tabela periódica), ele possui seis elétrons na sua camada de valência. Por ser um elemento extremamente eletronegativo, sua tendência é completar a sua camada de valência com oito elétrons, seja por formação efetiva de ânion ou por aproximação de pares eletrônicos compartilhados. Porém, no caso dos peróxidos, forma-se o radical O_2^- ($^-\text{O}-\text{O}^-$), em que cada oxigênio possui Nox - 1. No caso dos superóxidos, forma-se o radical O_4^{2-} , de fórmula estrutural:



em que os oxigênios 1 e 4 possuem Nox - 1 e os oxigênios 2 e 3 possuem Nox 0. Entretanto, é comum falarmos sempre em Nox médio, que é a média aritmética dos Nox. Portanto:

$$\overline{\text{Nox}} = \frac{-2}{4} = \frac{-1}{2}$$

Apesar de parecer estranho, o Nox médio pode ser um número fracionário. Mas o Nox de cada átomo isolado, não.

Casos gerais

Exemplos:

- $\text{NaOH} (\text{Nox})_{\text{O}} = -2$
- $\text{H}_2\text{SO}_4 (\text{Nox})_{\text{O}} = -2$
- $\text{PbP}_2\text{O}_7 (\text{Nox})_{\text{O}} = -2$
- $\text{CaO} (\text{Nox})_{\text{O}} = -2$

Nos peróxidos:

Exemplos:

- $\text{H}_2\text{O}_2 (\text{Nox})_{\text{O}} = -1$
- $\text{Na}_2\text{O}_2 (\text{Nox})_{\text{O}} = -1$
- $\text{CaO}_2 (\text{Nox})_{\text{O}} = -1$
- $\text{MgO}_2 (\text{Nox})_{\text{O}} = -1$

Nos superóxidos:

Exemplos:

- $\text{Na}_2\text{O}_4 (\text{Nox})_{\text{O}} = -\frac{1}{2}$
- $\text{K}_2\text{O}_4 (\text{Nox})_{\text{O}} = -\frac{1}{2}$
- $\text{CaO}_4 (\text{Nox})_{\text{O}} = -\frac{1}{2}$
- $\text{MgO}_4 (\text{Nox})_{\text{O}} = -\frac{1}{2}$

ATENÇÃO!

No composto OF_2 , o Nox do oxigênio é +2, já que está ligado ao elemento mais eletronegativo, que é o flúor.

Para saber mais sobre peróxidos e superóxidos, leia o capítulo 5 da frente 2, no livro 2.

7ª Elementos químicos da família 7A (ou grupo 17) têm Nox - 1, da família 6A (ou grupo 16) têm Nox - 2 e da família 5A (ou grupo 15) têm Nox - 3, desde que sejam os elementos mais eletronegativos da ligação.

Isso ocorre porque, em todos os casos, os elementos querem adquirir oito elétrons na camada de valência, para tornarem-se mais estáveis, segundo a Regra do Octeto. Como os elementos da família 7A têm 7 elétrons na camada de valência e são muito eletronegativos, ganham 1 elétron quando se ligam a outros elementos. O mesmo raciocínio é válido para os das famílias 6A e 5A, mas ganhando, respectivamente, 2 e 3 elétrons.

Em compostos oxigenados, o Nox destes elementos é variável e poderá ser calculado pela regra 9.

Exemplos:

- $\text{HF} (\text{Nox})_{\text{F}} = -1$
- $\text{NH}_3 (\text{Nox})_{\text{N}} = -3$
- $\text{H}_2\text{S} (\text{Nox})_{\text{S}} = -2$
- $\text{CaSe} (\text{Nox})_{\text{Se}} = -2$
- $\text{NaBr} (\text{Nox})_{\text{Br}} = -1$
- $\text{At}_2\text{Te}_3 (\text{Nox})_{\text{Te}} = -2$
- $\text{PbI}_4 (\text{Nox})_{\text{I}} = -1$
- $\text{PCl}_3 (\text{Nox})_{\text{Cl}} = -1$

Neste último caso, mesmo sendo o fósforo um elemento da família 5A, em um composto não oxigenado, seu Nox não é -3, e sim +3, já que ele é o elemento mais eletropositivo, e não o mais eletronegativo.

8ª Elementos químicos quando compõem substâncias simples têm Nox zero.

A justificativa para esta regra é simples: como os átomos que compõem a molécula de uma substância simples são do mesmo elemento químico, não existe diferença de eletronegatividade entre eles. Com isso, não haverá deslocamento das nuvens eletrônicas para um ou outro átomo e, portanto, nenhum terá carga ou tendência de carga não nula.

Exemplos:

- $\text{O}_2 (\text{Nox})_{\text{O}} = 0$
- $\text{O}_3 (\text{Nox})_{\text{O}} = 0$
- $\text{H}_2 (\text{Nox})_{\text{H}} = 0$
- $\text{P}_4 (\text{Nox})_{\text{P}} = 0$
- $\text{S}_8 (\text{Nox})_{\text{S}} = 0$
- $\text{Cl}_2 (\text{Nox})_{\text{Cl}} = 0$
- $\text{Br}_2 (\text{Nox})_{\text{Br}} = 0$
- $\text{C}_{(\text{grafite})} (\text{Nox})_{\text{C}} = 0$
- $\text{C}_{60} (\text{Nox})_{\text{C}} = 0$

9ª A soma dos Nox de todos os átomos em uma molécula é zero, já que moléculas são entes químicos neutros.

Esta regra resolve grande parte dos problemas de cálculo de Nox. A sua aplicação prática é ensinada a seguir.

$$\text{H}_2\text{SO}_4 \begin{cases} - (\text{Nox})_{\text{H}} = +1 \text{ (5ª Regra)} \\ - (\text{Nox})_{\text{O}} = -2 \text{ (6ª Regra)} \end{cases}$$

Com isso, podemos montar o esquema seguinte:

	H ₂	S	O ₄
Nox individual	+ 1		-2
Carga Total			

Como existem 2 hidrogênios, a carga total referente a eles é +2. Como existem 4 oxigênios, a carga total referente a eles é -8. Portanto:

	H ₂	S	O ₄	
Nox individual	+ 1	+ 6	-2	
Carga Total	+2	+ 6	-8	= 0

Pela regra, para que a carga total seja nula, a carga de todos os enxofres deve ser + 6. Como só existe 1 enxofre, $(\text{Nox})_{\text{S}} = + 6$.

Agora, de maneira mais direta, vamos a outros exemplos.

$$\begin{array}{|c|c|c|} \hline \text{H}_3 & \text{P} & \text{O}_4 \\ \hline +1 & +5 & -2 \\ \hline +3 & +5 & -8 \\ \hline \end{array} = 0 \Rightarrow \begin{cases} - (\text{Nox})_{\text{H}} = +1 \\ - (\text{Nox})_{\text{P}} = +5 \\ - (\text{Nox})_{\text{O}} = -2 \end{cases}$$

H ₄	P ₂	O ₇	
+1	+5	-2	
+4	+10	-14	=0

$$\Rightarrow \begin{cases} -(\text{Nox})_{\text{H}} = +1 \\ -(\text{Nox})_{\text{P}} = +5 \\ -(\text{Nox})_{\text{O}} = -2 \end{cases}$$

H	C	N	
+1	+2	-3	
+1	+2	-3	=0

$$\Rightarrow \begin{cases} -(\text{Nox})_{\text{H}} = +1 \\ -(\text{Nox})_{\text{C}} = +2 \\ -(\text{Nox})_{\text{N}} = -3 \end{cases}$$

P	C ₅		
+5	-1		
+5	-5		=0

$$\Rightarrow \begin{cases} -(\text{Nox})_{\text{P}} = +5 \\ -(\text{Nox})_{\text{C}} = -1 \end{cases}$$

P ₂	O ₃		
+3	-2		
+6	-6		=0

$$\Rightarrow \begin{cases} -(\text{Nox})_{\text{P}} = +3 \\ -(\text{Nox})_{\text{O}} = -2 \end{cases}$$

S	O ₂		
+4	-2		
+4	-4		=0

$$\Rightarrow \begin{cases} -(\text{Nox})_{\text{S}} = +4 \\ -(\text{Nox})_{\text{O}} = -2 \end{cases}$$

Si	F ₄		
+4	-1		
+4	-4		=0

$$\Rightarrow \begin{cases} -(\text{Nox})_{\text{Si}} = +4 \\ -(\text{Nox})_{\text{F}} = -1 \end{cases}$$

Na ₂	Pt	C ₆	
+1	+4	-1	
+2	+4	-6	=0

$$\Rightarrow \begin{cases} -(\text{Nox})_{\text{Na}} = +1 \\ -(\text{Nox})_{\text{Pt}} = +4 \\ -(\text{Nox})_{\text{C}} = -1 \end{cases}$$

H	Mn	O ₄	
+1	+7	-2	
+1	+7	-8	=0

$$\Rightarrow \begin{cases} -(\text{Nox})_{\text{H}} = +1 \\ -(\text{Nox})_{\text{Mn}} = +7 \\ -(\text{Nox})_{\text{O}} = -2 \end{cases}$$

Na	Al	(OH) ₄	
+1	+3	-1	
+1	+3	-4	=0

$$\Rightarrow \begin{cases} -(\text{Nox})_{\text{Na}} = +1 \\ -(\text{Nox})_{\text{Al}} = +3 \\ -(\text{Nox})_{\text{O}} = -2 \\ -(\text{Nox})_{\text{H}} = +1 \end{cases}$$

O OH tem carga total -1, já que (Nox)_O = -2 e (Nox)_H = +1.

Na ₂	S ₂	O ₃	
+1	+2	-2	
+2	+4	-6	=0

$$\Rightarrow \begin{cases} -(\text{Nox})_{\text{Na}} = +1 \\ -(\text{Nox})_{\text{S}} = +2 \\ -(\text{Nox})_{\text{O}} = -2 \end{cases}$$

As	H ₃		
+3	-1		
+3	-3		=0

$$\Rightarrow \begin{cases} -(\text{Nox})_{\text{As}} = +3 \\ -(\text{Nox})_{\text{H}} = -1 \end{cases}$$

Na ₂	S ₄	O ₆	
+1	+2,5	-2	
+2	+10	-12	=0

$$\Rightarrow \begin{cases} -(\text{Nox})_{\text{Na}} = +1 \\ -(\text{Nox})_{\text{S}} = +2,5 \\ -(\text{Nox})_{\text{O}} = -2 \end{cases}$$

Não há problema algum quando o Nox de um elemento é fracionário, já que o valor obtido é de Nox médio.

10ª A soma dos Nox dos átomos em um íon é a própria carga do íon.

Exemplos:

I	O ⁻		
+1	-2		
+1	-2		=-1

$$\Rightarrow \begin{cases} -(\text{Nox})_{\text{I}} = +1 \\ -(\text{Nox})_{\text{O}} = -2 \end{cases}$$

Cr ₂	O ₇ ²⁻		
+6	-2		
+12	-14		=-2

$$\Rightarrow \begin{cases} -(\text{Nox})_{\text{Cr}} = +6 \\ -(\text{Nox})_{\text{O}} = -2 \end{cases}$$

Mn	O ₄ ²⁻		
+6	-2		
+6	-8		=-2

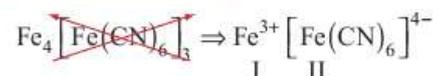
$$\Rightarrow \begin{cases} -(\text{Nox})_{\text{Mn}} = +6 \\ -(\text{Nox})_{\text{O}} = -2 \end{cases}$$

Al ₂	(SO ₄) ₃		
+3	-2		
+6	-6		=0

Quando há parênteses, conte-o como espécie química única, para posteriormente aplicar a regra 10. Assim:

S	O ₄ ²⁻		
+6	-2		
+6	-8		=-2

$$\Rightarrow \begin{cases} -(\text{Nox})_{\text{Al}} = +3 \\ -(\text{Nox})_{\text{S}} = +6 \\ -(\text{Nox})_{\text{O}} = -2 \end{cases}$$

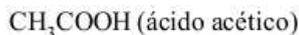


Fe	(CN) ₆ ⁴⁻		
+2	-1		
+2	-6		=-4

C	N ⁻¹		
+2	-3		
+2	-3		=-1

Com isso,
$$\begin{cases} -(\text{Nox})_{\text{Fe}_I} = +3 \\ -(\text{Nox})_{\text{Fe}_{II}} = +2 \\ -(\text{Nox})_{\text{C}} = +2 \\ -(\text{Nox})_{\text{N}} = -3 \end{cases}$$

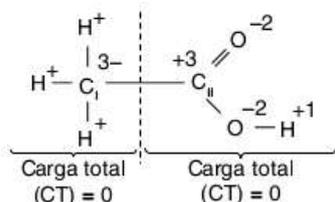
Com essas regras, é possível resolver todos os problemas de cálculo de Nox médio. No entanto, isto não seria suficiente para resolver os problemas que envolvem cálculo de Nox de cada carbono em compostos orgânicos. Veja:



Se fôssemos calcular o Nox médio de cada elemento desta molécula, pelo método anterior, teríamos:

C_2	H_4	O_2	
0	+1	-2	
0	+4	-4	= 0

Porém, isso não significa que, sendo $(\text{Nox})_{\text{C}} = 0$, cada carbono tem $\text{Nox} = 0$. Se calcularmos cada Nox pela fórmula estrutural, observando a eletronegatividade relativa entre os ligantes, teremos:



Lembrando que cada carbono isolado, acompanhado de seus ligantes, deve ter carga total nula, pois a ligação C - C é apolar.

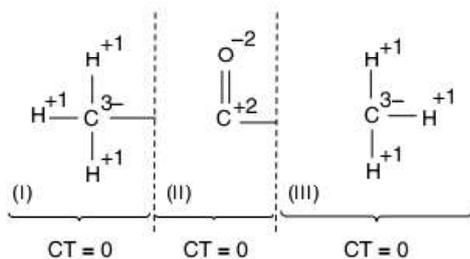
É fácil verificarmos que $(\text{Nox})_{\text{C(I)}} = -3$ e $(\text{Nox})_{\text{C(II)}} = +3$, o que confere ao Nox médio do carbono o valor nulo.

Vejamos o cálculo do Nox da propanona ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$):

Cálculo do Nox médio:

C_3	H_6	O	
-4/3	+1	-2	
-4	+6	-2	= 0

Cálculo do Nox individual:



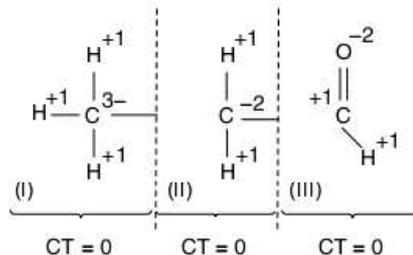
Portanto:
$$\begin{cases} -(\text{Nox})_{\text{C}_I} = -3 \\ -(\text{Nox})_{\text{C}_{II}} = +2 \\ -(\text{Nox})_{\text{C}_{III}} = -3 \end{cases}$$

$$\text{Nox médio} = \frac{-3 + 2 - 3}{3} = -\frac{4}{3}$$

Agora, de maneira mais direta:

- $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$ (propanal)

C_3	H_6	O	
-4/3	+1	-2	
-4	+6	-2	= 0

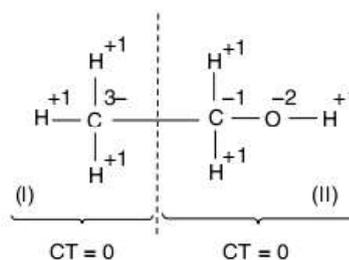


$$\begin{cases} -(\text{Nox})_{\text{C}_I} = -3 \\ -(\text{Nox})_{\text{C}_{II}} = -2 \\ -(\text{Nox})_{\text{C}_{III}} = +1 \end{cases}$$

$$\text{Nox médio} = \frac{-3 - 2 + 1}{3} = -\frac{4}{3}$$

- $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ (etanol)

C_2	H_6	O	
-2	+1	-2	
-4	+6	-2	= 0

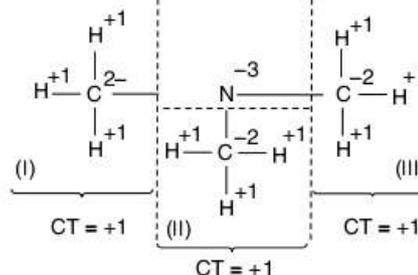


$$\begin{cases} -(\text{Nox})_{\text{C}_I} = -3 \\ -(\text{Nox})_{\text{C}_{II}} = -1 \end{cases}$$

$$\text{Nox médio} = \frac{-3 - 1}{2} = -2$$

- $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ (trimetilamina)

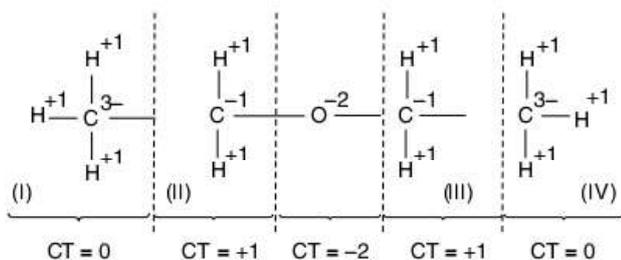
C_3	H_9	N	
-2	+1	-3	
-6	+9	-3	= 0



$$\left\{ \begin{array}{l} -(\text{Nox})_{\text{C}_{\text{I,II,III}}} = -2 \\ \text{Nox médio} = \frac{-2-2-2}{3} = -2 \end{array} \right.$$

• CH₃CH₂OCH₂CH₃ (éter dietílico)

C ₄	H ₁₀	O	
-2	+1	-2	
-8	+10	-2	= 0



$$\left\{ \begin{array}{l} -(\text{Nox})_{\text{C}_{\text{I,IV}}} = -3 \\ -(\text{Nox})_{\text{C}_{\text{II,III}}} = -1 \end{array} \right.$$

$$\text{Nox médio} = \frac{-3-1}{2} = -2$$

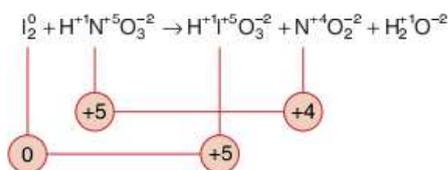
Oxidação, redução, agente oxidante e agente redutor

Algumas reações químicas, como as reações de dupla-troca, que serão estudadas com especial atenção no capítulo 10 desta mesma frente do livro 4, ocorrem sem que haja transferência de elétrons de um átomo para outro. Porém, existem outras reações em que ocorre tal transferência e que são de fundamental importância para o entendimento de reações cotidianas, como os fenômenos mencionados no início deste capítulo.

Para entendermos os fenômenos que ocorrem nesse caso, tomemos a seguinte equação não balanceada como exemplo:



Pelas regras estudadas no item anterior, podemos calcular, com facilidade, os Nox de cada elemento dessa equação, como mostrado a seguir:



Podemos perceber que, durante a reação, não houve variação do Nox do hidrogênio e do oxigênio, como mostra o esquema anterior. A variação do Nox é, certamente, devido a perdas ou ganhos de elétrons. No caso do iodo, o aumento de Nox deve-se à perda de 5 elétrons; no caso do nitrogênio, a

diminuição do Nox deve-se ao ganho de 1 elétron. Por definição, o primeiro sofreu oxidação e o segundo redução. Logo:

Oxidação é a perda de elétron(s) de um elemento em uma reação química. Redução é o ganho de elétron(s) de um elemento em uma reação química.

ATENÇÃO!

Como consequência das definições, o elemento que sofre oxidação tem um aumento do Nox, e o elemento que sofre redução tem uma diminuição do Nox.

As reações em que há variação de Nox são chamadas de reações de oxirredução ou redox. É importante salientar que todas as reações redox têm, pelo menos, uma oxidação e uma redução, mas nada impede que haja mais um elemento perdendo ou ganhando elétrons.

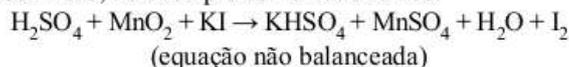
No entanto, é óbvio que, para um elemento ganhar elétrons, obrigatoriamente um outro precisa perdê-los, pelo princípio da conservação das cargas. Na realidade, o responsável pela perda de elétrons de um elemento é aquele que ganha, que toma estes elétrons. O raciocínio contrário (o responsável pelo ganho de elétrons de um elemento é aquele que perde elétrons) também é válido. Em química, chamaremos esses responsáveis de agentes. Com isso, surgem as definições:

- Agente oxidante é a substância que contém o elemento que se reduz.
- Agente redutor é a substância que contém o elemento que se oxida.

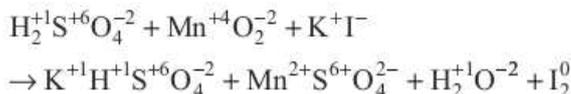
ATENÇÃO!

Note que os conceitos de oxidação e redução são aplicados a elementos químicos, enquanto os conceitos de agente oxidante e agente redutor são válidos para substâncias.

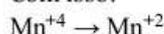
Com isso, no exemplo comentado temos:



Calculando os Nox, temos:



Com isso:



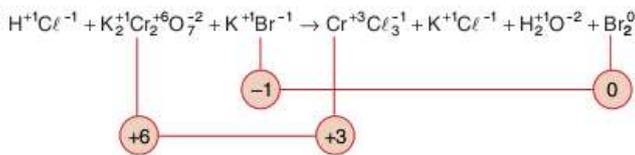
Oxidação: I

Redução: Mn

Agente oxidante: MnO₂

Agente redutor: KI

- $\text{HCl} + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{KBr} \rightarrow \text{CrCl}_3 + \text{KCl} + \text{H}_2\text{O} + \text{Br}_2$
Calculando-se os Nox, temos:



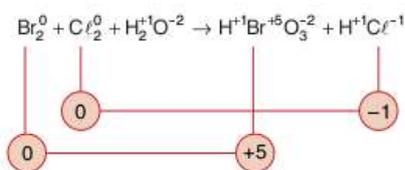
Oxidação: Br

Redução: Cr

Agente oxidante: $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

Agente redutor: KBr

- $\text{Br}_2 + \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HBrO}_3 + \text{HCl}$
Calculando-se os Nox, temos:



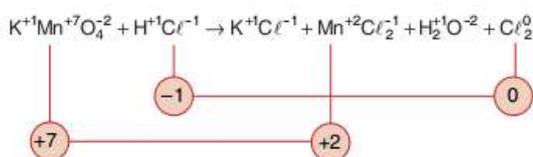
Oxidação: Br

Redução: Cl

Agente oxidante: Cl_2

Agente redutor: Br_2

- $\text{KMnO}_4 + \text{HCl} \rightarrow \text{KCl} + \text{MnCl}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{Cl}_2$
Calculando-se os Nox, temos:



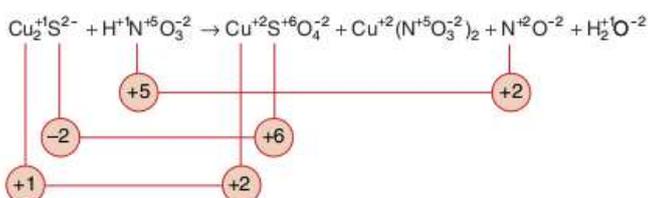
Oxidação: Cl

Redução: Mn

Agente oxidante: KMnO_4

Agente redutor: HCl

- $\text{Cu}_2\text{S} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{CuSO}_4 + \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$
Calculando-se os Nox, temos:



Oxidação: Cu, S

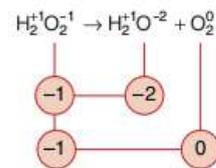
Redução: N

Agente oxidante: HNO_3

Agente redutor: Cu_2S

Note que, neste caso, ocorrem duas oxidações e uma redução.

- $\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$
Calculando-se os Nox, temos:



Oxidação: O

Redução: O

Agente oxidante: H_2O_2

Agente redutor: H_2O_2

Neste caso, o mesmo elemento químico sofre oxidação e redução. Quando isso ocorre, a reação é chamada de auto-oxirredução.

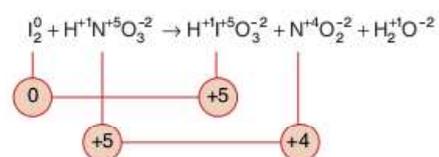
Balanceamento por oxirredução

Normalmente, no Ensino Fundamental, já aprendemos a balancear equações químicas. Lá, define-se balanceamento como estabelecimento do equilíbrio (ou igualdade) do número de átomos antes e depois de uma reação, já que os átomos não podem ser criados ou destruídos, segundo John Dalton. Esse balanceamento primitivo é realizado por tentativas.

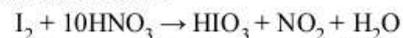
Todavia, o verdadeiro balanceamento prevê não só o equilíbrio entre os átomos, mas também entre as cargas elétricas. Esse tipo de balanceamento mais completo é chamado de balanceamento por oxirredução. Para estudá-lo, vamos balancear a seguinte equação:



Primeiramente, vamos ao cálculo dos Nox:



É fácil perceber que o nitrogênio ganhou 1 elétron, e que cada iodo perdeu 5. Como são dois iodios, o total de elétrons cedidos deve ser igual ao número de elétrons recebidos. Para tanto, é preciso haver 10 HNO_3 para cada I_2 ; sendo assim, serão 10 elétrons recebidos. Portanto:



Já que o balanceamento das cargas está feito, resta fazer o balanceamento dos átomos, que é realizado, como já vimos, por tentativas. De fato:



Mas, por praticidade, podemos estabelecer o seguinte procedimento, que é equivalente ao raciocínio anterior:

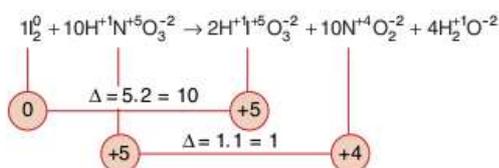
- 1º) calcular os Nox de todos os elementos;
- 2º) identificar aqueles que sofrem variações de Nox;

- 3º) calcular a variação total do Nox, que equivale ao total de elétrons perdidos e recebidos, e que pode ser dada por:
 $\Delta = (\text{Nox maior} - \text{Nox menor}) \cdot (\text{maior índice do elemento na equação})$;
- 4º) inverter os Δ 's onde o índice é maior, o que equivale a fazer o equilíbrio das cargas;
- 5º) balancear por tentativa, o que equivale a equilibrar o número de átomos antes e depois da reação.

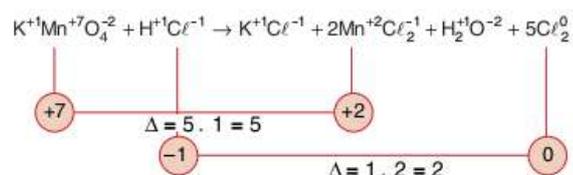
Façamos agora a mesma equação anterior, utilizando a regra prática:



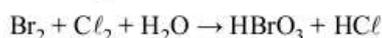
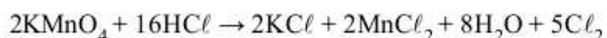
Calculando-se os Nox, temos:



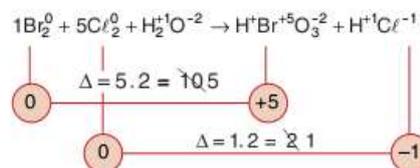
Vejamos outros exemplos, de forma mais direta:



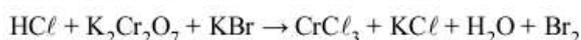
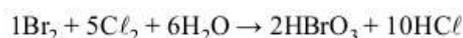
Agora, por tentativas:



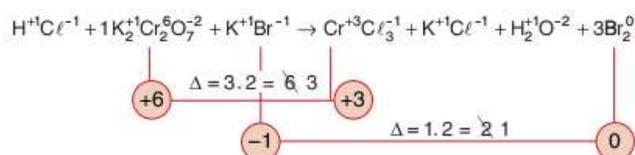
Calculando-se os Nox, temos:



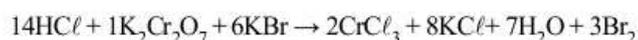
Por tentativas:



Calculando-se os Nox:



Por tentativas:



Revisando

- 1 Unicamp** Pode-se imaginar que o ser humano tenha pintado o próprio corpo com cores e formas, procurando imitar os animais multicoloridos e assim adquirir as suas qualidades: a rapidez da gazela; a força do tigre; a leveza das aves...
- A pintura corporal é ainda muito usada entre os índios brasileiros. Os desenhos, as cores e as suas combinações estão relacionadas com solenidades ou com atividades a serem realizadas. Para obter um corante vermelho, com o que pintam o corpo, os índios brasileiros trituram sementes de urucum, fervendo esse pó com água. A cor preta é obtida da fruta jenipapo ivá. O suco que dela é obtido é quase incolor, mas depois de esfregado no corpo, em contato com o ar, começa a escurecer até ficar preto.
- a) No caso do urucum, como se denomina o processo de obtenção do corante usando água?
 - b) Cite dois motivos que justifiquem o uso de água quente em lugar de água fria no processo extrativo do corante vermelho.
 - c) Algum dos processos de pintura corporal, citados no texto, envolve uma transformação química? Responda sim ou não e justifique.

2 UFRJ ATENÇÃO: os símbolos α , β e μ representam três elementos distintos.

O esquema a seguir representa uma reação química que envolve substâncias simples e compostas formadas pelos elementos α , β e μ .



- a) O elemento representado pelo símbolo μ é o principal componente do aço; é um metal de transição do 4º período da tabela periódica e pertence ao mesmo grupo do ósmio.
Identifique o elemento μ e determine o número de nêutrons do seu isótopo de massa atômica 56.
- b) Considere que o elemento β encontra-se na forma de um ânion divalente no reagente $\mu_2\beta_3$.
Escreva os números de oxidação do elemento μ no reagente e no produto da reação.

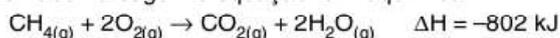
3 Uerj As reações de oxirredução I, II, III, descritas a seguir, compõem o processo de produção do gás metano a partir do carvão, que tem como subproduto o dióxido de carbono.

Nessas reações, o carvão está representado por $C_{(s)}$ em sua forma alotrópica mais estável.

- I. $C_{(s)} + H_2O_{(g)} \rightarrow CO_{(g)} + H_{2(g)}$
II. $CO_{(g)} + H_2O_{(g)} \rightarrow CO_{2(g)} + H_{2(g)}$
III. $C_{(s)} + 2H_{2(g)} \rightarrow CH_{4(g)}$

Entre as vantagens da utilização do metano como combustível estão a maior facilidade de distribuição, a queima com ausência de resíduos e o alto rendimento térmico.

O alto rendimento térmico pode ser observado na seguinte equação termoquímica:

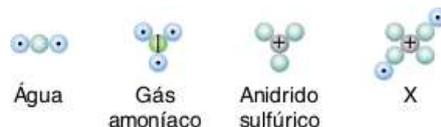


Considere as entalpias de formação das substâncias a seguir:

Substâncias	Entalpia de formação (kJ . mol ⁻¹)
H ₂ O _(g)	-242
CO _(g)	-110
CO _{2(g)}	-393

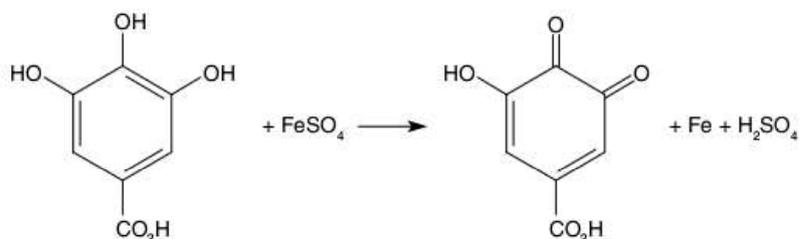
Identifique os agentes redutores nas equações II e III e escreva a equação termoquímica que representa a produção do metano a partir do carvão.

4 UFRJ O cientista John Dalton foi um dos pioneiros na tentativa de ordenar e definir propriedades dos elementos e das moléculas. Segundo sua Teoria Atômica, apresentada em 1803, toda a matéria seria composta por pequenas partículas indivisíveis chamadas átomos. Átomos do mesmo elemento possuiriam as mesmas características, podendo se ligar entre si ou a outros elementos, formando moléculas. Como os símbolos dos antigos alquimistas não se ajustavam a sua teoria, Dalton propôs ainda a adoção de novos símbolos para representar os elementos e as moléculas. As figuras a seguir apresentam algumas moléculas representadas com os símbolos criados por Dalton.



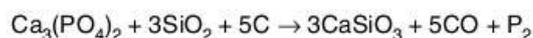
- Escreva a estrutura do ácido nítrico usando a representação de Dalton.
- Apresente o Nox do elemento central da molécula X.

5 UFRJ Uma das tintas empregadas pelos escribas da Idade Média era a chamada tinta ferrogálica, produzida por meio da mistura de extratos de certas plantas com sulfato ferroso. Uma das substâncias presentes nos extratos dessas plantas reage com o sulfato ferroso formando uma mistura de cor negra, segundo a equação representada a seguir.



- Identifique os grupamentos funcionais do reagente orgânico.
- Calcule o número de oxidação médio do carbono no produto orgânico e identifique o agente oxidante da reação.

6 UFRJ O fósforo pode ser produzido industrialmente por meio de um processo eletrotérmico no qual fosfato de cálcio é inicialmente misturado com areia e carvão; em seguida, essa mistura é aquecida em um forno elétrico onde se dá a reação representada a seguir.



- Calcule a variação do número de oxidação do elemento que sofre redução.
- Determine a quantidade máxima, em mols, de fósforo formado quando são colocados para reagir 8 mols de $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ com 18 mols de SiO_2 e 45 mols de carbono.

7 Unesp (Adapt.) A hidrazina (N_2H_4) e o tetróxido de dinitrogênio (N_2O_4) formam uma mistura autoignitora que tem sido utilizada em propulsores de foguetes. Os produtos da reação são nitrogênio e água. Forneça a equação química balanceada para essa reação e a estrutura de Lewis para a molécula do reagente redutor. Indique o NOX do nitrogênio nos compostos nitrogenados envolvidos nesse processo.

Dado: Números atômicos: H = 1; N = 7; O = 8.

8 UFRJ A produção de energia nas usinas de Angra 1 e Angra 2 é baseada na fissão nuclear de átomos de urânio radioativo ^{238}U . O urânio é obtido a partir de jazidas minerais, na região de Caetité, localizada na Bahia, onde é beneficiado até a obtenção de um concentrado bruto de U_3O_8 , também chamado de “yellowcake”. O concentrado bruto de urânio é processado através de uma série de etapas até chegar ao hexafluoreto de urânio, composto que será submetido ao processo final de enriquecimento no isótopo radioativo ^{238}U , conforme o esquema a seguir.



Com base no esquema:

- apresente os nomes do oxiácido e da base utilizados no processo.
- indique os números de oxidação do átomo de urânio nos compostos U_3O_8 e $(\text{NH}_4)_2\text{U}_2\text{O}_7$.

9 Ufop Pinturas a óleo tendem a escurecer com o tempo. Tal escurecimento é consequência da reação do PbO , usado como pigmento branco das tintas, com H_2S proveniente da poluição do ar. Isso leva à formação de um produto de cor preta, o PbS . A recuperação das pinturas requer o tratamento com soluções de peróxido de hidrogênio, conforme a seguinte equação não balanceada:



- Faça o balanceamento dessa equação.
- Indique:
 Agente redutor: _____
 Agente oxidante: _____
- Calcule o volume de uma solução de peróxido de hidrogênio 20% v/v necessário para remover completamente uma camada de 1,195 g do PbS .
 Dado: densidade H_2O_2 pura = 1,4 g/mL.

Exercícios propostos

Oxirredução

1 Cesgranrio Dado o grupo de compostos clorados apresentados a seguir, os números de oxidação do cloro são, respectivamente:

Dados: KClO_4 ; $\text{Mg}(\text{ClO}_3)_2$; NaClO ; AlCl_3 ; Cl_2 .

- (a) +7, +6, +2, +1, 0
- (b) +7, +5, +1, -1, 0
- (c) +7, +5, -1, -1, -1
- (d) +5, +3, +1, -3, 0
- (e) +3, -3, +1, -1, 0

2 Cesgranrio Os números de oxidação dos halogênios nos compostos NaCl , NaClO_3 , KI , I_2 , NH_4IO_3 são, respectivamente:

- (a) +1, +3, 0, -2, +4
- (b) +1, -5, -1, 0, +5
- (c) -1, -5, +1, 0, -5
- (d) -1, +5, -1, 0, +5
- (e) -1, -3, +1, 0, -4

3 Fatec O nitrogênio possui número de oxidação -3 no composto:

- (a) HNO_2
- (b) HNO_3
- (c) NH_3
- (d) NF_3
- (e) N_2O_3

4 UFRJ A hidroxiapatita [$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$], sintetizada em laboratório, é utilizada para a preparação de implantes ósseos e dentários.

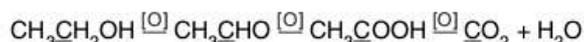
Este composto biocerâmico pode ser obtido por meio de gotejamento de soluções de nitrato de cálcio e de fosfato de amônio em uma solução aquecida de nitrato de amônio.

- a) Determine o número de oxidação do fósforo na hidroxiapatita.
- b) Escreva a fórmula molecular do nitrato de amônio.

5 Cesgranrio Assinale, entre as opções abaixo, a fórmula do composto no qual o fósforo está no maior estado de oxidação.

- (a) H_3PO_3
- (b) H_2PO_3
- (c) H_3PO_2
- (d) $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_5$
- (e) HPO_3

6 PUC-MG Considere a sequência das reações:

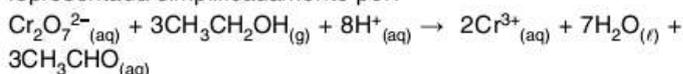


Observa-se que os carbonos assinalados, da esquerda para a direita, têm, respectivamente, os seguintes números de oxidação:

- (a) 0, -1, +3, +4
- (b) -1, +1, +3, +3

- (c) -1, +1, +2, +4
- (d) -1, +1, +3, +4
- (e) -1, +1, +3, -4

7 UFMG Os bafômetros mais simples são pequenos tubos descartáveis com uma mistura que contém ânions dicromato (de cor amarelo-alaranjada) em meio ácido. A detecção da embriaguez é visual, pois a reação do dicromato com o álcool leva à formação do cátion Cr^{3+} (de cor verde). Essa reação pode ser representada simplificada por:



Sobre essa reação, assinale a alternativa falsa.

- (a) O dicromato age como oxidante na reação.
- (b) O álcool é oxidado a ácido carboxílico.
- (c) O pH do sistema aumenta devido à reação.
- (d) O número de oxidação inicial do cromo é +6.

8 UFRJ Um dentista decidiu fazer uma comparação entre as quantidades de flúor existentes em duas diferentes pastas de dente. A tabela a seguir apresenta as massas dos compostos fluorados presentes em cada tubo das pastas A e B.

Pasta	Massa do composto fluorado
A	0,21 g de NaF
B	0,72 g de $\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}$

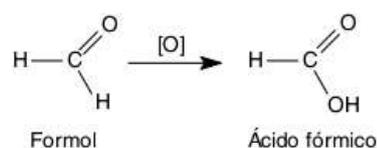
- a) Compare, realizando os cálculos necessários, as massas de flúor existentes em cada tubo das pastas A e B.
- b) Qual o número de oxidação do fósforo no composto $\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}$?

Dados: Na = 23 u, F = 19 u, P = 31 u, O = 16 u.

9 FEI Os números de oxidação do cloro nos seguintes compostos: ácido clórico, ácido cloroso, ácido hipocloroso e ácido perclórico são, respectivamente:

- (a) +1, +3, +5, +7
- (b) +7, +5, +3, +1
- (c) +3, +1, +5, +7
- (d) +5, +3, +1, +7
- (e) +5, +7, +1, +3

10 Uerj O formol ou formalina é uma solução aquosa de metanal, utilizada na conservação dos tecidos de animais e cadáveres humanos para estudos em Biologia e Medicina. Ele é oxidado a ácido fórmico, segundo a equação a seguir, para evitar que os tecidos animais sofram deterioração ou oxidação.



Nessa transformação, o número de oxidação do carbono sofreu uma variação de:

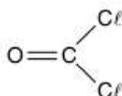
- (a) -4 para +4.
- (b) -3 para -2.
- (c) -2 para -1.
- (d) 0 para +2.

11 PUC-MG As estruturas: CH_4 , CH_3OH , HCHO , HCOOH constituem compostos que apresentam aspectos comuns entre si. É correto afirmar que:

- (a) os carbonos estão em ordem crescente de números de oxidação.
- (b) em solução aquosa funcionam como ácidos.
- (c) são isômeros funcionais.
- (d) em solução aquosa são bons condutores de corrente elétrica.

12 FGV

No recente atentado terrorista ocorrido na cidade japonesa de Yokohama, foi lançado fosgênio, representado na figura a seguir, num trem subterrâneo.



Os elementos químicos que compõem essa substância têm números de oxidação:

- I. carbono
- II. cloro
- III. oxigênio
- (a) (I) +4, (II) -1, (III) -2.
- (b) (I) -4, (II) +1, (III) -2.
- (c) (I) +3, (II) -1, (III) -2.
- (d) (I) -3, (II) +1, (III) +2.
- (e) (I) 0, (II) -1, (III) +2.

13 Fuvest

O material cerâmico $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, supercondutor a baixas temperaturas, é preparado por tratamento adequado na mistura Y_2O_3 , BaCO_3 e CuO . Nesse supercondutor, parte dos átomos de cobre tem número de oxidação igual ao do cobre no CuO ; a outra parte tem número de oxidação incomum.

- a) Dê o número de oxidação do ítrio, do bário e do cobre nos compostos usados na preparação do material cerâmico.
- b) Calcule os números de oxidação do cobre no composto $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$.

14 Mackenzie

A espécie química na qual o nitrogênio apresenta número de oxidação máximo é:

- (a) $(\text{NH}_4)^{+1}$
- (b) N_2O_3
- (c) N_2
- (d) N_2O
- (e) $(\text{NO}_3)^{-1}$

15 Puccamp

Descobertas recentes da Medicina indicam a eficiência do óxido nítrico, NO , no tratamento de determinado tipo de pneumonia. Sendo facilmente oxidado pelo oxigênio a NO_2 quando preparado em laboratório, óxido nítrico deve ser recolhido em meio que não contenha O_2 . Os números de oxidação do nitrogênio no NO e NO_2 são, respectivamente:

- (a) +3 e +6.
- (b) +2 e +4.
- (c) +2 e +2.
- (d) zero e +4.
- (e) zero e +2.

16 Nos compostos CCl_4 , CHCl_3 , CH_2Cl_2 , CH_3Cl e CH_4 , os números de oxidação dos carbonos são, respectivamente:

- (a) +4, +2, 0, -2, -4
- (b) -4, -2, 0, +2, +4
- (c) +4, +2, +1, -2, +4
- (d) -2, +4, 0, +2, +4
- (e) -2, -4, -2, +2, -4

Conceito de oxidação e redução

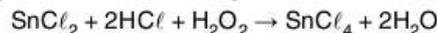
17 Cesgranrio As afirmações a seguir são relativas às reações de oxirredução.

- I. Oxidação é ganho de elétrons, e redução, perda de elétrons.
- II. Elemento oxidante é o responsável pela oxidação e, portanto, é aquele cujo número de oxidação aumenta.
- III. O número de elétrons cedidos pelo redutor é igual ao número de elétrons ganhos pelo oxidante.
- IV. O elemento reduzido recebe elétrons.

Assinale as alternativas verdadeiras.

- (a) Somente I e II.
- (b) Somente I, III e IV.
- (c) Somente II, III e IV.
- (d) Somente III e IV.
- (e) Todas são verdadeiras.

18 Cesgranrio Observe a reação:



A partir dela, podemos afirmar corretamente que o:

- (a) Sn e o Cl sofrem oxidação.
- (b) Sn sofre oxidação, e o O, redução.
- (c) Sn sofre oxidação, e o HCl , redução.
- (d) H_2O_2 sofre redução, e o Cl , oxidação.
- (e) H_2O_2 sofre oxidação, e o Sn, redução.

19 Unicamp Nas salinas, após a remoção da maior parte dos sais da água do mar, sobra uma solução que contém ainda muitos componentes, como o brometo (Br). Borbulhando-se nessa solução uma corrente de gás cloro (Cl_2), numa certa temperatura, obtêm-se vapores de bromo (Br_2).

- a) Escreva a equação da reação do brometo com o cloro.
- b) Indique qual é o oxidante e qual é o redutor.

20 UFMT Uma reação de importância comercial e que emprega água é a redução do vapor por meio de coque a altas temperaturas: $C + HOH \rightarrow CO + H_2$ à temperatura de 1.000 °C. A mistura de monóxido de carbono e gás hidrogênio, denominada gás-d'água, constitui um combustível satisfatório em que o gás natural não existe ou é mais caro.

Diante do exposto, julgue os itens.

- O coque (C) nesta importante reação está sendo reduzido, sendo portanto agente oxidante.
- Na redução do vapor-d'água a altas temperaturas pelo coque, além de produzir gás de importância comercial, reduz o hidrogênio de +1 para 0 (zero).
- Esta importante reação comercial trata-se de uma reação redox, pois está ocorrendo oxidação e redução ao mesmo tempo.
- O oxigênio é o único elemento nesta reação que não sofre variação no seu estado de oxidação.

21 UFU A transformação química que exige um agente oxidante para que o produto indicado seja obtido é:

- (a) $n^{2+} \rightarrow Zn$
- (b) $Mn^{2+} \rightarrow MnO_2$
- (c) $ClO^- \rightarrow Cl^-$
- (d) $SO_3 \rightarrow SO_4^{-2}$

22 Cesgranrio Tratando-se o fósforo branco (P_4), com solução aquosa de ácido nítrico (HNO_3), obtém-se ácido fosfórico e monóxido de nitrogênio, segundo a equação química equilibrada:



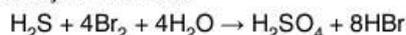
Os agentes oxidante e redutor desta reação são, respectivamente:

- (a) P_4 e HNO_3
- (b) P_4 e H_2O
- (c) HNO_3 e P_4
- (d) H_2O e HNO_3
- (e) H_2O e P_4

23 Faap Quando um íon potássio passa a potássio metálico, podemos afirmar que ocorreu:

- (a) redução do íon potássio.
- (b) oxidação do íon potássio.
- (c) oxirredução do íon potássio.
- (d) perda de um elétron no íon potássio.
- (e) faltam dados para qualquer afirmação.

24 FEI Na reação de redox:



Quanto ao agente oxidante e ao agente redutor, respectivamente, assinale a alternativa correta.

- (a) Br_2 (perde elétrons) e H_2S (recebe elétrons)
- (b) Br_2 (recebe elétrons) e H_2S (perde elétrons)
- (c) H_2S (perde elétrons) e Br_2 (recebe elétrons)
- (d) H_2O (recebe elétrons) e H_2S (perde elétrons)
- (e) H_2S (perde elétrons) e H_2O (recebe elétrons)

25 UFF Os tira-manchas, vendidos nos mercados, agem ou por fenômeno de solubilidade ou por reações químicas, em particular, reações redox. As manchas de materiais gordurosos são, em geral, removidas por tetracloretileno. As de ferrugem envolvem reações do óxido de ferro (III) com o ácido ascórbico e as de sangue são removidas com soluções que contêm o hipoclorito de sódio.

Com base no texto apresentado, podemos afirmar que os fenômenos sofridos pelos constituintes das manchas em questão são, respectivamente:

- (a) saponificação, solubilização, oxidação.
- (b) precipitação, saponificação, oxidação.
- (c) oxidação, precipitação, solubilização.
- (d) solubilização, oxidação, redução.
- (e) solubilização, redução, oxidação.

26 Vunesp A reação entre alumínio metálico e cloreto de cobre (II) produz cloreto de alumínio e cobre metálico.

- a) Escrever a equação balanceada da reação.
- b) Qual é o agente oxidante e o agente redutor da reação?

27 Fuvest O cientista e escritor Oliver Sacks, em seu livro *Tio Tungstênio*, nos conta a seguinte passagem de sua infância:

"Ler sobre [Humphry] Davy e seus experimentos estimulou-me a fazer diversos outros experimentos eletroquímicos... Devolvi o brilho às colheres de prata de minha mãe colocando-as em um prato de alumínio com uma solução morna de bicarbonato de sódio [NaHCO₃]".

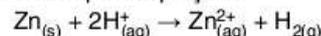
Pode-se compreender o experimento descrito, sabendo-se que – objetos de prata, quando expostos ao ar, enegrecem devido à formação de Ag_2O e Ag_2S (compostos iônicos).

– as espécies químicas Na^+ , Al^{3+} e Ag^+ têm, nessa ordem, tendência crescente para receber elétrons.

Assim sendo, a reação de oxirredução, responsável pela devolução do brilho às colheres, pode ser representada por:

- (a) $3Ag^+ + Al^0 \rightarrow 3Ag^0 + Al^{3+}$
- (b) $Al^{3+} + 3Ag^0 \rightarrow Al^0 + 3Ag^+$
- (c) $Ag^0 + Na^+ \rightarrow Ag + Na^0$
- (d) $Al^0 + 3Na^+ \rightarrow Al^{3+} + 3Na^0$
- (e) $3Na^0 + Al^{3+} \rightarrow 3Na^+ + Al^0$

28 FEI A corrosão do zinco pelo ácido clorídrico em solução aquosa é representada pela equação:

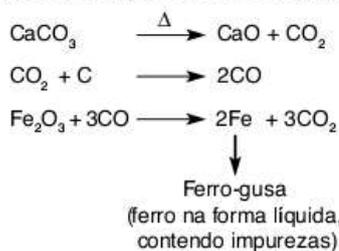


Assinale a alternativa falsa.

- (a) O zinco sofre oxidação porque perdeu elétrons.
- (b) O íon H^+ sofre redução porque ganhou elétrons.
- (c) O zinco aumentou o número de oxidação.
- (d) O íon H^+ diminuiu o número de oxidação.
- (e) O zinco é o agente oxidante.

29 PUC-Rio Ferro gusa é o principal produto obtido no alto forno de uma siderúrgica. As matérias-primas utilizadas são: hematita (Fe_2O_3 mais impurezas), calcário (CaCO_3 mais impurezas), coque (C) e ar quente.

Considere as principais reações que ocorrem no alto forno:



- A partir de uma tonelada de hematita com 10 % de impurezas em massa, calcule a quantidade máxima, em kg, que se pode obter de ferro gusa (Fe mais 7 %, em massa de impurezas).
- Escreva a fórmula dos agentes redutores nas reações de oxirredução.
- Dentre os reagentes e produtos presentes, identifique e escreva a reação do anidrido com a água.

30 Fuvest Sabendo que os números de oxidação do H e do O são, respectivamente, +1 e -2, quais das equações representam reações de oxirredução?

- $\text{HCOOH} + \text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{HCOOCH}_3 + \text{H}_2\text{O}$
- $2\text{CH}_3\text{OH} \xrightarrow{\text{H}_2\text{SO}_4} \text{CH}_3\text{OCH}_3$
- $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \xrightarrow[\text{CrO}_3]{\text{H}_2\text{SO}_4} \text{CH}_3\text{COOH}$

- Somente A.
- A e B.
- A e C.
- B e C.
- Somente C.

31 Unesp Sabe-se que algumas frutas e legumes, tais como a banana e a batata, escurecem quando expostas ao oxigênio do ar. O escurecimento é devido a uma reação, catalisada por uma enzima, que ocorre entre o oxigênio e compostos fenólicos presentes no alimento. É conhecido que a adição de gotas de limão, o qual contém ácido ascórbico, evita o escurecimento. No entanto, se o limão for substituído por vinagre, o escurecimento não é evitado. Com relação a esse fato, analise as afirmações seguintes.

- O ácido ascórbico é um composto antioxidante.
- Embalar o alimento a vácuo é procedimento alternativo de prevenção do escurecimento de frutas e legumes.
- O fator responsável pela prevenção do escurecimento das frutas e legumes é a acidez.

Está correto apenas o contido em:

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

Balanceamento por oxirredução

32 Mackenzie Ao se fazer o balanceamento, usando os menores coeficientes inteiros, a equação cuja soma desses coeficientes é igual a sete é:

- $\text{C} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$
- $\text{P} + \text{O}_2 \rightarrow \text{P}_2\text{O}_5$
- $\text{Fe} + \text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3$
- $\text{S} + \text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_3$
- $\text{N}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HNO}_3$

33 UFRRJ A determinação do teor de cloro ativo em alvejantes que contêm hipoclorito, como é o caso da água sanitária, pode ser feita através de titulação redox. Neste caso, utiliza-se uma solução padronizada de iodo (I_2) como titulante. A padronização de soluções de I_2 normalmente é feita com ácido arsenioso (H_3AsO_3) através da seguinte reação:



É correto dizer que:

- o I_2 é o agente redutor da reação.
- o número de oxidação do As no H_3AsO_3 é +5.
- o H_3AsO_3 é o agente redutor da reação.
- o balanceamento da equação não está correto.
- o I_2 sofre oxidação.

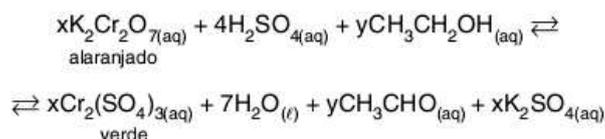
34 Mackenzie

Supondo que os círculos vazio e cheio, respectivamente, signifiquem átomos diferentes, então o esquema a seguir representará uma reação química balanceada se substituirmos as letras X, Y e W, respectivamente, pelos valores:



- 1, 2 e 3.
- 1, 2 e 2.
- 2, 1 e 3.
- 3, 1 e 2.
- 3, 2 e 2.

35 Unesp Uma das maneiras de verificar se um motorista está ou não embriagado é utilizar os chamados bafômetros portáteis. A equação envolvida na determinação de etanol no hálito do motorista está representada a seguir.



- Considerando os reagentes, escreva a fórmula química e o nome do agente redutor.
- Calcule a variação do número de oxidação do crômio e forneça os valores para os coeficientes x e y na equação apresentada.

36 UFBA Na questão a seguir, escreva nos parênteses a soma dos itens corretos.



Após o balanceamento, com os menores coeficientes inteiros, da equação química anterior, pode-se afirmar que:

- 01 dois moles de MnO_4^- reagem com três moles de IO_3^- .
- 02 o número de oxidação do iodo, no íon periodato, é +5.
- 04 a água atua como agente redutor.
- 08 o elemento químico manganês é oxidado.
- 16 o íon permanganato atua como agente oxidante.
- 32 a reação envolve transferência de elétrons.

Soma =

37 UFBA Na questão a seguir, escreva nos parênteses a soma dos itens corretos.

Se 1,27 g de cobre metálico reage com 0,32 g de oxigênio molecular, pode-se afirmar que, nessa reação:

Dados: Cu = 63,5 u; O = 16,0 u.

- 01 dois moles de cobre reagiram com um mol de oxigênio, O_2 .
- 02 o número de oxidação do cobre, no produto formado, é +2.
- 04 $2\text{Cu}_{(\text{s})} + \text{O}_{2(\text{g})} \rightarrow 2\text{CuO}_{(\text{s})}$ é a equação balanceada da reação, com os menores coeficientes inteiros.
- 08 o oxigênio tanto é reagente quanto produto.
- 16 formam-se 1,59 g de óxido de cobre (II).
- 32 o cobre atua como agente redutor.

Soma =

38 IME São dadas as equações químicas, não ajustadas, a seguir.

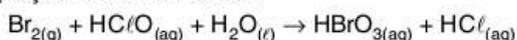


Para cada uma dessas equações, determine:

- a) os seus coeficientes, considerando os menores números inteiros possíveis;
- b) o agente redutor;
- c) o agente oxidante.

39 ITA Borbulhando dióxido de enxofre (SO_2) através de uma solução de bicromato de potássio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) acidulada com ácido sulfúrico, a solução adquire uma cor violácea devido à formação de sulfato de cromo (III) ($\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$). Escreva a equação química balanceada para a reação de oxirredução envolvida, deixando claro o método e/ou princípios para fazer o balanceamento da equação química.

40 CFTMG A obtenção do ácido clorídrico é representada pela equação não balanceada:



Considerando essa equação, é incorreto afirmar que:

- (a) o cloro sofre uma redução.
- (b) o gás bromo atua como agente redutor.
- (c) a variação do número de oxidação do bromo é igual a 5.
- (d) a soma dos coeficientes mínimos e inteiros da equação é 12.

41 Mackenzie Da equação abaixo, afirma-se que:



- I. após o balanceamento, o coeficiente mínimo inteiro da água é igual a 8.
- II. o peróxido de hidrogênio atua como oxidante.
- III. no MnSO_4 , o número de oxidação do manganês é igual a +1.
- IV. o permanganato de potássio é o agente oxidante.

Das afirmações feitas, são corretas apenas:

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

42 Fuvest O titânio pode ser encontrado no mineral ilmenita, FeTiO_3 . O metal ferro e o óxido de titânio (IV) sólido podem ser obtidos desse mineral, a partir de sua reação com monóxido de carbono. Tal reação forma, além dos produtos indicados, um composto gasoso.

- a) Escreva a equação química balanceada da reação da ilmenita com monóxido de carbono, formando os três produtos citados.
- b) Um outro método de processamento do mineral consiste em fazer a ilmenita reagir com cloro e carvão, simultaneamente, produzindo cloreto de titânio (IV), cloreto de ferro (III) e monóxido de carbono. Considere que, na ilmenita, o estado de oxidação do ferro é +2. Preencha a tabela, indicando, para a reação descrita neste item, todos os elementos que sofrem oxidação ou redução e também a correspondente variação do número de oxidação.

	Elementos	Variação do número
sofre oxidação		
sofre redução		

- c) Que massa de ferro pode ser obtida, no máximo, a partir de $1,0 \times 10^3$ mols de ilmenita? Mostre os cálculos.

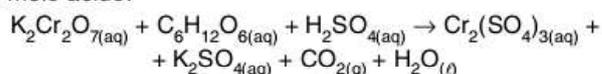
Dados: massas molares (g/mol)

O 16

Ti 48

Fe 56

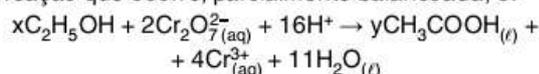
43 FGV As reações químicas de oxirredução são importantes no nosso cotidiano; muitas delas fazem parte das funções vitais dos organismos de plantas e animais, como a fotossíntese e a respiração. O cromo trivalente é reconhecido atualmente como um elemento essencial no metabolismo de carboidratos e lipídeos, sendo que sua função está relacionada ao mecanismo de ação da insulina. Ao contrário do íon trivalente, no estado de oxidação VI, o cromo é classificado como composto mutagênico e carcinogênico em animais. A equação química, não balanceada, apresenta a redução do cromo(VI) pela glicose, em meio ácido:



A soma dos coeficientes estequiométricos dos reagentes dessa equação química balanceada é igual a:

- (a) 17
- (b) 19
- (c) 21
- (d) 23
- (e) 25

44 Vunesp A reação de etanol com o íon dicromato ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) é a base do teste do bafômetro. O íon dicromato alaranjado, em presença de etanol, transforma-se no íon Cr^{3+} , que é verde. Forma-se também ácido acético no processo. A equação química da reação que ocorre, parcialmente balanceada, é:



- a) Quais os valores de x e y na equação? Indique os agentes oxidante e redutor.
- b) Se 0,3 mol de etanol for consumido, calcule quantos mols de íons Cr^{3+} se formam no processo.

45 Cesgranrio Após o balanceamento da equação $\text{MnO}_4^- + \text{Fe}^{+2} + \text{H}^+ \rightarrow \text{Mn}^{+2} + \text{Fe}^{+3} + \text{H}_2\text{O}$, os coeficientes do Fe^{+2} e do Fe^{+3} serão, respectivamente:

- (a) 1 e 1.
- (b) 2 e 3.
- (c) 3 e 2.
- (d) 3 e 3.
- (e) 5 e 5.

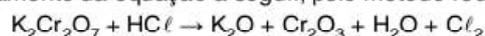
46 Cesgranrio Nas análises volumétricas realizadas nos laboratórios, costuma-se empregar permanganato de potássio para reagir com sulfato ferroso, em meio ácido, segundo a equação iônica a seguir:



Entre as opções que se seguem a respeito do que ocorre nessa análise, é incorreto afirmar que:

- (a) MnO_4^- reage com Fe^{+2} na relação molar de 2:1.
- (b) Fe^{+2} é a espécie redutora do sistema.
- (c) o permanganato de potássio é o agente oxidante.
- (d) o equivalente-grama do KMnO_4 é o seu mol dividido por 5.
- (e) o equivalente-grama do FeSO_4 é o seu mol dividido por 1.

47 Mackenzie A soma dos menores coeficientes inteiros do balanceamento da equação a seguir, pelo método redox, é:



- (a) 15
- (b) 6
- (c) 5
- (d) 12
- (e) 10

TEXTOS COMPLEMENTARES

Vitamina C

Introdução

A vitamina C, ou simplesmente, ácido ascórbico (AA), é vitamina hidrossolúvel e termolábil. Os seres humanos e outros primatas, bem como o cobaio, são os únicos mamíferos incapazes de sintetizar o AA. Neles, a deficiência, geneticamente determinada, da gulonolactona oxidase impede a síntese do ácido L-ascórbico a partir da glicose.

A dose recomendada para manutenção de nível de saturação da vitamina C no organismo é de cerca de 100 mg por dia. Em situações diversas, tais como infecções, gravidez e amamentação, e em tabagistas, doses ainda mais elevadas são necessárias. A vitamina C encontra-se na natureza sob duas formas: reduzida ou oxidada (ácido deidroascórbico); ambas são igualmente ativas, porém a forma oxidada está muito menos difundida nas substâncias naturais. A transformação do AA em ácido deidroascórbico ocorre normalmente no interior do organismo e é reversível, permitindo que uma de suas substâncias possa sempre ser transformada na outra. Essa capacidade de transformação funciona como um sistema oxidorredutor capaz de transportar hidrogênio nos processos de respiração, no nível celular. O ácido ascórbico participa dos processos celulares de oxirredução, como também é importante na biossíntese das catecolaminas. Previne o escorbuto, é importante na defesa do organismo contra infecções e fundamental na integridade das paredes dos vasos sanguíneos. É essencial para a formação das fibras colágenas existentes em praticamente todos os tecidos do corpo humano (derme, cartilagem e ossos).

Histórico

Relatos encontrados em papiros antigos demonstram que desde 1515 a.C. os egípcios tinham conhecimento do escorbuto. Gregos e romanos tiveram suas forças militares dizimadas pela doença. No final da Idade Média, o escorbuto tornou-se epidêmico no norte e centro da Europa.

Entretanto, foi no século 18, com as grandes e longas viagens marítimas, responsáveis pelo aumento significativo dessa afecção, que a importância da vitamina C ficou evidente. Os marinheiros que permaneciam a bordo por longos períodos, sem renovar seus suprimentos alimentares, morriam de escorbuto.

Desencadeada pela deficiência de vitamina C no organismo, essa doença caracteriza-se por manifestações hemorrágicas (petéquias, equimoses, sangramento das gengivas), edema nas articulações, fadiga, lassidão, tonteados, anorexia, alterações cutâneas, infecções e morte.

James Lind, médico escocês da Marinha Britânica, foi o primeiro a correlacionar a alta morbidade e mortalidade dos marinheiros ingleses com a deficiência da vitamina C. Em 1747, documentou a ingestão de sucos cítricos no tratamento do escorbuto, realizando o primeiro estudo controlado de que se tem notícia na Medicina. Comparou grupos de tratamento e comprovou que o grupo que recebeu duas laranjas e um limão por dia melhorou drasticamente da doença em uma semana. Os resultados de sua experiência foram publicados em 1753. Em 1795, tornou-se obrigatória, na Marinha Britânica, a ingestão diária de sumos de frutas cítricas.

Em 1911, o bioquímico polonês Casimir Funk utilizou pela primeira vez o termo vitamina para se referir a certas substâncias alimentares imprescindíveis à saúde. Funk foi o descobridor da niacinamida, o fator antiberibéri, e criou a expressão vital amin (amina vital), que deu origem à palavra vitamina. Em 1919, Drummond propôs chamar o fator antiescorbúico de "C".

Em 1928, o cientista húngaro Albert von Szent-Gyorgyi (1893-1986) descobriu e isolou o fator antiescorbuto em vários alimentos, denominando-o vitamina C. Pouco depois, Waugh e King identificaram o mesmo agente antiescorbúico de Szent no sumo do limão. Hirst e Haworth, em 1933, anunciaram a estrutura da vitamina C e sugeriram, em conjunto com Szent-Gyorgyi, a mudança do nome para ácido ascórbico, por inferência a suas propriedades antiescorbúicas. No mesmo ano de 1933, Reichstein e colaboradores publicam as sínteses do ácido D-ascórbico e do ácido L-ascórbico, que ainda hoje formam a base da produção industrial da vitamina C. Conseguiram comprovar que o ácido L-ascórbico sintetizado possui a mesma atividade biológica da substância natural. Em 1937, Haworth (Química) e Szent-Gyorgyi (Medicina) são agraciados com o Prêmio Nobel por seus trabalhos com a vitamina C.

Foram, entretanto, as pesquisas do químico americano Linus Pauling (1901-1994), também ganhador do Prêmio Nobel, que popularizaram a vitamina C. Pauling recomendava megadoses da vitamina para o combate de resfriados, gripes e outras viroses, bem como na prevenção do câncer e outras doenças degenerativas.

Mecanismos de ação

O ácido L-ascórbico é vital para o funcionamento das células, e isso é particularmente evidente no tecido conjuntivo, durante a formação do colágeno. Na pele, colágenos tipos I e III contribuem com 85 a 90% e 8 a 11% do colágeno total sintetizado, respectivamente. O AA é cofator para duas enzimas essenciais na biossíntese do colágeno. A lisil e a prolil hidroxilases catalisam a hidroxilação dos resíduos prolil e lisil nos polipeptídeos colágenos, e essas modificações pós-translacionais permitem a formação e estabilização do colágeno de tripla hélice, e sua subsequente secreção no espaço extracelular como procolágeno. O procolágeno é então transformado em tropocolágeno, e finalmente fibras colágenas são formadas por um rearranjo espacial espontâneo das moléculas tropocolágenas. Consequentemente, a hidroxilação é uma fase crítica na biossíntese de colágeno, uma vez que regula a formação da tripla hélice, da excreção do procolágeno e do cross-linking do tropocolágeno. A lisil e a prolil hidroxilase são enzimas férricas. A vitamina C, como cofator, previne a oxidação do ferro e, portanto, protege as enzimas contra a autoinativação. Dessa forma, promove a síntese de uma trama colágena madura e normal por meio da perfeita manutenção da atividade das enzimas lisil e prolil hidroxilases. Além de atuar como importante cofator para as enzimas já citadas, tem sido demonstrado que a vitamina C regula também a síntese de colágeno tipos I e III, pelos fibroblastos dérmicos humanos. Trabalho recente demonstrou que, embora a capacidade proliferativa e a síntese de colágeno sejam idade-dependentes, o ácido ascórbico é capaz de estimular a proliferação celular, bem como a síntese de colágeno pelos fibroblastos dérmicos, independente da idade do paciente. O AA foi capaz de vencer a capacidade proliferativa reduzida dos fibroblastos dérmicos de indivíduos idosos (78-93 anos), assim como aumentar a síntese de colágeno em níveis similares aos de células de recém-natos (três a oito dias de vida). Esses resultados sugerem que os níveis basais reduzidos da síntese de colágeno em "células velhas" não são devidos a níveis reduzidos de RNA-m dos colágenos I e III, mas sim a eventos reguladores pós-translacionais. Sendo assim, uma vez que o AA é capaz de superar a proliferação diminuída dos fibroblastos dérmicos na pele envelhecida e, ao mesmo tempo, induzir a síntese de colágeno tipos I e III, ele deve se mostrar vantajoso e benéfico no processo de cicatrização.

A matriz extracelular dérmica é responsável pela capacidade elástica e de resistência da pele. Sua alteração, particularmente no curso do envelhecimento, repercutirá na perda das propriedades mecânicas cutâneas e no desenvolvimento das rugas. As modificações quantitativas desses dois tipos de colágeno (I e III) durante o envelhecimento foram descritas tanto *in vitro* como *in vivo*, relacionadas à intensidade de irradiação UV.

Foi demonstrado que a produção dos colágenos I e III é estimulada pelo AA, porém mais intensamente no caso do colágeno tipo I. A exposição solar é um acelerador do envelhecimento celular dérmico, sobretudo em sua capacidade de sintetizar os constituintes da matriz celular, mesmo em resposta ao estímulo pelo AA. Os fibroblastos da região pré-auricular (fotoexposta) tiveram sua capacidade de resposta ao AA menor do que a dos fibroblastos da região mamária (não fotoexposta). Ficou demonstrado que, mesmo na camada dérmica, fatores ambientais, como fotoexposição, podem afetar a resposta dos fibroblastos e acelerar o envelhecimento celular. A partir

dessas considerações, sugere-se que a diminuição da resposta ao AA possa ser utilizada para quantificar o envelhecimento celular na derme humana, evidenciando a eficácia do tratamento com AA no envelhecimento cutâneo.

O mecanismo pelo qual o AA atua na síntese de colágeno é complexo e ainda não totalmente esclarecido. Recentemente, ficou demonstrado que a vitamina C tópica aumenta o nível de RNA-m dos colágenos I e III, suas enzimas de conversão e o inibidor tissular das metaloproteínas matriciais do tipo 1, na derme humana.

As proteínas da matriz do tecido conjuntivo são degradadas por várias proteases, principalmente as metaloproteases, dentre as quais se destacam as collagenases intersticiais, que mediam o passo inicial da degradação do colágeno.

O papel do AA no metabolismo do tecido conjuntivo tem sido reconhecido há muito tempo, mas, sobretudo a partir do século 16, quando o escorbuto começou a ser prevenido com sumo de frutas cítricas, isso ficou mais evidente. Depois, o AA foi tido como cofator essencial na hidroxilação da prolina e da lisina, aminoácidos necessários para estrutura e função do colágeno. Estudos conduzidos com cultura de fibroblastos de pele humana demonstraram que o AA estimularia a síntese de colágeno preferencialmente sem afetar a síntese de proteínas não colágenas. Esse efeito não estaria relacionado à propriedade de cofator, do AA, nas reações de hidroxilação pós-translacionais envolvendo a síntese de colágeno, mas sim mediante transcrição genética. A mensuração dessa atividade revelou aumento das cadeias pró-alfa 1 (I) e pró-alfa 2(I) de quatro vezes e da pró-alfa 1 (III) de três vezes, na presença de AA sem aumento na atividade transcritora de genes não colágenos.

O AA estimula a síntese de colágeno especificamente, aumentando os níveis de RNA-m para três diferentes cadeias pró-alfa, codificadas por genes que estão localizados em três cromossomos distintos. A pró-alfa 1, no cromossoma 17, a pró-alfa no cromossoma 7 e a pró-alfa 3 no cromossoma 2. Possivelmente, o AA atua diretamente, estimulando a transcrição individual dos genes ou, de alguma maneira, a estabilidade do RNA-m individual.

Diagnóstico

À medida que a pele envelhece, a derme torna-se fina, e seu conteúdo de colágeno diminui. Essas alterações são aceleradas pela exposição aos raios UV, de forma crônica. A radiação UV gera a formação de radicais livres. Por sua ação na biossíntese de colágeno e por seu efeito redutor de radicais livres, a possibilidade de liberar doses farmacológicas de ácido L-ascórbico via percutânea apresenta-se como uma interessante e importante terapêutica.

Um estudo realizado em cobaio com escorbuto revelou que, durante a deficiência de ácido ascórbico, a pele é o órgão que mais sofre com essa privação, talvez como defesa do organismo, no intuito de poupar órgãos mais nobres.

Os primeiros relatos do uso tópico da vitamina C, a princípio em cobaio, são de cerca de 30 anos atrás. Imai e colaboradores (1967) utilizaram creme de fosfato de ácido ascórbico a 3% nesses animais e observaram sua absorção através da epiderme até a camada basal. Comparando as duas vias de administração, oral e percutânea, ambas de 1g/dia, observou-se melhor resultado em relação ao clareamento da pele com o uso tópico da medicação. Além dessa observação, os autores perceberam que os níveis da vitamina nos locais de aplicação tópica, em comparação com os relativos à vitamina utilizada por via oral, foram mais elevados.

Em relação aos efeitos dos derivados do AA na melanogênese, experimentos com a aplicação tópica de uma pomada contendo fosfato de ácido ascórbico comprovaram que o composto exerce efeito supressor da pigmentação por meio da supressão da ação da tirosinase pelo ácido ascórbico. Embora os estudos tenham prosseguido em relação à utilização da vitamina C tópica, a viabilidade de um produto de uso local, durante muitos anos, foi sempre difícil. O AA é solúvel em água, porém é rapidamente oxidado quando exposto ao ar e não é suficientemente estável para ser aplicado de forma tópica. Por outro lado, sua utilização tópica deve contemplar sua atuação no tecido conjuntivo, devendo, para tanto, penetrar através do extrato córneo e estar disponível para os fibroblastos dérmicos.

Devido à dificuldade de estabilização do AA, vários derivados mais estáveis foram elaborados. Entretanto, embora a estabilidade tenha sido conseguida em muitos deles, o resultado de melhora da pele não era alcançado. Isso se deve ao fato de haver inúmeras variáveis, tais como pH, peso molecular, veículo, percentagem do derivado ascórbico viável na derme, para citar apenas algumas, o que dificulta o desenvolvimento de um produto para aplicação tópica de AA. Não há derivados do AA que demonstrem atividade maior do que o próprio, e os ésteres possuem atividade de vitamina C tanto menor quanto maior for o número de radicais substituídos. O ascorbil 6-palmitato, por exemplo, embora penetre a pele, é ineficiente em sua conversão para o ácido L-ascórbico, a forma ativa da vitamina C. Por sua vez, o ascorbil fosfato de magnésio não é capaz de atravessar o estrato córneo. Embora sejam derivados efetivos da vitamina C para uso oral, não substituem o ácido L-ascórbico nas formulações tópicas.

Estudos da absorção percutânea do ácido L-ascórbico tópico em porcos revelaram a importância do pH na formulação tópica do ácido. Os níveis teciduais do AA só aumentaram com a utilização de formulações com níveis de pH iguais a 3,5 ou menores do que isso.

Vitamina C em percentagens de 5 a 30% também foi testada, e os níveis teciduais foram aumentando proporcionalmente à concentração da vitamina. A concentração de 20% foi a responsável pelo nível máximo de vitamina no tecido. Por razões desconhecidas, concentrações acima desse valor resultaram em diminuição dos níveis teciduais do AA.

Outro achado interessante refere-se ao grau de saturação da vitamina na pele. A aplicação diária de ácido L-ascórbico a 15% formulado em pH 3,2, após três dias, atingiu nível 20 vezes maior de saturação no tecido do que o controle. Após a saturação do reservatório da pele, o ácido L-ascórbico manteve-se estável e presente no tecido com meia-vida de aproximadamente quatro dias.

Como antioxidantes tópicos já demonstraram exercer função de fotoproteção e o próprio ácido L-ascórbico é capaz de diminuir o eritema desencadeado pela irradiação UVB, um reservatório persistente de antioxidantes seria uma estratégia interessante e atrativa de fotoproteção em comparação com os filtros solares que necessitam ser aplicados diariamente.

Os radicais livres gerados a partir da irradiação solar, do fumo, poluição etc. causam oxidação dos ácidos nucleicos, proteínas e lipídios, alterando o DNA, bem como sua reparação, disparando a cascata das citoquinas e resultando em fotoenvelhecimento e fotocarcinogênese.

O organismo humano protege-se naturalmente utilizando antioxidantes para neutralizar os efeitos nocivos dos radicais livres. A vitamina C é o antioxidante mais abundante no organismo, especialmente na pele. É conhecida a importância do ácido L-ascórbico tópico como eficiente neutralizador dos radicais livres.

Conclusões

Em adição a seus efeitos antioxidantes, o AA é importante na cicatrização das feridas, essencial na síntese de colágeno, atuando como cofator para as enzimas lisil e propil hidroxilases, e estimulando a transcrição dos genes do colágeno. Tem sido utilizado também como clareador cutâneo, inibindo a tirosinase. Provê suplemento seguro e efetivo de armazenamento nos tecidos, melhorando a fotoproteção e aumentando as defesas antioxidantes.

Com tantas qualidades e benefícios, sem dúvida alguma, a vitamina C merece continuar a ser investigada em todas as suas implicações, sobretudo em sua forma tópica, no nível cutâneo, criando linhas de pesquisa nas áreas de fotoenvelhecimento e fotocarcinogênese.

Mônica Monela Azuly et. al. "Vitamina C". *Anais brasileiros de dermatologia*. Rio de Janeiro v.78, n. 3, p. 265-74, 2003.

Hálito culpado

O princípio químico do bafômetro

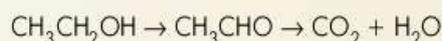
[...]

A ingestão de álcool e suas consequências

Quando uma pessoa ingere bebidas alcoólicas, o álcool passa rapidamente para a corrente sanguínea, pela qual é levado para todas as partes do corpo. Esse processo de passagem do álcool do estômago/intestino para o sangue leva aproximadamente 20 a 30 minutos, dependendo de uma série de fatores, como peso corporal, capacidade de absorção do sistema digestivo e graduação alcoólica da bebida. A consequência é a intoxicação, que varia de uma leve euforia (a pessoa fica alegre) até estados mais adiantados de estupor alcoólico. Como resultado, a capacidade da pessoa para conduzir veículos é altamente comprometida, tendo em vista que a intoxicação afeta a coordenação motora e a rapidez dos reflexos. De acordo com a legislação brasileira em vigor, uma pessoa está incapacitada para dirigir com segurança se tiver uma concentração de álcool no sangue superior a 0,2 g/L. O que significa isso? Um homem de porte médio tem um volume sanguíneo de aproximadamente cinco litros. Então, esse teor de 0,2 g/L de sangue corresponde a cerca de 1,25 mL de álcool puro como limite máximo permitido. Isso corresponde a um copo pequeno de cerveja ou a uma terça parte de uma dose de uísque, considerando a primeira como tendo um teor alcoólico de 32 g/L e o último 320 g/L. No entanto, pode-se beber um pouco mais do que isso e ainda estar dentro do limite legal, tendo em vista que vários mecanismos no sangue encarregam-se de eliminar do organismo a substância tóxica. Entre os principais sistemas de que o organismo dispõe para purificar o sangue, estão:

- (1) A eliminação, nos pulmões, pelo ar alveolar.
- (2) A eliminação pelo sistema urinário.
- (3) A metabolização de etanol, principalmente no fígado.

Os dois primeiros processos respondem por aproximadamente dez por cento do descarte do álcool do corpo humano. O último, por aproximadamente 90 por cento. A metabolização consiste na oxidação – relativamente lenta, por etapas sucessivas e catalisadas por enzimas específicas – do etanol, de acordo com a seguinte sequência:



Devido a esses (e talvez outros) processos, estudos têm mostrado que uma pessoa de porte médio pode ingerir, num período de aproximadamente duas horas, 225 mL (pouco mais que meia latinha) de cerveja ou menos de um terço de uma dose de uísque para chegar a um teor de 0,15 g/L (ligeiramente abaixo do limite legal brasileiro).

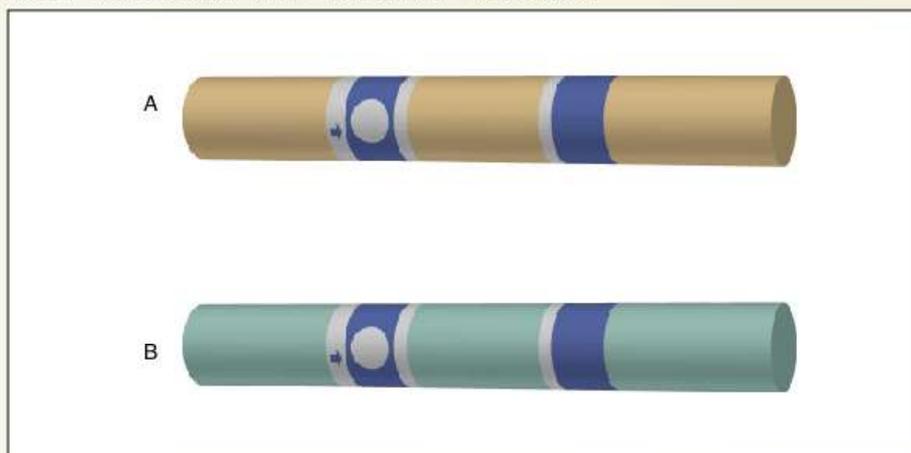
No que se refere ao tema deste artigo, o primeiro processo tem fundamental importância. Como o sangue circulante passa pelos pulmões, onde ocorre troca de gases, parte do álcool passa para os pulmões. Dessa forma, o ar exalado por uma pessoa que tenha ingerido bebida alcoólica terá uma concentração de álcool proporcional à concentração do mesmo na corrente sanguínea (hálito ou “bafo” de bêbado).

Embora a existência de álcool no sangue possa ser detectada por uma análise direta dele, é muito mais conveniente detectá-lo no ar expirado. Os instrumentos usados para esta finalidade são popularmente chamados de “bafômetros”, e seu funcionamento baseia-se em reações de oxidação e redução.

A química dos bafômetros

Os bafômetros mais simples são descartáveis e consistem em pequenos tubos contendo uma mistura sólida de solução aquosa de dicromato de potássio e sílica, umedecida com ácido sulfúrico. A detecção da embriaguez por esse instrumento é visual, pois a reação que ocorre é a oxidação de álcool a aldeído e a redução do dicromato a cromo (III), ou mesmo a cromo (II). A coloração inicial é amarelo-laranja, devido ao dicromato, e a final é verde-azulada, visto ser o cromo (III) verde e o cromo (II) azul. Estes bafômetros portáteis são preparados e calibrados apenas para indicar se a pessoa está abaixo ou acima do limite legal. As equações que representam a reação química do bafômetro portátil estão no quadro “Funcionamento do bafômetro baseado no princípio da pilha de combustível”, ao final do texto.

A figura a seguir ilustra o funcionamento destes “bafômetros” descartáveis.



A foto A mostra o tubo após o teste de uma pessoa que não ingeriu álcool. A foto B mostra o tubo após o teste de uma pessoa intoxicada e, conseqüentemente, sem condições para conduzir um veículo. Os “bafômetros” descartáveis ilustrados pela foto são fabricados pela companhia americana WNCK, Inc., mas outras empresas fabricam dispositivos similares.

[...]

Os instrumentos normalmente usados pelas polícias rodoviárias, do Brasil e de outros países, são instrumentos bem mais sofisticados. Do ponto de vista de detecção/medição, existem basicamente dois tipos. Em ambos, os “suspeitos” sopram para dentro do aparelho através de um tubo (descartável) onde ocorre oxidação do etanol a etanal. No primeiro tipo, o sistema detetor/medidor é eletroquímico, baseado no princípio da pilha de combustível (como as usadas nos ônibus espaciais da NASA para produzir energia elétrica a partir da reação entre os gases hidrogênio e oxigênio): o etanol é oxidado em meio ácido sobre um disco plástico poroso coberto com pó de platina (catalisador) e umedecido com ácido sulfúrico, sendo um eletrodo conectado a cada lado desse disco poroso. A corrente elétrica produzida, proporcional à concentração de álcool no ar expirado dos pulmões da pessoa testada, é lida numa escala que é proporcional ao teor de álcool no sangue. O funcionamento e a química desse detetor de etanol pode ser visto no quadro ao final do texto.

O outro tipo de dispositivo de teste é o modelo Taguchi desenvolvido no Japão e que consiste em um sensor semicondutor, seletivo para etanol, constituído basicamente de óxido de estanho com várias impurezas (principalmente terras raras). O sensor é aquecido

a aproximadamente 400 °C, condições nas quais o mesmo se torna “ativo”. Quando o etanol entra em contato com esse sensor, é imediatamente oxidado, ocorrendo por conseguinte uma mudança característica na resistência/condutância \uparrow do sensor. Esta é medida como voltagem, novamente proporcional à concentração de álcool no ar expirado, que, por sua vez, é proporcional à concentração de álcool no sangue.



Essa figura mostra um modelo do tipo de bafômetro usado pelas polícias rodoviárias do mundo inteiro.

Em alguns países existem “bafômetros públicos”, que operam pela inserção de uma moeda, normalmente localizados perto de telefones públicos.

Também é interessante ressaltar que, recentemente, foram desenvolvidos “bafômetros” acoplados ao sistema de ignição de veículos, especialmente desenvolvidos para caminhões e ônibus. O sistema obriga o motorista a soprar para dentro do instrumento, e caso exceda o limite legal, o veículo simplesmente não funciona. Uma interface computadorizada obriga o motorista a repetir o teste a intervalos irregulares. O instrumento foi desenvolvido pela companhia alemã Dräger International e chama-se Interlock.

É importante mencionar que embora os “bafômetros” portáteis mencionados acima sejam bastante confiáveis, os laboratórios de medicina legal usam métodos e aparelhos ainda mais sofisticados (e muito mais caros), principalmente baseados em espectroscopia no infravermelho (cada molécula, inclusive o etanol, tem seu espectro de infravermelho característico) e em cromatografia gasosa (em que as moléculas são separadas de acordo com a massa molecular, e assim detectadas).

Simulando um “bafômetro”

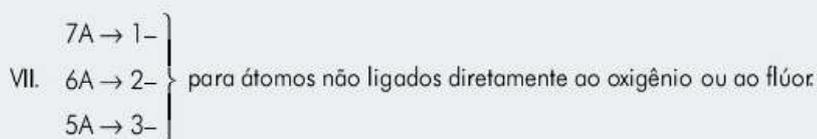
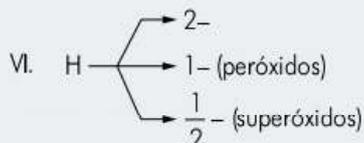
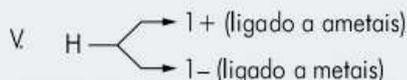
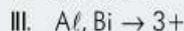
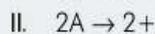
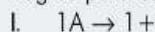
Até a década de 50, a oxidação do etanol pelo dicromato de potássio em meio ácido (ou mesmo permanganato de potássio em meio ácido) era o método padrão de análise para a determinação de álcool em ar expirado pelos pulmões (ou mesmo em plasma sanguíneo). É ainda usado nos “bafômetros” descartáveis mencionados neste artigo.

Para efeito de ensino de química, é interessante simular o conjunto “ébrio-bafômetro” baseado na reação química, uma vez que ilustra vários aspectos de química inorgânica, físico-química (oxirredução, por exemplo) e química orgânica de interesse para alunos do ensino médio e superior. Para montar esse conjunto, são necessários um erlenmeyer com rolha de dois furos, um tubo de ensaio (ou vidrinho transparente, tipo para remédio), tubos de vidro, tubo látex, álcool comum (96 GL), solução de dicromato de potássio 0,1 mol/L misturado com igual volume de ácido sulfúrico a 20 mL/L (ou seja, dicromato de potássio 0,05 mol/L em meio fortemente ácido). O simulador “ébrio-bafômetro” segue o esquema apresentado na figura a seguir.

RESUMINDO

- Número de oxidação: número de elétrons que um átomo, em um composto, perde ou ganha para ter estabilidade.

- Regras para cálculo do Nox:



- VIII. O Nox dos átomos em uma substância simples vale zero.

- IX. A soma dos Nox dos átomos em uma molécula vale zero.

- X. A soma dos Nox em um íon é a carga do íon.

- Oxidação: perda de elétrons (aumento de Nox); Redução: ganho de elétrons (diminuição do Nox).
- O agente oxidante contém o elemento que se reduz e o agente redutor contém o elemento que se oxida.
- Oxirredução ou redox: quando há variação de Nox na reação.
- Balanceamento por oxirredução:
 - 1° – Calcular os Nox de todos os elementos participantes nos reagentes e produtos.
 - 2° – Verificar quem sofre oxidação e quem sofre redução.
 - 3° – Calcular o Δ , onde $\Delta = (\text{Nox maior} - \text{Nox menor}) \times (\text{maior índice do elemento})$.
 - 4° – Inverter os Δ 's (Δ da oxidação no elemento que sofre redução e vice-versa).
 - 5° – Terminar o balanceamento por tentativas.

Obs.: Os quatro primeiros procedimentos garantem o equilíbrio das cargas e o quinto garante o equilíbrio das massas.

■ QUER SABER MAIS?



SITES

- www.pontociencia.org.br/experimentos-interna.php?experimento=154&COBRE+PRATA+E+OURO#top.
- <http://qnesc.sbq.org.br/online/qnesc22/a02.pdf>.
- <http://qnesc.sbq.org.br/online/qnesc30/11-EEQ-4407.pdf>.

Exercícios complementares

Oxirredução

1 UEL Em qual das seguintes espécies químicas há elemento metálico com número de oxidação +6?

- (a) SO_4^{2-}
- (b) $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$
- (c) AlO^{2-}
- (d) MnO_2
- (e) NH_4^+

2 PUC-MG O número de oxidação (Nox) de um elemento quantifica seu estado de oxidação. Qual é o Nox de Cr no ânion $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$?

- (a) +3
- (b) +5
- (c) +6
- (d) +7

3 UEL Nas espécies químicas a seguir, o nitrogênio tem número de oxidação máximo no:

- (a) NH_3
- (b) $(\text{NH}_4)^+$
- (c) $(\text{NO}_2)^-$
- (d) N_2O_3
- (e) $(\text{NO}_3)^-$

4 UEL Em qual dos compostos a seguir o átomo de manganês apresenta estado de oxidação mais alto?

- (a) K_2MnO_4
- (b) KMnO_4
- (c) MnO_2
- (d) MnO
- (e) MnS

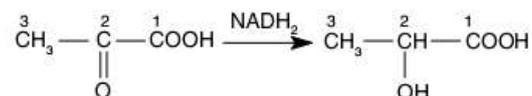
5 UEL Em qual das substâncias a seguir o átomo de oxigênio tem número de oxidação zero?

- (a) H_2O
- (b) O_2
- (c) H_2O_2
- (d) OF_2
- (e) XeO_2

6 UEL A berilonita tem fórmula $\text{NaBe}(\text{PO}_4)$, e a trifulita, $\text{LiFe}(\text{PO}_4)$. Nesses compostos, o número de oxidação do berílio e o do ferro são, respectivamente:

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

7 No processo da glicólise, o ácido pirúvico, em reação com o NADH_2 , origina o ácido láctico. A reação pode ser representada, esquematicamente, por:



Neste caso:

- (a) o carbono 1 diminuiu o valor de seu número de oxidação.
- (b) o carbono 2 diminuiu o valor de seu número de oxidação.
- (c) o carbono 3 aumentou o valor de seu número de oxidação.
- (d) o carbono 2 aumentou o valor de seu número de oxidação.
- (e) os carbonos 1, 2 e 3 não tiveram seus valores de número de oxidação alterados.

8 Vunesp Os números de oxidação do enxofre nas espécies SO_2 e SO_4^{2-} são, respectivamente:

- (a) zero e +4.
- (b) +1 e -4.
- (c) +2 e +8.
- (d) +4 e +6.
- (e) -4 e -8.

9 Uerj O nitrogênio atmosférico, para ser utilizado pelas plantas na síntese de substâncias orgânicas nitrogenadas, é inicialmente transformado em compostos inorgânicos, por ação de bactérias existentes no solo.

No composto inorgânico oxigenado, principalmente absorvido pelas raízes das plantas, o número de oxidação do nitrogênio corresponde a:

- (a) 0
- (b) +1
- (c) +2
- (d) +5

10 Vunesp No mineral perovskita, de fórmula mínima CaTiO_3 , o número de oxidação do titânio é:

- (a) +4
- (b) +2
- (c) +1
- (d) -1
- (e) -2

11 UFPA O mais provável e comum número de oxidação para um átomo com 35 prótons, quando este átomo se combina ionicamente, é:

- (a) -3
- (b) -1
- (c) +1
- (d) +3
- (e) +5

12 Osec-SP Nas espécies químicas BrO_3^- , Cl_2O_5 e HI , os halogênios têm números de oxidação, respectivamente, iguais a:

- (a) $-5, +5$ e -1 .
- (b) $-5, -5$ e -1 .
- (c) $-1, -5$ e $+1$.
- (d) zero, zero e $+1$.
- (e) $+5, +5$ e -1 .

13 Vunesp Nas substâncias CaCO_3 , CaC_2 , CO_2 , $\text{C}_{(\text{grafite})}$ e CH_4 , os números de oxidação do carbono são, respectivamente:

- (a) $-4; +1; +4; 0; +4$.
- (b) $+4; -1; +4; 0; -4$.
- (c) $-4; -2; 0; +4; +4$.
- (d) $+2; -2; +4; 0; -4$.
- (e) $+4; +4; +4; +4; +4$.

14 UFU-MG Os números de oxidação do carbono e do ferro, no composto $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, são, respectivamente:

- (a) $+4$ e $+3$.
- (b) $+2$ e $+3$.
- (c) -2 e $+3$.
- (d) -1 e $+2$.
- (e) $+3$ e $+2$.

15 Cesgranrio São dadas as fórmulas dos íons:

- I. HVO_4^{2-}
- II. $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-}$
- III. $\text{Sn}(\text{OH})_6^{2-}$
- IV. HO_2^-

Assinale a alternativa que indica, na ordem citada, os números de oxidação dos elementos contidos nas fórmulas acima: V de I; P de II; Sn de III e O de IV.

	V(I)	P(II)	Sn(III)	O(IV)
(a)	-2	+10	-2	-2
(b)	-3	+5	-6	+1
(c)	-5	+10	+6	-1
(d)	+5	+5	+4	-2
(e)	+5	+5	+4	-1

16 Cesgranrio Dado o grupo de compostos clorados apresentados a seguir, os números de oxidação do cloro são, respectivamente:

Dados: KClO_4 ; $\text{Mg}(\text{ClO}_3)_2$; NaClO ; AlCl_3 ; Cl_2 .

- (a) $+7; +6; +2; +1; 0$.
- (b) $+7; +5; +1; -1; 0$.
- (c) $+7; +5; -1; -1; -1$.
- (d) $+5; +3; +1; -3; 0$.
- (e) $+3; -3; +1; -1; 0$.

Conceito de oxidação e redução

17 ITA Considere as reações representadas pelas seguintes equações químicas balanceadas:

- I. $\text{CH}_4(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightarrow \text{CO}(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g})$
- II. $\text{AgCl}(\text{c}) + 2\text{NH}_3(\text{aq}) \rightarrow \text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$
- III. $\text{Zn}(\text{c}) + 2\text{H}^+(\text{aq}) \rightarrow \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + \text{H}_2(\text{g})$
- IV. $2\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{CrO}_4^{2-}(\text{aq}) \rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$

Qual das opções a seguir se refere às reações de oxirredução?

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

18 ITA O processo de decomposição de peróxido de hidrogênio, H_2O_2 , resulta na formação de água e oxigênio. Em relação a esse processo, considere que sejam feitas as seguintes afirmações:

- I. todas as moléculas de H_2O_2 são reduzidas.
- II. todas as moléculas de H_2O_2 são oxidadas.
- III. a variação da energia livre de Gibbs é positiva.
- IV. metade das moléculas de H_2O_2 é reduzida e a outra metade é oxidada.

Qual das opções a seguir se refere à(s) afirmação(ões) correta(s)?

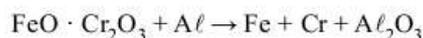
- (a) I.
- (b) II.
- (c) III.
- (d) IV.
- (e) III e IV.

19 Mackenzie A equação a seguir em que não ocorre reação de oxirredução é:

- (a) $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$
- (b) $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{CO} \rightarrow 2\text{Fe} + 3\text{CO}_2$
- (c) $\text{NaCl} + \text{AgNO}_3 \rightarrow \text{AgCl} + \text{NaNO}_3$
- (d) $2\text{Al} + 3\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{H}_2$
- (e) $2\text{HgO} \rightarrow 2\text{Hg} + \text{O}_2$

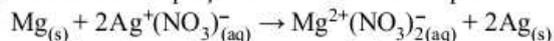
20 Mackenzie Na fabricação de certo aço especial, além de ferro e carbono, adiciona-se cromo, que pode ser obtido (junto com ferro) pelo processo da aluminotermia, a seguir equacionado, do qual é correto dizer que:

(Obs.: $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ = minério denominado cromita)



- (a) o Al é o agente oxidante.
- (b) o número de elétrons envolvidos na transformação de um mol de ferro e de um mol de cromo, do minério usado, é exatamente a mesma.
- (c) o ferro oxida-se, enquanto o cromo reduz-se.
- (d) o cromo e o ferro reduzem-se, enquanto o alumínio oxida-se.
- (e) a soma dos menores coeficientes inteiros do balanceamento é um valor menor que 20.

21 Mackenzie A equação abaixo nos indica que:

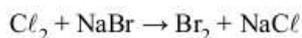


- (a) a prata é mais reativa que o magnésio.
- (b) ocorre uma oxidação e uma redução.
- (c) o íon nitrato sofre oxidação.
- (d) o magnésio sofre redução.
- (e) na prata, não há mudança do número de oxidação.

22 Mackenzie A equação correta da reação em que o zinco metálico cede dois elétrons para o cátion bivalente de cobre, produzindo íon zinco e cobre metálico é:

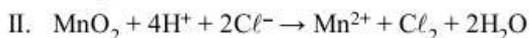
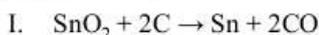
- (a) $\text{Zn}^{2+} + \text{Cu} \rightarrow \text{Zn} + \text{Cu}^{2+}$
- (b) $\text{Zn} + \text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{Cu}$
- (c) $\text{Zn} + \text{Cu}^+ \rightarrow \text{Zn}^+ + \text{Cu}$
- (d) $\text{Zn}^{2+} + \text{Cu} \rightarrow \text{Zn} + \text{Cu}^{2+}$
- (e) $\text{Zn} + \text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{Cu}$

23 Mackenzie Da equação não balanceada mostrada a seguir, podemos afirmar que:



- (a) o Cl_2 sofre redução.
- (b) o sódio sofre oxidação.
- (c) não houve variação do número de oxidação do bromo.
- (d) o sódio sofre redução.
- (e) o Cl_2 é o agente redutor.

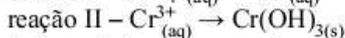
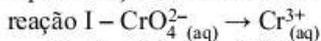
24 Puccamp Considere as equações químicas:



representativas de reações que permitem obter estanho e cloro na forma de substâncias simples. Nessas transformações, atuam como agentes redutores das reações I e II, respectivamente:

- (a) SnO_2 e H^+
- (b) C e Cl^-
- (c) SnO_2 e MnO_2
- (d) C e H^+
- (e) SnO_2 e Cl^-

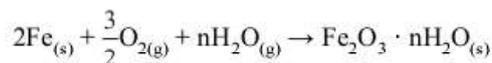
25 Puccamp Para evitar a poluição dos rios por cromatos, há indústrias que transformam esses ânions em cátions Cr^{3+} (reação I). Posteriormente, tratados com cal ou hidróxido de sódio (reação II), são separados na forma do hidróxido insolúvel. As representações dessas transformações:



indicam tratar-se, respectivamente, de reações de:

- (a) oxidação e redução.
- (b) redução e solvatação.
- (c) precipitação e oxidação.
- (d) redução e precipitação.
- (e) oxidação e dissociação.

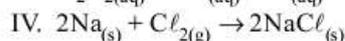
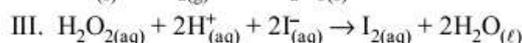
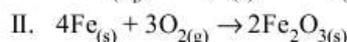
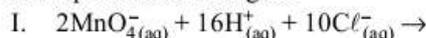
26 Puccamp No ar úmido, a corrosão do ferro pode ser representada pela equação:



Nesse processo, o átomo metálico sofre:

- (a) oxidação e perde três elétrons.
- (b) redução e ganha três elétrons.
- (c) oxidação e perde dois prótons.
- (d) redução e ganha dois prótons.
- (e) auto-oxirredução; ganha e perde dois elétrons.

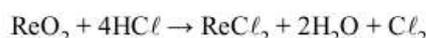
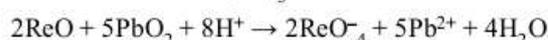
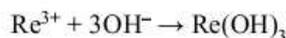
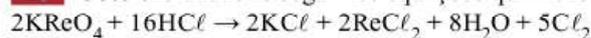
27 PUC-SP As equações de algumas reações de oxirredução são representadas a seguir.



Os agentes oxidantes de cada reação são, respectivamente:

- (a) $\text{H}^+(\text{aq})$, $\text{O}_{2(g)}$, $\text{H}^+(\text{aq})$, $\text{Cl}_{2(g)}$
- (b) $\text{H}^+(\text{aq})$, $\text{Fe}_{(s)}$, $\text{H}_2\text{O}_{2(aq)}$, $\text{Na}_{(s)}$
- (c) $\text{Cl}^{-}(\text{aq})$, $\text{Fe}_{(s)}$, $\text{I}^{-}(\text{aq})$, $\text{Na}_{(s)}$
- (d) $\text{MnO}_4^{-}(\text{aq})$, $\text{O}_{2(g)}$, $\text{H}^+(\text{aq})$, $\text{Na}_{(s)}$
- (e) $\text{MnO}_4^{-}(\text{aq})$, $\text{O}_{2(g)}$, $\text{H}_2\text{O}_{2(aq)}$, $\text{Cl}_{2(g)}$

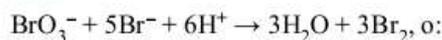
28 Uece São dadas as seguintes equações químicas:



O número de oxidação do rênio na espécie química redutora é igual a:

- (a) +7
- (b) +2
- (c) +3
- (d) +4

29 UEL Na reação representada pela equação:



- (a) BrO_3^- sofre auto-oxirredução.
- (b) Br^- reduz H^+ a H_2O .
- (c) H^+ oxida Br^- a Br_2 .
- (d) BrO_3^- reduz H^+ a H_2O .
- (e) BrO_3^- oxida Br^- a Br_2 .

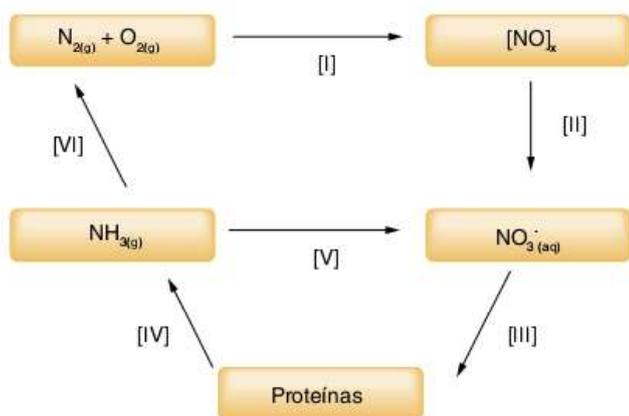
30 UEL Considere as transformações:

- I. obtenção de salmoura a partir do sal de cozinha.
- II. funcionamento da pilha comum.
- III. combustão de hidrogênio.

Há oxirredução apenas em:

- (a) I.
- (b) II.
- (c) III.
- (d) I e II.
- (e) II e III.

31 Vunesp O ciclo do nitrogênio, na natureza, pode ser representado pelo esquema:



Neste ciclo, o nitrogênio sofre um processo de:

- (a) oxidação na etapa (V).
- (b) oxidação em todas as etapas.
- (c) redução na etapa (I).
- (d) redução na etapa (VI).
- (e) redução em todas as etapas.

32 PUC-Rio O fenômeno da oxirredução ocorre em reações com transferência de elétrons. Sobre a reação do permanganato de potássio com peróxido de hidrogênio em meio ácido, representada pela equação não balanceada a seguir, uma espécie doa elétrons, e a outra recebe esses elétrons de maneira espontânea, o que pode ser verificado pela variação do número de oxidação.

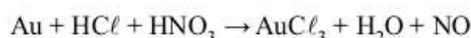
$$\text{KMnO}_{4(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{2(\text{aq})} + \text{H}_2\text{SO}_{4(\text{aq})} \rightarrow \text{MnSO}_{4(\text{aq})} + \text{O}_{2(\text{g})} + \text{K}_2\text{SO}_{4(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\ell)}$$

Sobre essa reação, é correto afirmar que:

- (a) o manganês no permanganato de potássio tem Nox +5.
- (b) permanganato de potássio é a substância oxidante.
- (c) ácido sulfúrico é o agente redutor.
- (d) o oxigênio no peróxido de hidrogênio tem Nox médio +1.
- (e) peróxido de hidrogênio é a substância que sofre redução.

Balanceamento por oxirredução

33 Mackenzie Um estudante, após ler que o ouro reage com água régia, segundo a equação:



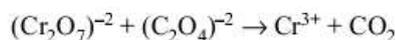
afirma que:

- I. a água régia consiste na mistura de HCl com HNO₃ na proporção de 3:1, respectivamente.
- II. o HNO₃ é o agente oxidante.
- III. na reação de 1 mol de ouro, obtêm-se dois mols de água.
- IV. o ouro é reduzido a Au⁺³.

Das afirmações feitas, são corretas:

- (a) I, II e III, somente.
- (b) I e III, somente.
- (c) II e IV, somente.
- (d) II e III, somente.
- (e) todas.

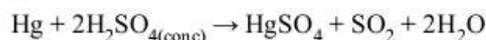
34 ITA A seguinte reação não balanceada e incompleta ocorre em meio ácido:



A soma dos coeficientes estequiométricos da reação completa e balanceada é igual a:

- (a) 11
- (b) 22
- (c) 33
- (d) 44
- (e) 55

35 Mackenzie Da equação balanceada abaixo, fazem-se as afirmações:

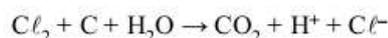


- I. a soma dos coeficientes do balanceamento é igual a sete.
- II. o mercúrio sofre redução.
- III. o número de oxidação do enxofre varia de +6 para +2.
- IV. o H₂SO₄ é o agente oxidante.

Das afirmações feitas, são corretas somente:

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

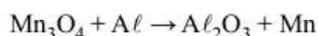
36 Puccamp Os filtros contendo carvão ativo procuram eliminar o excesso de cloro na água tratada. Pode ocorrer a reação:



Balanceando-se a equação com os menores números inteiros possíveis, qual a soma dos coeficientes do primeiro membro?

- (a) 4
- (b) 5
- (c) 6
- (d) 7
- (e) 8

37 PUC-MG Sobre a equação de oxirredução:



é correto afirmar que:

- (a) o alumínio sofre a oxidação na reação.
- (b) o tetróxido de trimangânês funciona como o redutor da reação.
- (c) o oxigênio sofre a redução na reação.
- (d) o manganês sofre elevação de seu número de oxidação na reação.
- (e) após o balanceamento da equação, a soma dos coeficientes mínimos e inteiros das espécies químicas envolvidas é igual a 16.

38 UEL Na equação a seguir, a espécie que está faltando é:



- (a) Mn^{2+}
- (b) Mn^+
- (c) Mn
- (d) MnO
- (e) MnO_2

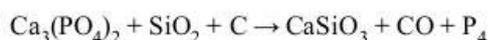
39 UFSC Na seguinte equação química não balanceada:



Assinale a(s) proposição(ões) verdadeira(s).

- Temos uma reação de oxirredução.
- O número de oxidação do cobre no CuSO_4 é +2.
- Houve oxidação do ferro.
- O átomo de ferro perde 2 elétrons.
- O cobre sofre oxidação.
- Após balanceamento, a soma dos menores números inteiros possíveis para os coeficientes é 9.
- O ferro é o agente oxidante.

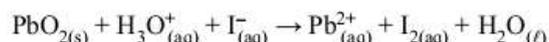
40 Unioeste O fósforo existe na natureza principalmente sob a forma de $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, como na fosforita. A forma elementar pode ser obtida a partir de fosfato de cálcio e coque, em presença de areia, sendo a reação representada pela seguinte equação:



Sobre a reação e os compostos participantes, pode-se afirmar que:

- o carbono sofreu uma oxidação.
- o Nox do silício variou de 4 unidades.
- o fosfato de cálcio é o agente oxidante.
- o Nox do fósforo no $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ é +5.
- após o balanceamento da equação, os menores coeficientes inteiros encontrados foram 2, 6, 10 \rightarrow 6, 10, 1.
- o silício sofreu uma oxidação.

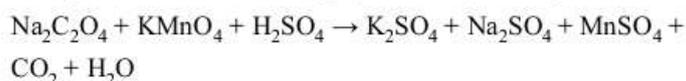
41 Unirio Observe a seguinte equação não balanceada:



A soma dos coeficientes estequiométricos dessa reação é igual a:

- (a) 6
- (b) 10
- (c) 12
- (d) 13
- (e) 15

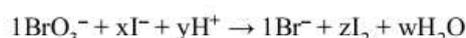
42 UFGO Após a incineração de lixo, faz-se a determinação de carbono não queimado e matéria fermentável por um método que se fundamenta na equação de reação a seguir:



A respeito dessa equação de reação, pede-se:

- a) o agente oxidante e o agente redutor.
- b) o balanceamento da equação.

43 ITA Ao misturar solução aquosa de bromato de sódio com solução aquosa ácida de iodeto de potássio, ocorre uma reação representada pela equação não balanceada:



O balanceamento desta equação pode ser feito pelo método das variações dos números de oxidação. Assinale a opção que contém essas variações para cada átomo e os coeficientes que balanceiam a equação.

	Variação do número de oxidação				Coeficientes			
	Br	O	I	H	x	y	z	w
(a)	+5	-2	-1	+1	10	12	5	6
(b)	-1	-2	-1	+1	12	12	3	3
(c)	+4	+1	-1	+1	6	12	3	6
(d)	-6	0	+1	0	6	6	3	3
(e)	-8	0	+1	-1	8	6	4	3

44 Balanceie as seguintes equações, indicando o agente oxidante e o agente redutor.

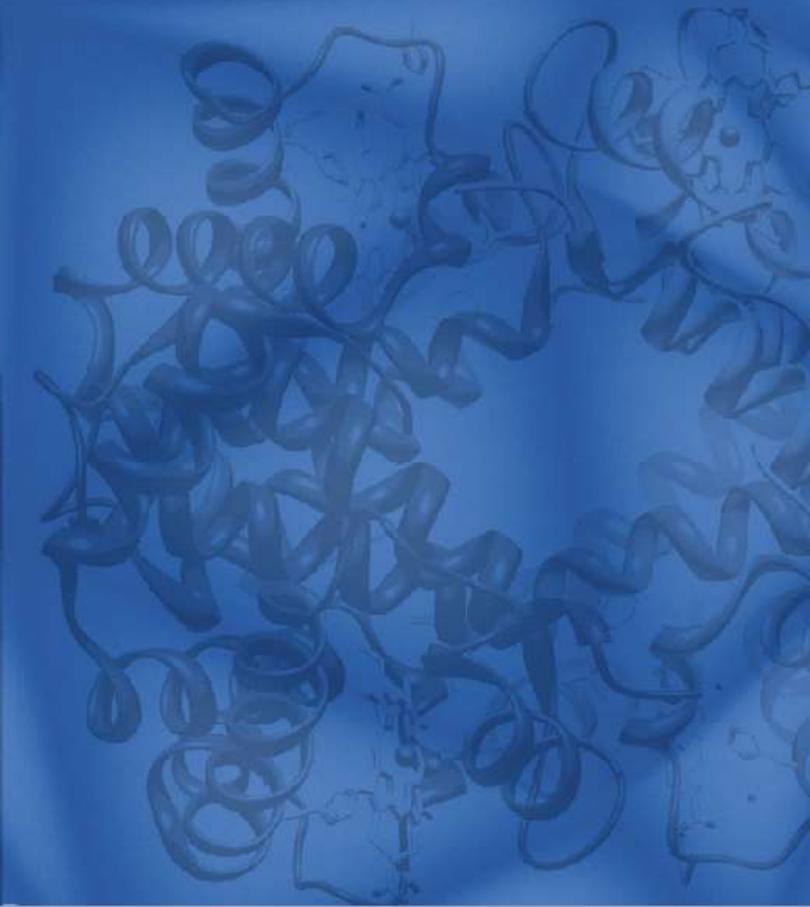
- $\text{HNO}_3 + \text{Bi}_2\text{S}_3 \rightarrow \text{Bi}(\text{NO}_3)_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{NO} + \text{S}$
- $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{KMnO}_4 \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{MnSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{S}$
- $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 + \text{HNO}_3 + \text{PbO}_2 \rightarrow \text{HMnO}_4 + \text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{Cu}_2\text{S} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{CuSO}_4 + \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{CrO}_2^- + \text{ClO}^- + \text{OH}^- \rightarrow \text{CrO}_4^{2-} + \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{SnO}_2^{2-} + \text{Bi}^{+3} + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{SnO}_3^{2-} + \text{Bi}$
- $\text{Fe}^{+3} + \text{SO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}^{+2} + \text{SO}_4^{2-} + \text{H}^+$

45 ITA É descrita uma sequência de várias etapas experimentais com suas respectivas observações:

- Dissolução completa de um fio de cobre em água de bromo em excesso, com formação de uma solução azulada A.
- Evaporação completa da solução A e formação de um sólido marrom B.
- Aquecimento do sólido B a 500 °C, com formação de um sólido branco de CuBr e um gás marrom C.
- Dissolução de CuBr em uma solução aquosa concentrada de ácido nítrico, formando uma nova solução azulada D e liberação de dois gases: C e E.
- Evaporação da solução azulada D, com formação de um sólido preto F e liberação de dois gases: E e G.
- Reação a quente do sólido F com hidrogênio gasoso e na ausência de ar, formando um sólido avermelhado H e liberando água.

Baseando-se nestas descrições, apresente as fórmulas moleculares das substâncias B, C, E, F, G e H.

Frente 3

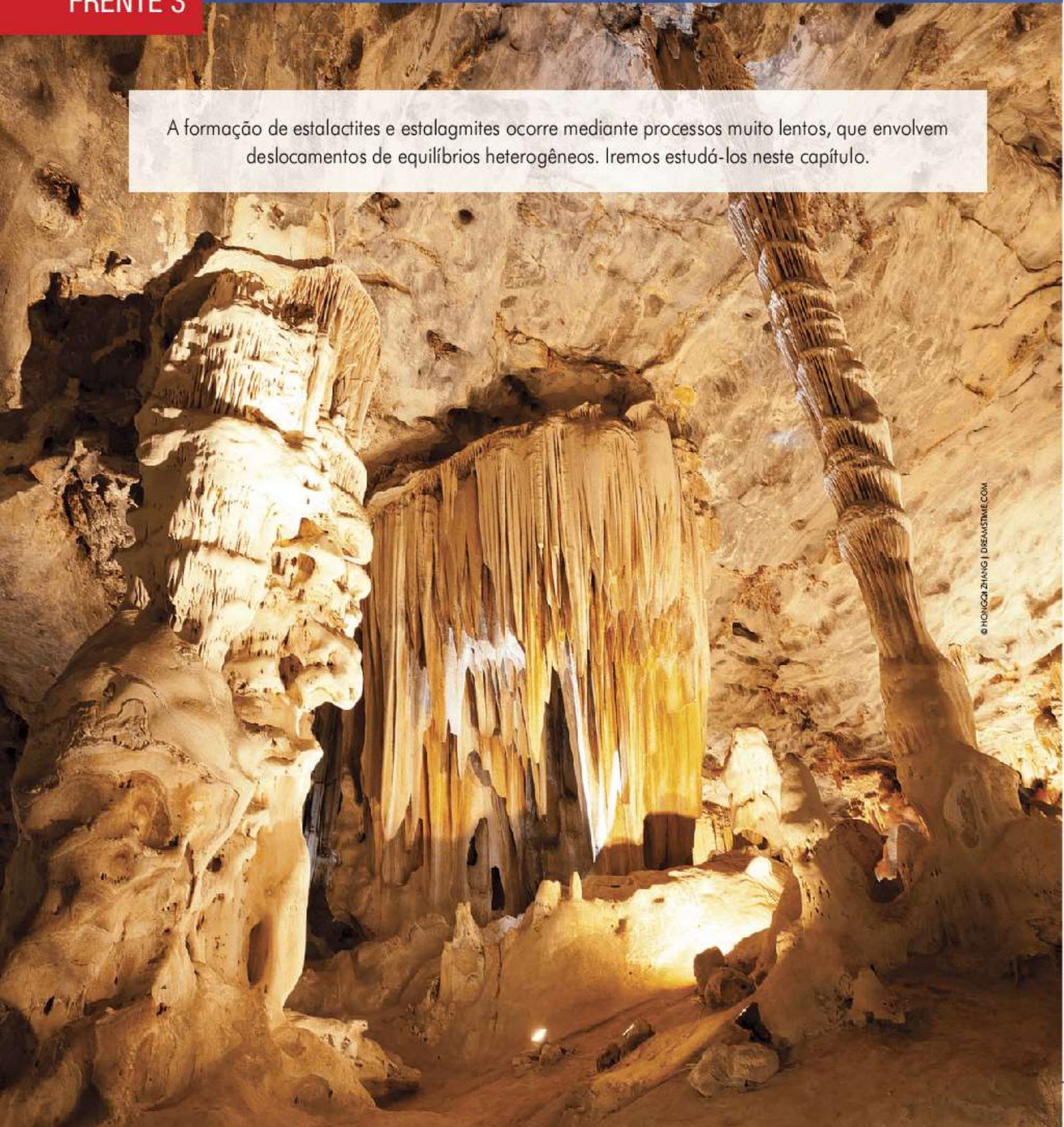


6

FRENTE 3

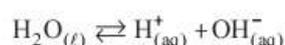
Equilíbrio químico II

A formação de estalactites e estalagmites ocorre mediante processos muito lentos, que envolvem deslocamentos de equilíbrios heterogêneos. Iremos estudá-los neste capítulo.



Equilíbrio iônico da água

Um dos equilíbrios iônicos mais importantes é o equilíbrio iônico da água. Por ser o solvente da grande maioria das soluções laboratoriais e também caseiras, a água e suas soluções devem ser profundamente estudadas para que se tenha um bom entendimento da Química. Porém, além do estudo da interação da água com o seu soluto e da interação das próprias moléculas de água entre si, há outro fator de enorme relevância que deve ser levado em consideração: **a água se autoioniza**. De maneira espontânea, mas com baixo grau de ionização, a água gera íons $H_{(aq)}^+$ e $OH_{(aq)}^-$, segundo a equação:



De acordo com o que foi estudado no capítulo anterior, a água tem atividade química unitária e, portanto, a sua concentração não altera o valor da constante de equilíbrio. Para esse equilíbrio, a constante é denominada K_w (menção a água em inglês, *water*), sendo dada por:

$$K_w = [H_{(aq)}^+] \cdot [OH_{(aq)}^-]$$

Como qualquer outra constante de equilíbrio, K_w varia com a temperatura. Em temperatura ambiente, 25 °C, $K_w = 10^{-14}$. Outro valor notável se dá para a temperatura de 60 °C, em que $K_w = 10^{-13}$.

Pode-se perceber, portanto, que o aumento de temperatura favorece a autoionização da água. Logo, pelo princípio de Le Châtelier, a autoionização da água é endotérmica. Isso não deve ser nenhuma surpresa, já que o processo de formação de íons partindo das moléculas de água exige a quebra de ligações, processo que absorve energia. A tabela a seguir mostra a variação de K_w com a temperatura.

T(°C)	K_w
0	$0,114 \cdot 10^{-14}$
10	$0,293 \cdot 10^{-14}$
20	$0,681 \cdot 10^{-14}$
25	$1,008 \cdot 10^{-14}$
30	$1,471 \cdot 10^{-14}$
40	$2,916 \cdot 10^{-14}$
50	$5,476 \cdot 10^{-14}$
100	$51,3 \cdot 10^{-14}$

Tab. 1 Valores de K_w em determinadas temperaturas.

Porém, apesar dessas variações, a maioria dos problemas aborda a água em temperatura ambiente (25 °C), para a qual $K_w = 10^{-14}$.

Exercício resolvido

1 Para a temperatura de 25 °C, determine $[OH_{(aq)}^-]$ nos seguintes casos:

- $[H_{(aq)}^+] = 10^{-2} \text{ mol/L}$;
- $[H_{(aq)}^+] = 10^{-7} \text{ mol/L}$;
- $[H_{(aq)}^+] = 10^{-10} \text{ mol/L}$;

Resolução:

Para a temperatura de 25 °C,

$$K_w = [H_{(aq)}^+] \cdot [OH_{(aq)}^-] = 10^{-14}$$

Portanto:

- $[H_{(aq)}^+] \cdot [OH_{(aq)}^-] = 10^{-14} \therefore 10^{-2} \cdot [OH_{(aq)}^-] = 10^{-14}$
 $\therefore [OH_{(aq)}^-] = 10^{-12} \text{ mol/L}$
- $[H_{(aq)}^+] \cdot [OH_{(aq)}^-] = 10^{-14} \therefore 10^{-7} \cdot [OH_{(aq)}^-] = 10^{-14}$
 $\therefore [OH_{(aq)}^-] = 10^{-7} \text{ mol/L}$
- $[H_{(aq)}^+] \cdot [OH_{(aq)}^-] = 10^{-14} \therefore 10^{-10} \cdot [OH_{(aq)}^-] = 10^{-14}$
 $\therefore [OH_{(aq)}^-] = 10^{-4} \text{ mol/L}$

Como se pode perceber, onde há água deve haver uma relação entre as concentrações dos íons H^+ e OH^- para que o sistema se mantenha em equilíbrio. Entretanto, como as concentrações dos íons provenientes da autoionização da água são muito baixas, há uma forma mais prática e mais universal de expressá-las. Para tanto, deve-se fazer uso do operador p, que é definido como:

$$p = -\log$$

Portanto:

$$pH = -\log [H_{(aq)}^+]$$

$$pOH = -\log [OH_{(aq)}^-]$$

Exercício resolvido

2 A temperatura de 25 °C, determine pH, pOH e (pH + pOH) para cada um dos itens do **exercício resolvido 1**. Além disso, classifique o meio em ácido, básico ou neutro.

Resolução:

a) Como: $[H^+_{(aq)}] = 10^{-2} \text{ mol/L}$ e $pH = -\log[H^+_{(aq)}]$,

então: $pH = -\log 10^{-2} \therefore pH = 2$

Como: $[OH^-_{(aq)}] = 10^{-12} \text{ mol/L}$ e $pOH = -\log[OH^-_{(aq)}]$,

então: $pOH = -\log 10^{-12} \therefore pOH = 12$

Em temperatura ambiente, $pH + pOH = 14$.

Nesse caso, $[H^+_{(aq)}] > [OH^-_{(aq)}]$; portanto, o meio é ácido. Note que a acidez do meio não está relacionada com a ausência de $[OH^-_{(aq)}]$, mas com a predominância de $H^+_{(aq)}$ em relação ao $OH^-_{(aq)}$.

b) Como: $[H^+_{(aq)}] = 10^{-7} \text{ mol/L}$ e $pH = -\log[H^+_{(aq)}]$,

então: $pH = -\log 10^{-7} \therefore pH = 7$

Como: $[OH^-_{(aq)}] = 10^{-7} \text{ mol/L}$ e $pOH = -\log[OH^-_{(aq)}]$,

então: $pOH = -\log 10^{-7} \therefore pOH = 7$

Em temperatura ambiente, $pH + pOH = 14$.

Nesse caso, $[H^+_{(aq)}] = [OH^-_{(aq)}]$; portanto, o meio é neutro. Note que a acidez do meio não está relacionada com a ausência dos ions, mas com a igualdade de $H^+_{(aq)}$ e $OH^-_{(aq)}$.

c) Como: $[H^+_{(aq)}] = 10^{-10} \text{ mol/L}$ e $pH = -\log[H^+_{(aq)}]$,

então: $pH = -\log 10^{-10} \therefore pH = 10$

Como: $[OH^-_{(aq)}] = 10^{-4} \text{ mol/L}$ e $pOH = -\log[OH^-_{(aq)}]$,

então: $pOH = -\log 10^{-4} \therefore pOH = 4$

Em temperatura ambiente, $pH + pOH = 14$.

Nesse caso, $[H^+_{(aq)}] < [OH^-_{(aq)}]$; portanto, o meio é básico. Note que a basicidade do meio não está relacionada com a ausência de $[H^+_{(aq)}]$; mas com a predominância de $OH^-_{(aq)}$ em relação ao $H^+_{(aq)}$.

Pode-se construir uma escala de pH e pOH da seguinte forma:

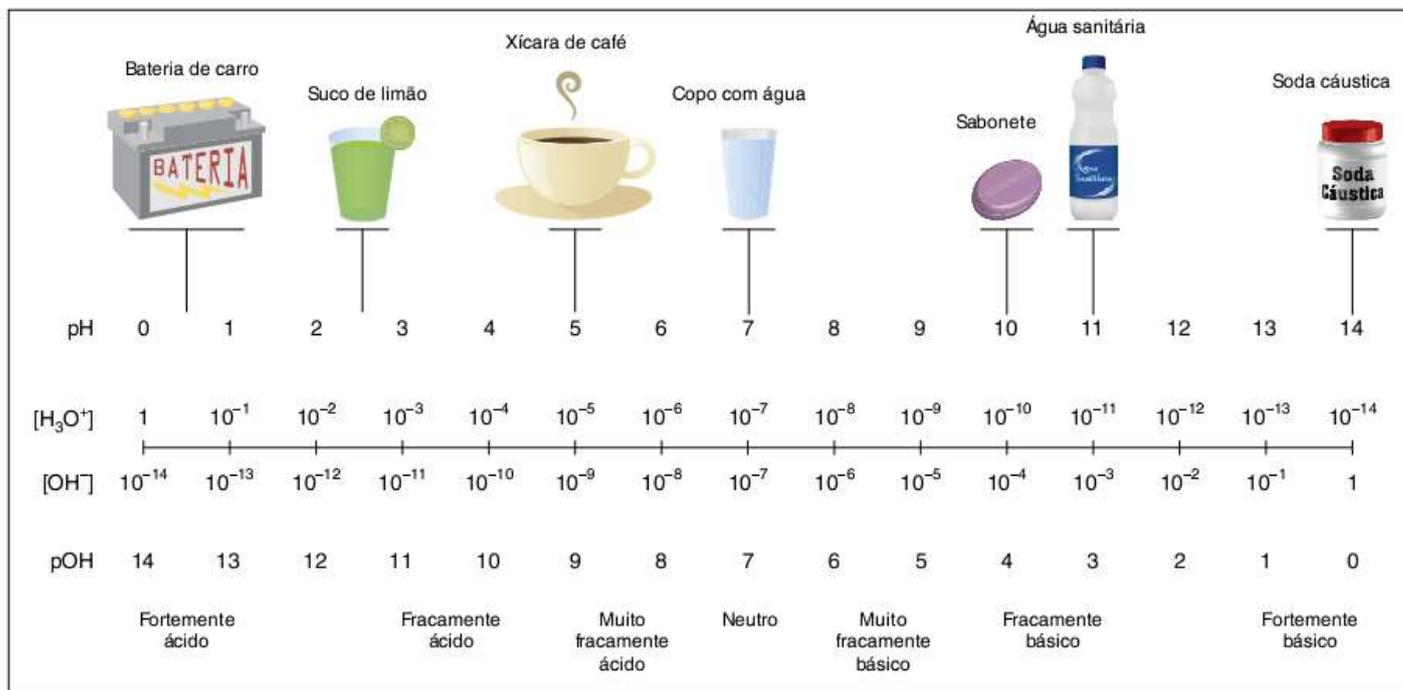


Fig. 1 Escala de pH e pOH, com exemplo de situações cotidianas para familiarização com os valores.

Para a temperatura ambiente, temos:

- $pH = 7$, significa que o meio é neutro.
- Para valores de pH cada vez menores do que 7, o meio é cada vez mais ácido.
- Para valores de pH cada vez maiores do que 7, o meio é cada vez mais básico.
- $pH + pOH = 14$.

Matematicamente, temos:

$$K_w = [H^+_{(aq)}] \cdot [OH^-_{(aq)}]$$

$$\therefore -\log K_w = \left(\underbrace{-\log [H^+_{(aq)}]}_{\text{pH}} \right) + \left(\underbrace{-\log [OH^-_{(aq)}]}_{\text{pOH}} \right)$$

$$\therefore \text{pH} + \text{pOH} = -\log K_w$$

Para $(\text{pH})_{\text{neutro}}$, deve-se ter: $\text{pH} = \text{pOH}$. Portanto,
 $(\text{pH})_{\text{neutro}} = -\frac{1}{2} \log K_w$.

Assim:

Para 25 °C ($K_w = 10^{-14}$), $\text{pH} + \text{pOH} = 14$ e $(\text{pH})_{\text{neutro}} = 7$.

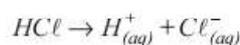
Para 60 °C ($K_w = 10^{-13}$), $\text{pH} + \text{pOH} = 13$ e $(\text{pH})_{\text{neutro}} = 6,5$.

Exercícios resolvidos

3 Qual o valor do pH e do pOH de uma solução de ácido clorídrico $2 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$?
 Adote $\log 2 = 0,3$ e temperatura ambiente.

Resolução:

O ácido clorídrico é um ácido forte; portanto, ioniza-se completamente em água, segundo a equação:



$$\text{Como: } [H^+_{(aq)}] = \mathfrak{M} \cdot \alpha \therefore [H^+_{(aq)}] = 2 \cdot 10^{-2} \cdot 1$$

$$\therefore [H^+_{(aq)}] = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$$

$$\text{Mas: } \text{pH} = -\log [H^+_{(aq)}] \therefore \text{pH} = -\log 2 \cdot 10^{-2}$$

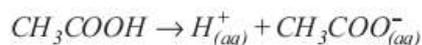
$$\therefore \text{pH} = -\log 2 - \log 10^{-2} \therefore \text{pH} = -0,3 + 2 \therefore \text{pH} = 1,7$$

Como $\text{pH} + \text{pOH} = 14$, então: $\text{pOH} = 12,3$.

4 Qual o valor do pH e do pOH de uma solução de ácido acético $0,2 \text{ mol/L}$?
 Adote $\log 2 = 0,3$, $K_a = 2 \cdot 10^{-5}$ e temperatura ambiente.

Resolução:

O ácido acético é um ácido fraco, e o equilíbrio de sua ionização é dado por:



Pela Lei de Ostwald, para eletrólitos fracos, temos:

$$K_a = \mathfrak{M} \cdot \alpha^2 \therefore 2 \cdot 10^{-5} = 2 \cdot 10^{-1} \cdot \alpha^2 \therefore \alpha = 10^{-2} \text{ ou } 1\%$$

$$\text{Como: } [H^+_{(aq)}] = \mathfrak{M} \cdot \alpha \therefore [H^+_{(aq)}] = 2 \cdot 10^{-1} \cdot 10^{-2}$$

$$\therefore [H^+_{(aq)}] = 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$\text{Mas: } \text{pH} = -\log [H^+_{(aq)}] \therefore \text{pH} = -\log 2 \cdot 10^{-3}$$

$$\therefore \text{pH} = -\log 2 - \log 10^{-3} \therefore \text{pH} = -0,3 + 3 \therefore \text{pH} = 2,7$$

Como $\text{pH} + \text{pOH} = 14$, então: $\text{pOH} = 11,3$.

5 Prepara-se uma solução misturando 1 L de uma solução aquosa de HCl com pH igual a 3 com 9 L de outra solução aquosa de NaOH com pH igual a 10, em temperatura ambiente. Qual é o pH da solução final?

Resolução:

Para a solução aquosa de HCl, temos:

$$\text{pH} = -\log [H^+_{(aq)}] \therefore 3 = -\log [H^+_{(aq)}]$$

$$\therefore [H^+_{(aq)}] = 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$\mathfrak{M} = \frac{n_l}{V_{(L)}} \therefore n_l = \mathfrak{M} \cdot V_{(L)} \therefore n_{H^+} = 10^{-3} \text{ mol}$$

Para a solução aquosa de NaOH, temos:

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14 \therefore 10 + \text{pOH} = 14 \therefore \text{pOH} = 4$$

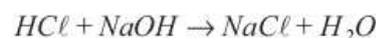
$$\text{pOH} = -\log [OH^-_{(aq)}] \therefore 4 = -\log [OH^-_{(aq)}]$$

$$\therefore [OH^-_{(aq)}] = 10^{-4} \text{ mol/L}$$

$$\mathfrak{M} = \frac{n_l}{V_{(L)}} \therefore n_l = \mathfrak{M} \cdot V_{(L)} \therefore n_{OH^-} = 10^{-4} \cdot 9$$

$$\therefore n_{OH^-} = 9 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

A equação que representa a reação de neutralização entre os solutos é dada por:



Como a proporção estequiométrica entre os dois reagentes é de 1:1, então $9 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$ de OH^- neutralizarão $9 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$ de H^+ . Assim, $(n_{H^+})_{\text{excesso}} = 10^{-3} - 9 \cdot 10^{-4} = 10^{-4} \text{ mol}$.

Portanto, na solução misturada, temos:

$$[H^+_{(aq)}] = \frac{n_{H^+}}{V_{(L)}} \therefore [H^+_{(aq)}] = \frac{10^{-4}}{10} \therefore [H^+_{(aq)}] = 10^{-5} \text{ mol/L}$$

$$\text{Como } \text{pH} = -\log [H^+_{(aq)}] \therefore \text{pH} = -\log 10^{-5} \therefore \text{pH} = 5$$

É muito comum se afirmar que a escala de pH é uma medida de acidez ou basicidade de um sistema, que varia de 0 a 14. Entretanto, isso não é verdade, nem para a temperatura de 25 °C. Já existem algumas questões de vestibulares recentes que apresentam soluções com valores negativos de pH. Não há nada especial com soluções de pH negativo, a não ser pelo fato de serem extremamente ácidas.

Contudo, pode-se imaginar, então, que não há limites para a escala de pH, o que também não é verdade. É perfeitamente possível que se tenha uma solução de pH = -1, mas impossível que se tenha uma solução de pH = -2 ou menor do que isso. Uma solução aquosa de HNO₃, de concentração 10 mol/L, tem pH negativo, já que:

$$\text{pH} = -\log [H^+_{(aq)}] \therefore \text{pH} = -\log 10 \therefore \text{pH} = -1$$

Entretanto, para que o pH seja -2 ou menor do que isso, $[H^+_{(aq)}]$ deve ser maior ou igual a 100 mol/L, o que não é possível, já que em 1 L não cabem 100 mols (ou 6,3 kg) de HNO₃. Portanto, é importante salientar que existem valores negativos ou maiores do que 14 para o pH, mas a escala, para a temperatura ambiente, dificilmente sai do intervalo $-1 < \text{pH} < 15$. E caso ultrapasse esses limites, certamente será por poucos décimos. Seriam situações anômalas, forçadas, de soluções extremamente ácidas ou básicas.

Exercícios resolvidos

6 Qual é o valor de pH para soluções aquosas de um monoácido forte com:

- $[HX] = 10^{-2} \text{ mol/L}$
- $[HX] = 10^{-10} \text{ mol/L}$
- $[HX] = 10^{-7} \text{ mol/L}$

Resolução:

É tentador aplicar o raciocínio básico dizendo que as respostas são, respectivamente, 2, 10 e 7. Porém, as contas e interpretações envolvidas são mais complexas.

a) Estão presentes o $H^+_{(aq)}$ proveniente do ácido HX e o $H^+_{(aq)}$ proveniente da água:

$$[H^+_{(aq)}]_{HX} = 10^{-2} \text{ mol/L} \text{ e } [H^+_{(aq)}]_{H_2O} = 10^{-7} \text{ mol/L}$$

$$\text{Como: } [H^+_{(aq)}]_{HX} \gg [H^+_{(aq)}]_{H_2O} \therefore [H^+_{(aq)}]_{\text{total}} \approx [H^+_{(aq)}]_{HX}$$

$$\text{Assim: } \text{pH} = -\log [H^+_{(aq)}]_{\text{total}} \therefore \text{pH} = -\log 10^{-2} \therefore \text{pH} = 2$$

b) Da mesma forma, estão presentes o $H^+_{(aq)}$ proveniente do ácido HX e o $H^+_{(aq)}$ proveniente da água:

$$[H^+_{(aq)}]_{HX} = 10^{-10} \text{ mol/L} \text{ e } [H^+_{(aq)}]_{H_2O} = 10^{-7} \text{ mol/L}$$

$$\text{Como: } [H^+_{(aq)}]_{HX} \ll [H^+_{(aq)}]_{H_2O} \therefore [H^+_{(aq)}]_{\text{total}} \approx [H^+_{(aq)}]_{H_2O}$$

$$\text{Assim: } \text{pH} = -\log [H^+_{(aq)}]_{\text{total}} \therefore \text{pH} = -\log 10^{-7} \therefore \text{pH} = 7$$

Note como a resposta $\text{pH} = 10$ para esse item seria absurda, já que a adição de um ácido jamais poderia deixar o meio básico. O pH ser igual a 7 significa apenas que a quantidade de ácido adicionada foi tão pequena que praticamente não alterou o pH da água pura. Assim, o que era neutro continuou praticamente neutro.

c) Aqui, temos um problema um pouco mais complicado. Isso porque a ordem de grandeza da $[H^+_{(aq)}]_{HX}$ e da $[H^+_{(aq)}]_{H_2O}$ são iguais. Assim, para a tabela em mol/L, temos:

	$H_2O_{(l)} \rightleftharpoons$	$H^+_{(aq)}$	+	$OH^-_{(aq)}$
Início:		$2 \cdot 10^{-7}$		10^{-7}
Reagiu:		-x		-x
Equilíbrio:		$2 \cdot 10^{-7} - x$		$10^{-7} - x$

Portanto, como:

$$K_w = [H^+_{(aq)}] \cdot [OH^-_{(aq)}] \therefore 10^{-14} = (2 \cdot 10^{-7} - x) \cdot (10^{-7} - x) \therefore x^2 - 3 \cdot 10^{-7} x + 10^{-14} = 0$$

Para essa equação do 2º grau, as soluções são:

$$x' = 2,62 \cdot 10^{-7} \text{ e } x'' = 0,382 \cdot 10^{-7}$$

Como x' não convém, já que, nesse caso, é impossível subtrair $2,62 \cdot 10^{-7}$ de 10^{-7} , então $x = 0,382 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L}$.

$$\text{Portanto: } [H^+_{(aq)}] = 2 \cdot 10^{-7} - x = 2 \cdot 10^{-7} - 0,382 \cdot 10^{-7} \therefore [H^+_{(aq)}] = 1,618 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L}$$

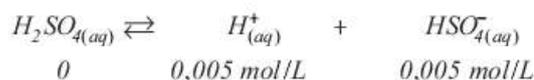
Logo,

$$\text{pH} = -\log [H^+_{(aq)}] \therefore \text{pH} = -\log 1,618 \cdot 10^{-7} \therefore \text{pH} = 6,79$$

7 Calcule o pH de uma solução aquosa de 0,005 mol/L de ácido sulfúrico, H₂SO₄, em que $K_{a2} = 0,012$, sob temperatura de 25 °C.

Resolução:

Para a 1ª ionização, não há equilíbrio, já que o ácido ioniza totalmente. Portanto:



Para a 2ª ionização, devemos montar a tabela dos equilíbrios:

	$HSO^-_{4(aq)} \rightleftharpoons$	$H^+_{(aq)}$	+	$SO^{2-}_{4(aq)}$
Início:	0,005	0,005		0
Reagiu:	-x	+x		+x
Equilíbrio:	0,005 - x	0,005 + x		x

$$K_{a2} = \frac{[H^+_{(aq)}] \cdot [SO_4^{2-}_{(aq)}]}{[HSO_4^-_{(aq)}]} \Rightarrow 0,012 = \frac{(0,005+x) \cdot x}{(0,005-x)}$$

$$\Rightarrow x^2 + 0,017x - 6 \cdot 10^{-5} = 0$$

Para essa equação do 2º grau, o único resultado de x que é positivo e, portanto, compatível, é $x = 3 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$.

$$\text{Assim: } [H^+_{(aq)}] = 0,005 + x \therefore [H^+_{(aq)}] = 8 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$\text{Logo, } pH = -\log [H^+_{(aq)}] \therefore pH = -\log 8 \cdot 10^{-3} \therefore pH = 2,1$$

Conceitos modernos de ácidos e bases

O termo “ácido” foi usado pela primeira vez no século XVII. É derivado do adjetivo latino *acer*, que significa “afiado”. Antigamente, acreditava-se que as moléculas dos ácidos apresentavam cantos afiados ou projeções, como espinhos, que irritavam a língua e a pele.

Há tempos os ácidos são conhecidos como uma classe de compostos que, em solução aquosa, exibem as seguintes propriedades:

- têm sabor azedo, tal qual o gosto do suco de limão;
- têm a habilidade de mudar a cor de alguns corantes naturais;
- reagem com certos metais para produzir H_2 gasoso;
- reagem com bases para formar sal e água.

A primeira definição química de ácido acabou sendo errônea. Em 1787, Antoine-Laurent Lavoisier, como parte de seu trabalho na classificação das substâncias, identificou os ácidos conhecidos como um grupo separado de “substâncias complexas”. Ele postulou que a natureza especial desses compostos era derivada da presença comum de um elemento responsável por essa acidez. Ele nomeou esse elemento como *oxigênio*, derivado do grego “formador de ácido”. Lavoisier tinha, portanto, acabado de atribuir um nome ao novo elemento gasoso, descoberto por Joseph Priestley alguns anos antes; elemento esse que era essencial para manter a combustão. Muitos produtos de combustão (óxidos) formam soluções ácidas e o oxigênio está, de fato, presente na maioria dos ácidos, de forma que o erro de Lavoisier foi compreensível.

Em 1811, Humphry Davy mostrou que o ácido muriático (ácido clorídrico) não continha oxigênio, mas teve dificuldade em convencer os cientistas de que o cloro era um elemento, e não um composto contendo oxigênio. Apesar de ácidos sem oxigênio já serem conhecidos em 1830, apenas em 1840 a teoria do hidrogênio ácido se tomou aceita. A essa altura, o termo errôneo *oxigênio* (formador de ácidos) já estava consagrado pelo uso.

Teoria de Arrhenius

A chave para o entendimento de ácidos e bases foi a descoberta de Michael Faraday, em meados do século XIX, na qual soluções de sais, conhecidas como eletrolíticas, conduziam eletricidade. Isso implicava na existência de partículas carregadas eletricamente, que migravam sob a influência de um campo elétrico. Faraday atribuiu a essas partículas o nome de íons. Estudos posteriores em soluções eletrolíticas sugeriram que essas propriedades estavam associadas aos ácidos, por causa da presença de excesso de íons hidrogênio em solução.

Em 1890, o químico suíço Svante August Arrhenius formulou a primeira teoria útil sobre os ácidos, a qual afirmava que um ácido é uma substância cuja unidade molecular contém, pelo menos, um átomo de hidrogênio que pode ionizar quando dissolvido em água, produzindo um íon hidrogênio hidratado e um ânion.

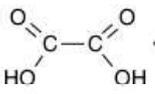
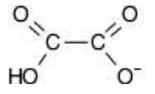
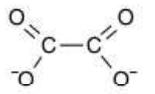
Nome	Ionização
Ácido clorídrico	$HCl \rightarrow H^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}$
Ácido sulfúrico	$H_2SO_4 \rightarrow H^+_{(aq)} + HSO_4^-_{(aq)}$
Ácido nítrico	$HNO_3 \rightarrow H^+_{(aq)} + NO_3^-_{(aq)}$
Ácido acético	$CH_3COOH \rightarrow H^+_{(aq)} + CH_3COO^-_{(aq)}$

Tab. 2 Ionização de ácidos.

Estritamente falando, um ácido de Arrhenius deve conter hidrogênio. No entanto, existem substâncias que não contêm hidrogênio e, mesmo assim, geram cátions H^+ quando dissolvidas em água. Os íons hidrogênio são provenientes da própria água, por meio de uma reação com a substância. Dessa forma, uma definição operacional mais útil de ácidos seria: **substâncias que geram excesso de cátions H^+ , quando dissolvidas em água.**

Existem três pontos importantes sobre os ácidos de Arrhenius:

- Apesar de todos os ácidos de Arrhenius apresentarem hidrogênio, nem todos os hidrogênios dessas substâncias são capazes de sofrer ionização. Por exemplo, os hidrogênios do grupo $-CH_3$, do ácido acético, não são ácidos.
- Os hidrogênios podem ionizar em diferentes graus. Ácidos fortes, como o HCl e o HNO_3 , ionizam 100% em água. Os ácidos orgânicos, como o ácido acético, são, em sua maioria, fracos, e, quando em solução aquosa, apenas uma pequena parcela de um ácido fraco sofre ionização. Os ácidos HF e HCN são exemplos de ácidos inorgânicos fracos.
- Ácidos que possuem mais de um hidrogênio capaz de sofrer ionização são chamados de ácidos polipróticos. H_2SO_4 e H_3PO_4 são exemplos bem conhecidos desses ácidos. Intermediários, tais como $H_2PO_4^-$, são capazes de aceitar um H^+ ou gerar mais um H^+ por posterior ionização.

Ácido	Ânions					
H_2SO_4 Ácido sulfúrico	\rightarrow	HSO_4^- Hidrogenosulfato (bissulfato)	\rightarrow	SO_4^{2-} Sulfato		
H_2S Ácido sulfídrico	\rightarrow	HS^- Hidrogenosulfeto (bissulfeto)	\rightarrow	S^{2-} Sulfeto		
H_3PO_4 Ácido fosfórico	\rightarrow	H_2PO_4^- Dihidrogenofosfato	\rightarrow	HPO_4^{2-} Hidrogenofosfato	\rightarrow	PO_4^{3-} Fosfato
 Ácido oxálico	\rightarrow	 Hidrogeno oxalato (bioxalato)	\rightarrow	 Oxalato		

Tab. 3 Ionização de ácidos polipróticos.

Bases

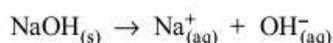
O nome “base” é associado a uma classe de compostos que, em solução aquosa, apresenta as seguintes características:

- apresentam gosto adstringente;
- sensação escorregadia, similar à do sabão quando em contato com a pele;
- habilidade em mudar a cor de alguns corantes naturais;
- reagem com ácidos para formar sal e água.

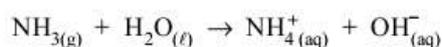
LEITURA

A palavra *álcali* é frequentemente utilizada para se designar uma base inorgânica forte. Sua origem é do árabe *al-qali* (cinza de planta), referindo-se ao fato de as cinzas da queima de madeira, quando misturadas com água quente, fornecerem, entre outras substâncias, a base KOH, utilizada na fabricação de sabão.

Assim como os ácidos, que formam íons H^+ em solução, as bases fornecem íons hidróxido (OH^-) quando dissolvidas em água:



O hidróxido de sódio é uma base de Arrhenius, pois contém hidroxila. Entretanto, outras substâncias que não contêm hidroxila também podem produzir ânions hidróxido por reação com a água e serão classificadas como bases. Um exemplo clássico dessa situação é a amônia:



Dessa forma, podemos definir bases como: **substâncias que geram excesso de ânions OH^- , quando dissolvidas em água.**

Neutralização

Ácidos e bases reagem entre si, formando dois produtos: água e um composto iônico chamado de sal. Essas reações são chamadas de neutralização.



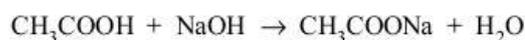
Essa forma “molecular” das substâncias é conveniente para escrever a equação, mas é preciso escrevê-la na forma iônica para revelar o que realmente está acontecendo quando essa reação se processa em meio aquoso. Considerando um ácido forte e uma base forte, como no exemplo dado, temos:



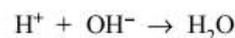
Cancelando os íons que aparecem simultaneamente em ambos os lados e que, portanto, não participam de fato da reação, tem-se a equação seguinte, que representa o processo fundamental da reação de neutralização.



No caso de ácidos fracos ou bases pouco solúveis em água, mais de um passo pode ser requerido para neutralização total. Por exemplo, uma reação similar pode ocorrer entre ácido acético e hidróxido de sódio, produzindo acetato de sódio em solução aquosa:



Como o ácido acético é um ácido fraco, apenas pequenas quantidades de H^+ , resultantes da ionização do ácido, reagirão com o OH^- oriundo da dissociação da base, resultando no mesmo processo fundamental de neutralização:



O consumo do H^+ nessa reação provocará ionização do ácido acético remanescente e nova reação de neutralização, até que todo o ácido acético seja consumido.

No caso de bases pouco solúveis, o processo é semelhante: o consumo do OH^- em solução na formação da água promoverá a solubilização da base remanescente.

Os sais produzidos em processos de neutralização consistem simplesmente na união dos cátions e ânions já existentes nas soluções. Os sais podem ser recuperados na forma sólida pela evaporação da água.

Teoria de Brønsted-Lowry

Esta é uma parte muito importante e compensa investir tempo e esforço para dominar os conceitos que serão apresentados, pois isso facilitará a compreensão de todo o curso de Química subsequente.

Ácidos são doadores de prótons, bases são aceptores de prótons.

Este tem sido, desde o início do século XX, o conceito básico da química de ácidos e bases em solução aquosa. É importante desenvolver esse conceito e ilustrar suas aplicações para ácidos e bases fortes e fracos, enfatizando que a química de ácido-base é sempre uma competição entre duas bases por um próton.

A teoria de ácidos e bases de Arrhenius colocava as substâncias como produtoras de cátions H^+ ou ânions OH^- por ionização/dissociação. Apesar de ter sido muito útil, esse conceito não explica por que o NH_3 , que não contém grupo OH , é uma base e não um ácido, assim como não explica por que $FeCl_3$ gera uma solução ácida em água.

Ácidos e bases de Brønsted

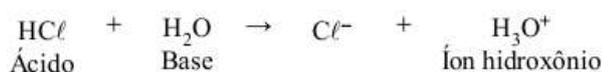
Em 1923, o químico dinamarquês Johannes Nicolaus Brønsted propôs que **ácidos são doadores de prótons e bases são aceptores de prótons**. No mesmo ano, o químico inglês Thomas Martin Lowry publicou um artigo com ideias semelhantes, mas sem produzir uma definição. Em um artigo posterior, o próprio Lowry sugeriu que Brønsted merecia todo o crédito. No entanto, o conceito é amplamente conhecido como Teoria de Brønsted-Lowry.

Essas definições carregam uma implicação muito importante: uma substância não poderá agir como ácido sem a presença de um aceptor de prótons, e vice-versa.

Como um exemplo simples, considere a equação de ionização de HCl , segundo Arrhenius:



Essa equação é frequentemente utilizada como forma mais simples de representar a ionização do HCl em água. No entanto, para representar de maneira mais realista o que acontece com o HCl dissolvido em água, temos de considerar a reação tendo um doador-aceptor de prótons, de forma que a equação seria:



Nessa reação, o HCl age como doador de prótons (ácido) e o H_2O como aceptor de prótons (base). A princípio, pode parecer que não há nada novo, pois basta trocar a equação simplista por essa, mais completa. Mas observe que agora é possível explicar o porquê do NH_3 ser uma base, apesar de não possuir hidroxila. Uma solução alcalina contém excesso de ânions hidroxila (OH^-). Portanto, a amônia é claramente uma base, mas não uma base de Arrhenius, e sim uma base de Brønsted-Lowry:



Nesse caso, a água está agindo como doador de prótons (ácido), gerando o excesso de ânion hidróxido, e a amônia como aceptor de prótons (base), criando o cátion amônio (NH_4^+).

Observando os exemplos dados, pode-se destacar vários aspectos importantes do conceito de ácido-base de Brønsted-Lowry:

- Uma substância não pode agir como ácido sem existir um aceptor de prótons (base).
- Uma substância não pode agir como base sem existir um doador de prótons (ácido).
- A água pode se comportar de duas formas diferentes em reações ácido-base: pode agir como aceptor de prótons (base) para um ácido ou pode agir como doador de prótons (ácido) para uma base.

SAIBA MAIS

Johannes Nicolaus Brønsted (1879-1947) foi um físico-químico dinamarquês. Embora ele seja conhecido, principalmente, por sua teoria de ácidos e bases como doadores e aceptores de prótons (artigo original: <www.3rd1000.com/bronsted-art.htm>), publicou numerosos artigos sobre a afinidade química e, mais tarde, os efeitos catalisadores de ácidos e bases sobre as reações químicas. Na Segunda Guerra Mundial, se opôs aos nazistas, e isso levou à sua eleição para o Parlamento dinamarquês, em 1947, mas não foi capaz de tomar o seu lugar, pois adoeceu e faleceu nesse mesmo ano.

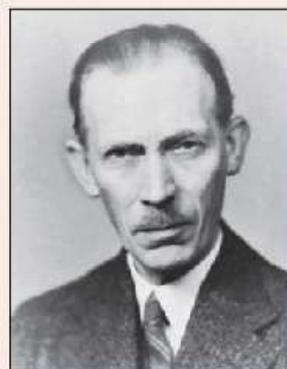


Fig. 2 Johannes Nicolaus Brønsted.



Fig. 3 Thomas Martin Lowry.

Thomas Martin Lowry (1874-1936) foi o primeiro titular da cadeira de Físico-química na Universidade de Cambridge. Os seus estudos extensivos sobre os efeitos dos ácidos e das bases sobre o comportamento óptico dos derivados de cânfora, mais especificamente como eles rodam o plano de luz polarizada, o levaram a formular, simultaneamente, uma teoria de ácidos e bases semelhante à de Brønsted.

Íon hidroxônio

Segundo a teoria de Arrhenius, um ácido ioniza em água, formando um íon H^+ . Acontece que o íon H^+ não existe no meio aquoso. O íon hidrogênio nada mais é do que um próton, um núcleo sem elétrons. Apesar de ter uma única carga positiva, esta estaria concentrada em um volume extremamente pequeno, cem mil vezes menor do que o menor átomo existente (imagine

uma pérola no centro de um estádio de futebol). Isso resultaria em uma altíssima densidade de carga, e atrairia qualquer parte de átomo ou molécula com carga negativa, nesse caso a água, que possui dois pares de elétrons livres no oxigênio. O próton atrairá o par de elétrons livres da água e formará uma ligação coordenada, gerando o íon hidroxônio (H_3O^+).

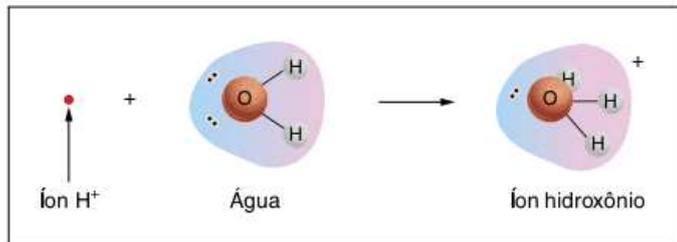
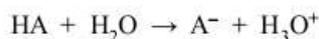


Fig. 4 Formação do íon hidroxônio.

Embora existam outros tipos de íons que atraem os polos da água quando dissolvidos, a interação entre H^+ e H_2O é tão forte que escrever $\text{H}^+_{(\text{aq})}$, ainda que seja formalmente correto, não faz jus ao que realmente ocorre. A fórmula H_3O^+ transmite mais adequadamente a sensação de que é uma molécula e também o ácido conjugado da água.

Reação ácido-base segundo Brønsted

De acordo com o conceito de Brønsted, o processo que foi previamente escrito como uma dissociação simples de um ácido HA genérico ($\text{HA} \rightarrow \text{H}^+ + \text{A}^-$) é, na verdade, uma reação ácido-base, em que a H_2O é a base:



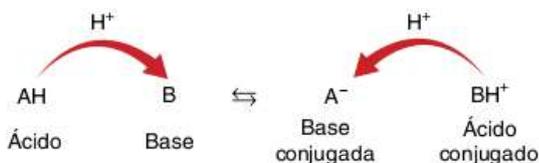
Novamente, a ideia é que o próton deixe o ácido e vá para a água, pois não pode existir um íon H^+ livre. A reação de um ácido com uma base é, dessa forma, uma reação de troca de prótons. Se o ácido é denotado por HA e a base por B, pode-se escrever a reação ácido-base de forma genérica, como segue.



Observe que a reação inversa é também uma reação ácido-base.



Como praticamente toda reação pode ocorrer, pelo menos em parte, em ambas as direções, segue que a transferência de um próton de um ácido para uma base, necessariamente, irá criar um novo par de espécies, que também será um par ácido-base quando considerarmos a reação inversa:



Nesse esquema, o A^- é chamado de base conjugada do ácido AH, e o BH^+ é chamado de ácido conjugado da base B. O termo “conjugado” significa ligado a, o que implica que uma dada espécie química e seu conjugado diferem em um próton.

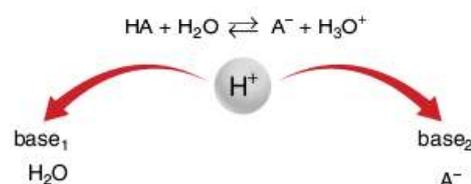
A tabela a seguir apresenta uma série de pares conjugados de ácidos e bases.

Ácido		Base	
Ácido clorídrico	HCl	Cl^-	Cloreto
Ácido acético	CH_3COOH	CH_3COO^-	Acetato
Ácido nítrico	HNO_3	NO_3^-	Nitrato
Di-hidrogenofosfato	H_2PO_4^-	HPO_4^{2-}	Hidrogenofosfato
Hidrogenossulfato	HSO_4^-	SO_4^{2-}	Sulfato
Hidrogenocarbonato	HCO_3^-	CO_3^{2-}	Carbonato
Amônio	NH_4^+	NH_3	Amônia
Água	H_2O	OH^-	Hidróxido
Hidroxônio	H_3O^+	H_2O	Água

Tab. 4 Ácidos e suas bases conjugadas.

Ácidos fortes

A reação genérica de um ácido em água pode ser considerada uma competição de duas bases por um próton:



Se, nesse cabo de guerra, a base H_2O ganha de forma esmagadora, então o ácido HA é dito um ácido forte. É isso que acontece com o ácido clorídrico e com outros ácidos minerais comuns, tais como H_2SO_4 , HNO_3 e HClO_4 .

Nome	Ionização
Ácido clorídrico	$\text{HCl} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Cl}^- + \text{H}_3\text{O}^+$
Ácido sulfúrico	$\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HSO}_4^- + \text{H}_3\text{O}^+$
Ácido nítrico	$\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NO}_3^- + \text{H}_3\text{O}^+$
Ácido acético	$\text{HClO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{ClO}_4^- + \text{H}_3\text{O}^+$

Tab. 5 Ácidos fortes em água.

As soluções desses ácidos em água são soluções de espécies iônicas e o equilíbrio está totalmente deslocado no sentido direto da reação. Sendo assim, uma solução de 1 mol/L de ácido clorídrico em água, na verdade, não contém quantidades significantes de HCl ; o único ácido verdadeiro presente em tal solução é H_3O^+ .

Duas regras importantes surgem dessas considerações:

- H_3O^+ é o ácido mais forte que pode existir em água.
- Todos os ácidos fortes terão a mesma força em água.

A segunda regra é chamada de efeito nivelador do solvente. Isso significa que, apesar de os ácidos fortes doarem prótons com forças diferentes, eles estarão completamente dissociados em água. Os químicos dizem que suas forças foram niveladas pelo solvente água. Comparar a força de dois ácidos fortes em água seria equivalente a comparar a força de dois lutadores peso pesados, pedindo que cada um dispute um cabo de guerra com uma criança.

Ácidos fracos

Muitos ácidos são capazes de “segurar” seus prótons de forma eficiente, de modo que apenas uma fração dos prótons sofre dissociação. Isso é o que acontece com o ácido cianídrico em água. O CN^- é capaz de compartilhar seu par de elétrons livre mais eficientemente com o próton do que a água. Dessa forma, a reação no sentido direto ocorre apenas em uma

quantidade muito pequena; o equilíbrio estará quase totalmente deslocado no sentido inverso:



Uma vez que em ácidos fortes a ligação com o próton é fraca, e em ácidos fracos a ligação com o próton é forte, pode-se dizer que:

- Ácidos fortes possuem bases conjugadas fracas.
- Ácidos fracos possuem bases conjugadas fortes.

Isso é apenas uma reafirmação do que está implícito anteriormente sobre a distinção entre ácidos fortes e ácidos fracos. O fato de o HCl ser um ácido forte implica que a sua base conjugada Cl^- seja muito fraca para segurar o próton quando competindo com H_2O . Da mesma forma, o íon CN^- é uma base mais forte que o H_2O , pois se liga fortemente a um próton, tornando HCN um ácido fraco.

Reação	Ácido	Base		Ácido conjugado	Base conjugada
Autoionização da água	H_2O	H_2O	\rightleftharpoons	H_3O^+	HO^-
Ionização do ácido cianídrico	HCN	H_2O	\rightleftharpoons	H_3O^+	CN^-
Ionização da amônia	H_2O	NH_3	\rightleftharpoons	NH_4^+	HO^-
Hidrólise do cloreto de amônio	NH_4^+	H_2O	\rightleftharpoons	H_3O^+	NH_3
Hidrólise do acetato de sódio	H_2O	CH_3COO^-	\rightleftharpoons	CH_3COOH	HO^-
Neutralização do hidróxido de sódio por ácido clorídrico	HCl	HO^-	\rightleftharpoons	H_2O	Cl^-
Neutralização da amônia por ácido acético	CH_3COOH	NH_3	\rightleftharpoons	NH_4^+	CH_3COO^-

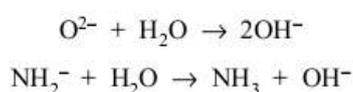
Tab. 6 Exemplos de reações ácido-base de Brønsted-Lowry.

Bases fortes

As bases realmente fortes que encontramos no dia a dia da Química são os hidróxidos de metais alcalinos, tais como NaOH (hidróxido de sódio) e KOH (hidróxido de potássio), que, em água, são essencialmente soluções do ânion hidróxido (OH^-).

Muitos outros compostos contêm também hidroxila nas suas composições, tais como $\text{Fe}(\text{OH})_3$ e $\text{Mg}(\text{OH})_2$, mas esses compostos não são solúveis o suficiente para formar uma solução altamente alcalina, de forma que não são considerados bases fortes.

Existem, ainda, bases mais fortes do que o íon hidróxido, tais como os ânions O^{2-} e NH_2^- , mas eles são tão fortes que acabam removendo o próton da água e formando íon hidróxido.



Surge, nesse caso, o mesmo efeito nivelador descrito para ácidos fortes. O íon hidróxido é a base mais forte que pode existir em solução aquosa.

Anfóteros

A água pode funcionar tanto como ácido quanto como base, de forma que é dita *anfiprótica*: pode ceder ou aceitar prótons. Uma substância que funciona como a água (anfiprótica) é chamada de anfótera.



É a natureza anfiprótica da água que permite esse comportamento especial na química de ácidos e bases em sistemas aquosos. Existem muitas outras substâncias que também possuem esse comportamento anfótero em solução aquosa. Qualquer substância que possua tanto ácido conjugado como base conjugada será anfótera. A forma de reconhecer a natureza anfótera de uma substância é exatamente reconhecendo seus conjugados.

Ácido conjugado		Anfótero		Base conjugada
H_2CO_3	\rightleftharpoons	HCO_3^-	\rightleftharpoons	CO_3^{2-}
$H_2PO_4^-$	\rightleftharpoons	HPO_4^{2-}	\rightleftharpoons	PO_4^{3-}
H_2S	\rightleftharpoons	HS^-	\rightleftharpoons	S^{2-}

Tab. 7 Exemplos de anfóteros.

Exercícios resolvidos

8 Unicamp Considerando as reações representadas pelas equações a seguir:

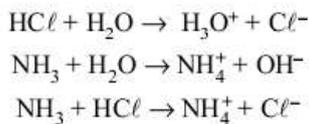
- a) $H_2O + HCl \rightarrow H_3O^+ + Cl^-$
 b) $H_2O + NH_3 \rightarrow NH_4^+ + OH^-$

Classifique o comportamento da água em cada uma das reações, segundo o conceito de ácido-base de Brønsted. Justifique.

Resolução:

- a) Nesse caso, a água é uma base de Brønsted, pois recebe um H^+ cedido pelo HCl .
 b) Nesse caso, a água é um ácido de Brønsted, pois doa um H^+ para o NH_3 .

9 Vunesp Considere as seguintes equações químicas:



De acordo com a Teoria de Brønsted e Lowry, pode-se afirmar que:

- a) HCl , NH_3 e H_2O são ácidos.
 b) NH_3 , Cl^- , NH_4^+ , H_2O e HCl são ácidos.
 c) H_3O^+ , H_2O , HCl e NH_3 são ácidos.
 d) NH_3 , Cl^- e OH^- são bases.
 e) H_3O^+ , OH^- , Cl^- e NH_3 são bases.

Resolução:



Resposta: D

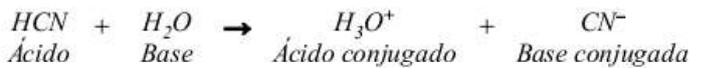
10 PUC-PR Conhecida a tabela, a base conjugada mais forte é:

Ácido	Grau de ionização
HCl	92%
H_2SO_4	61%
H_3PO_4	27%
HF	8%
HCN	0,008%

- a) Cl^-
 b) HSO_4^-
 c) $H_2PO_4^-$
 d) F^-
 e) CN^-

Resolução:

Considerando a tabela fornecida, tem-se que o ácido mais fraco é o HCN ; portanto, a base mais forte é sua base conjugada.



Resposta: E.

Teoria de Lewis

O conceito de doador-aceptor de prótons, de Brønsted-Lowry, tem sido uma das teorias mais bem-sucedidas da Química. Mas, como qualquer teoria, deve-se investigar se esse não é um caso especial de uma teoria mais geral, que aborde uma gama maior de substâncias químicas. Em 1916, Gilbert Newton Lewis propôs que o par de elétrons é o ator dominante na química de ácidos e bases.

A teoria de Lewis não se tornou muito conhecida até, aproximadamente, 1923 (mesmo ano em que Brønsted e Lowry publicaram seus trabalhos), mas, desde então, tem sido reconhecida como uma ferramenta muito poderosa para descrever reações químicas de tipos muito diferentes e é amplamente utilizada em Química orgânica e inorgânica. De acordo com Lewis:

- **Ácido** é uma substância que aceita um par de elétrons, de forma que ocorre uma ligação covalente com a entidade que forneceu os elétrons.
- **Base** é uma substância que possui um par de elétrons livre, que pode ser doado para formar uma ligação covalente com a entidade que aceita o par de elétrons.

Principalmente em Química orgânica, doadores de pares de elétrons são chamados de *nucleófilos*, enquanto os aceptores de pares de elétrons são chamados de *eletrófilos*.

Assim, como todo ácido de Arrhenius é também ácido de Brønsted-Lowry, todo ácido de Brønsted-Lowry é também ácido de Lewis, ou seja, as teorias são compatíveis e mais abrangentes nesta ordem:

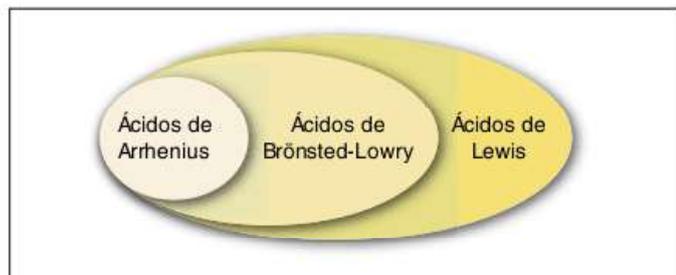
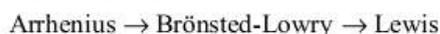
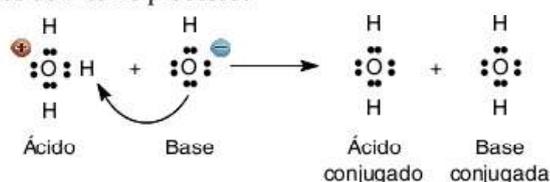


Fig. 5 Abrangência das teorias de ácidos e bases.

Apesar de não haver necessidade de se analisar uma simples reação de ácido-base sob o ponto de vista do par de elétrons sendo cedido, é importante entender que foi a oportunidade de formação da ligação com o par de elétrons que permitiu a transferência de prótons de uma espécie para outra.

A equação de neutralização a seguir ilustra como as definições de Brønsted-Lowry e Lewis são, de fato, diferentes visões do mesmo processo:



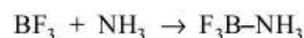
Observe que a seta mostra o movimento do par de elétrons do ânion hidróxido atacando o próton do cátion hidrônio. O par de elétrons propriamente dito permanece conectado ao átomo original. O par de elétrons da base é “doado” para o aceptor (próton) no sentido de formar uma ligação covalente com o H^+ , e não para ser exclusividade deste. É importante manter em mente que o par de elétrons permanece na base de Lewis, pois isso diferencia a reação de ácido-base de Lewis de uma reação de oxirredução, na qual há realmente a transferência de elétrons entre espécies químicas.

Outro ponto importante na análise dessa equação é que, apesar do íon hidrônio ser o ácido de Lewis nessa reação, ele não propriamente aceita o par de elétrons, mas age como fonte de prótons para a base de Lewis formar a ligação coordenada.

O produto da reação de ácido-base de Lewis é formalmente conhecido como *aduto*, ou *complexo*; no entanto, normalmente não se usa esses termos para reações simples de transferência de prótons, como essa do exemplo anterior. Nesse caso, o próton se liga ao íon hidróxido para formar o aduto H_2O .

A maior utilidade da definição de ácido e base de Lewis é o fato de estender o conceito para casos em que, na reação entre ácidos e bases, não exista a transferência de prótons.

Um exemplo clássico é a reação entre o fluoreto de boro e a amônia para formar um aduto:



O par de elétrons livres do nitrogênio na amônia irá se “acomodar” no orbital 2p, vazio, do boro no fluoreto de boro, criando uma ligação coordenada entre o nitrogênio e o boro.

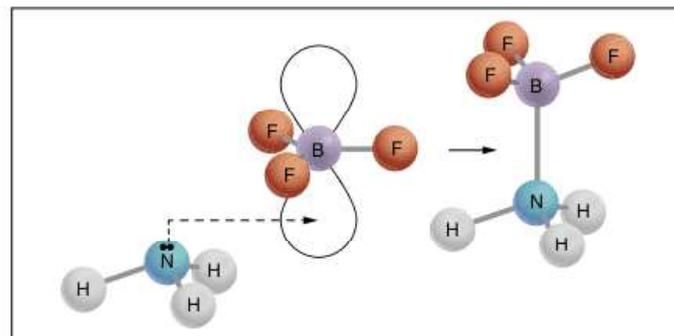


Fig. 6 Formação do aduto $\text{F}_3\text{B}-\text{NH}_3$.

A tabela a seguir mostra outras reações entre ácidos e bases que não podem ser explicadas pelas teorias de Arrhenius e de Brønsted-Lowry.

Ácido de Lewis	Base de Lewis	Aduto ou complexo
$\text{Al}(\text{OH})_3$	OH^-	$\text{Al}(\text{OH})_4^-$
FeCl_3	Cl^-	FeCl_4^-
Cu^{2+}	$4 \text{H}_2\text{O}$	$\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}$
AgCl	2NH_3	$\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ + Cl^-
Ni^{2+}	6NH_3	$\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}$

Tab. 8 Exemplos de reações ácido-base de Lewis.

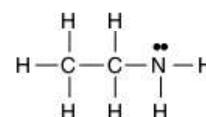
Exercícios resolvidos

11 Assinale, entre as alternativas a seguir, a fórmula de um composto que pode funcionar como uma base de Lewis.

- CH_4
- BH_3
- $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$
- AlCl_3
- SiCl_4

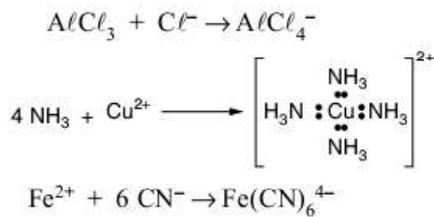
Resolução:

Entre as alternativas, o único composto que possui um par de elétrons livres, passível de formar uma ligação com um ácido, é a etilamina.



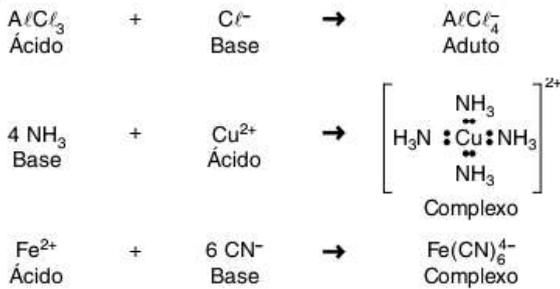
Resposta: C.

12 As reações a seguir podem ser classificadas como reações entre ácidos e bases, de acordo com o conceito de Lewis.

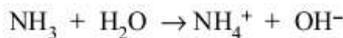


Aponte, em cada reação, os ácidos e as bases.

Resolução:



13 Dada a reação descrita pela equação a seguir.



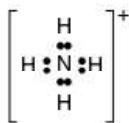
Classifique a amônia como ácido ou base de:

- Arrhenius
- Brønsted-Lowry
- Lewis

Explique o critério utilizado em cada escolha.

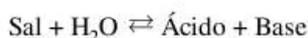
Resolução:

- É uma base de Arrhenius, pois forma OH^- em água.
- É uma base de Brønsted-Lowry, pois recebe H^+ cedido pela água.
- É uma base de Lewis, pois cede um par de elétrons ao H^+ da água.



Hidrólise de sais

Como vimos, a reação entre um ácido e uma base é chamada de neutralização, já que ácido e base anulam-se mutuamente pela reação de formação da água, que tem constante de equilíbrio igual a 10^{-14} . Como consequência, muitos imaginam que sais têm, portanto, caráter neutro. Entretanto, a experiência mostra que a adição de muitos sais à água altera o pH da água neutra. Isso ocorre porque esses sais contribuem para a quebra da água. Essa quebra vai além do processo de autoionização que foi explicado no início deste capítulo. Observe pela equação a seguir.



Essa equação, que mostra a quebra da água por intervenção de um sal nela dissolvido, representa um tipo muito importante de reação, chamada hidrólise de sais. Para construirmos um modelo de estudo que seja fiel ao que ocorre experimentalmente, devemos diferenciar fatores importantes daqueles não tão relevantes. Para tanto, precisamos adotar determinadas hipóteses simplificadoras. São elas:

- Sais solúveis em água sofrem dissociação total. Para saber a solubilidade dos sais em água, recomenda-se relembrar a tabela de solubilidade dos sais em água.
- A ionização da água perante a dissociação dos sais é desprezível.
- Ácidos e bases fracos têm ionização desprezível se comparada à de ácidos e bases fortes. Recomenda-se recordar força de ácidos e de bases.

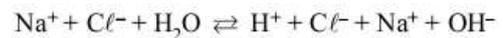
Portanto, tem-se quatro possibilidades de hidrólise de sais:

a) Hidrólise de sal de ácido e base fortes

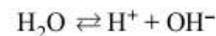
Como exemplo de um sal desse tipo, temos $NaCl$. Logo:



Mas aplicando as hipóteses simplificadoras, temos:



Simplificando tudo o que está nos dois membros da equação e que, portanto, não sofre nenhum tipo de transformação, sobra:



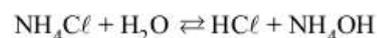
Como se vê, o sal não contribui em nada para a quebra da água, que está, simplesmente, autoionizando. Portanto:

- Não há hidrólise. Aqui, tem-se apenas a autoionização da água.
- O meio final é neutro. Na autoionização da água, $[H^+_{(aq)}] = [OH^-_{(aq)}]$.
- $K_h = K_w$

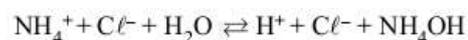
Como a hidrólise de sais é mais um equilíbrio iônico, pode-se definir K_h como constante de hidrólise. Nesse caso, não há diferença para a constante do equilíbrio iônico da água.

b) Hidrólise de sal de ácido forte e base fraca

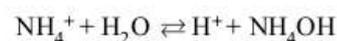
Como exemplo de um sal desse tipo, temos NH_4Cl . Logo:



Mas aplicando as hipóteses simplificadoras, temos:



Simplificando tudo o que está presente nos dois membros da equação, sobra:



Disso, podemos concluir que:

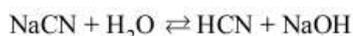
- Há hidrólise motivada pelo íon derivado do eletrólito fraco (NH_4^+).
Aqui, além da autoionização da água, ocorre quebra da água por intervenção dos íons amônio.
 - O meio final é ácido. Por causa de, na reação de hidrólise, ocorrer liberação de $\text{H}^+_{(aq)}$. Com isso, $[\text{H}^+_{(aq)}] > [\text{OH}^-_{(aq)}]$.
Assim, já é possível concluir que, quando ocorre hidrólise de um cátion, o meio final será ácido.
- $$K_h = \frac{K_w}{K_b}$$

Como em qualquer equilíbrio iônico, temos:

$$K_h = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{NH}_4\text{OH}]}{[\text{NH}_4^+]} \therefore K_h = \frac{[\text{NH}_4\text{OH}]}{[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{OH}^-]} \cdot \frac{K_w}{[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]} \therefore K_h = \frac{K_w}{K_b}$$

c) Hidrólise de sal de ácido fraco e base forte

Como exemplo de um sal desse tipo, temos NaCN. Logo:



Mas aplicando as hipóteses simplificadoras, temos:



Simplificando tudo o que está nos dois membros da equação e que, portanto, não sofre nenhum tipo de transformação, sobra:



Disso, podemos concluir que:

- Há hidrólise motivada pelo íon derivado do eletrólito fraco (CN^-). Aqui, além da autoionização da água, ocorre quebra da água por intervenção dos íons cianeto.
 - O meio final é básico. Por causa da reação de hidrólise, ocorre liberação de $\text{OH}^-_{(aq)}$. Com isso, $[\text{H}^+_{(aq)}] < [\text{OH}^-_{(aq)}]$.
Assim, já é possível concluir que, quando ocorre hidrólise de um ânion, o meio final será básico.
- $$K_h = \frac{K_w}{K_a}$$

Temos:

$$K_h = \frac{[\text{HCN}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{CN}^-]} \therefore K_h = \frac{[\text{HCN}]}{[\text{CN}^-] \cdot [\text{H}^+]} \cdot \frac{K_w}{[\text{OH}^-] \cdot [\text{H}^+]} \therefore K_h = \frac{K_w}{K_a}$$

d) Hidrólise de sal de ácido e base fracos

Como exemplo de um sal desse tipo, temos NH_4CN . Logo:



Mas aplicando as hipóteses simplificadoras, temos:



Como se vê, não há nenhuma espécie química que se repete em ambos os membros da equação e, portanto, não há o que simplificar. Assim, a equação anterior já representa a hidrólise do sal.

Dessa maneira, pode-se concluir:

- Há hidrólise motivada pelos íons derivados dos eletrólitos fracos (NH_4^+ e CN^-). Aqui, além da autoionização da água, ocorre quebra da água por intervenção dos íons amônio e também cianeto.
- O meio final tende a ser neutro. Por causa dessa reação de hidrólise, são liberados íons $\text{H}^+_{(aq)}$ e $\text{OH}^-_{(aq)}$ em concentrações que são capazes de provocar alterações no pH. Já que tanto o ácido quanto a base são fracos, a tendência natural é que $\text{H}^+_{(aq)}$ e $\text{OH}^-_{(aq)}$ se neutralizem, formando água. Se a força do ácido e a força da base forem idênticas, ou seja, se $K_a = K_b$, então o meio será verdadeiramente neutro. Mas, mesmo que os dois sejam eletrólitos fracos, se um deles for mais forte do que o outro predominará o caráter do mais forte. Assim, se o ácido for mais forte do que a base, a hidrólise predominante será a do cátion da base. Com isso, serão liberados mais íons $\text{H}^+_{(aq)}$ do que $\text{OH}^-_{(aq)}$. Portanto, o meio ficará levemente ácido. O termo “levemente” deve ser levado em consideração, uma vez não existe grande diferença de forças entre ácido e base, afinal, os dois são fracos. Se a base for mais forte do que o ácido, a hidrólise predominante será a do ânion do ácido. Com isso, serão liberados mais íons $\text{OH}^-_{(aq)}$ do que $\text{H}^+_{(aq)}$. Portanto, o meio ficará levemente básico.

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

A constante de hidrólise é dada por:

$$K_h = \frac{[\text{HCN}] \cdot [\text{NH}_4\text{OH}]}{[\text{CN}^-] \cdot [\text{NH}_4^+]} \therefore$$

$$K_h = \frac{[\text{HCN}]}{[\text{CN}^-] \cdot [\text{H}^+]} \cdot K_w \cdot \frac{[\text{NH}_4\text{OH}]}{[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{OH}^-]} \therefore K_h = \frac{K_w}{K_a \cdot K_b}$$

Após o estudo dos quatro tipos possíveis de hidrólise de sais, pode-se concluir que:

- Somente o íon derivado do eletrólito fraco hidrolisa.
- Sempre predominará o caráter do mais forte.

$$K_h = \frac{K_w}{K_{\text{fraco}}}$$

Essas conclusões são fundamentais para a resolução de problemas de hidrólise de sais. Os problemas qualitativos dessa natureza costumam perguntar sobre a equação que representa a hidrólise e se o meio fica ácido ou básico. Os problemas quantitativos costumam perguntar sobre o pH da solução depois do acréscimo de um determinado sal à água. Portanto, atenção aos exercícios a seguir.

Exercícios resolvidos

14 Escreva as equações das reações de hidrólise dos seguintes sais:

- a) KBr d) NH₄I g) Al(ClO₄)₃
 b) Na₂CO₃ e) NH₄ClO h) Na₂SO₄
 c) NaHCO₃ f) Cu(NO₃)₂

Resolução:

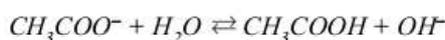
- a) Não há hidrólise, pois cátion e ânion derivam de eletrólitos fortes.
- b) $CO_3^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HCO_3^- + OH^-$, já que o cátion não hidrolisa.
- c) $HCO_3^- + H_2O \rightleftharpoons H_2CO_3 + OH^-$, já que o cátion não hidrolisa.
- d) $NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons NH_4OH + H^+$, já que o ânion não hidrolisa.
- e) $NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons NH_4OH + H^+$, já que o ânion não hidrolisa.
- f) $Cu^{2+} + 2H_2O \rightleftharpoons Cu(OH)_2 + 2H^+$, já que o ânion não hidrolisa. Nesse caso, a hidrólise não se dá pela formação de base fraca, mas pela formação do precipitado constituído pela base.
- g) $Al^{3+} + 3H_2O \rightleftharpoons Al(OH)_3 + 3H^+$, já que o ânion não hidrolisa. Nesse caso, assim como o anterior, a hidrólise não se dá pela formação de base fraca, mas pela formação do precipitado constituído pela base.

Perceba que em todas as hidrólises nas quais ocorre liberação de H⁺, o meio fica ácido; e em todas as hidrólises nas quais ocorre liberação de OH⁻, o meio fica básico.

15 Qual o pH de uma solução aquosa 0,01 mol/L de acetato de sódio?
 Dado: $K_a = 1,8 \cdot 10^{-5}$.

Resolução:

No sal acetato de sódio, de fórmula CH₃COONa, somente o ânion hidrolisa. Portanto:



Para se determinar o valor do pH, deve-se fazer a tabela do equilíbrio, como mostrado a seguir, com valores em mol/L.

	CH ₃ COO ⁻	+ H ₂ O	⇌	CH ₃ COOH	+ OH ⁻
Início:	0,01			0	0
Reagiu:	-x			+x	+x
Equilíbrio:	0,01 - x			x	x

$$\text{Para essa hidrólise, } K_h = \frac{K_w}{K_a} \therefore K_h = \frac{10^{-14}}{1,8 \cdot 10^{-5}} \therefore$$

$$K_h = 5,56 \cdot 10^{-10}$$

$$\text{Mas: } K_h = \frac{[CH_3COOH] \cdot [OH^-]}{[CH_3COO^-]} \therefore$$

$$5,56 \cdot 10^{-10} = \frac{x \cdot x}{0,01 - x}$$

Como a constante de equilíbrio é muito pequena, então $0,01 - x \approx 0,01$.

$$\text{Logo: } x^2 = 5,56 \cdot 10^{-12} \therefore x = 2,36 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L}$$

$$\text{Portanto: } [OH^-]_{(aq)} = 2,36 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L}$$

$$\text{Como: } pOH = -\log [OH^-]_{(aq)} \therefore$$

$$pOH = -\log 2,36 \cdot 10^{-6} \therefore pOH = 5,63$$

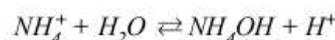
$$\text{Mas: } pH + pOH = 14 \therefore pH + 5,63 = 14 \therefore pH = 8,37$$

Perceba que o pH final é básico, o que já deveria ser esperado. Isso ocorre porque o sal é proveniente de ácido fraco e base forte.

16 Qual o pH de uma solução aquosa de 0,002 mol/L de nitrato de amônio?
 Dado: $K_b = 1,8 \cdot 10^{-5}$.

Resolução:

No sal nitrato de amônio, de fórmula NH₄NO₃, somente o cátion hidrolisa. Portanto:



Para se determinar o valor do pH, fazemos a tabela do equilíbrio, com valores em mol/L.

	NH ₄ ⁺	+ H ₂ O	⇌	NH ₄ OH	+ H ⁺
Início	0,002			0	0
Reagiu:	-x			+x	+x
Equilíbrio:	0,002 - x			x	x

Para essa hidrólise, $K_h = \frac{K_w}{K_b} \therefore K_h = \frac{10^{-14}}{1,8 \cdot 10^{-5}} \therefore$
 $K_h = 5,56 \cdot 10^{-10}$

Mas: $K_h = \frac{[NH_4OH] \cdot [H^+]}{[NH_4^+]} \therefore$
 $5,56 \cdot 10^{-10} = \frac{x \cdot x}{0,002 - x}$

Como a constante de equilíbrio é muito pequena, então: $0,002 - x \approx 0,002$.

Logo: $x^2 = 1,11 \cdot 10^{-12} \therefore$

$x = 1,05 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L}$

Portanto: $[H^+_{(aq)}] = 1,05 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L}$

Como: $pH = -\log [H^+_{(aq)}] \therefore$

$pH = -\log 1,05 \cdot 10^{-6} \therefore pH \approx 6$

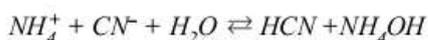
Perceba que o pH final é ácido, o que já deveria ser esperado. Isso ocorre porque o sal é proveniente de ácido forte e base fraca.

17 Qual o pH de uma solução aquosa de 0,05 mol/L de cianeto de amônio?

Dados: $K_a = 6,2 \cdot 10^{-10}$ e $K_b = 1,8 \cdot 10^{-5}$.

Resolução:

No sal cianeto de amônio, de fórmula NH_4CN , cátion e ânion hidrolisam. Portanto:



Para se determinar o valor do pH, novamente fazemos a tabela do equilíbrio, com valores em mol/L.

α	NH_4^+	+	CN^-	+	H_2O	\rightleftharpoons	NH_4OH	+	HCN
Início	0,05		0,05				0		0
Reagiu:	$-0,05 \cdot \alpha$		$-0,05 \cdot \alpha$				$+0,05 \cdot \alpha$		$+0,05 \cdot \alpha$
Equilíbrio:	$0,05 \cdot (1-\alpha)$		$0,05 \cdot (1-\alpha)$				$0,05 \cdot \alpha$		$0,05 \cdot \alpha$

Para essa hidrólise, $K_h = \frac{K_w}{K_a \cdot K_b} \therefore$

$K_h = \frac{10^{-14}}{6,2 \cdot 10^{-10} \cdot 1,8 \cdot 10^{-5}} \therefore K_h = 0,9$

Mas: $K_h = \frac{[HCN] \cdot [NH_4OH]}{[CN^-] \cdot [NH_4^+]} \therefore$

$0,9 = \frac{(0,05 \cdot \alpha) \cdot (0,05 \cdot \alpha)}{[0,05 \cdot (1-\alpha)] \cdot [0,05 \cdot (1-\alpha)]} \therefore$

$0,9 = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)^2} \therefore \frac{\alpha}{1-\alpha} = 0,95 \therefore \alpha = 0,49$

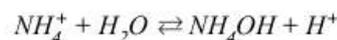
Logo: $[NH_4^+] = [CN^-] = 0,05 \cdot (1-\alpha) = 0,05 \cdot (1-0,49) \therefore$

$[NH_4^+] = [CN^-] = 2,57 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$

$[NH_4OH] = [HCN] = 0,05 \cdot \alpha = 0,05 \cdot 0,49 \therefore$

$[NH_4OH] = [HCN] = 2,45 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$

Tomando somente a hidrólise do cátion, temos:



Para esse fenômeno, como já vimos, $K_h = \frac{K_w}{K_b} \therefore$

$K_h = \frac{10^{-14}}{1,8 \cdot 10^{-5}} \therefore K_h = 5,56 \cdot 10^{-10}$

Mas: $K_h = \frac{[NH_4OH] \cdot [H^+]}{[NH_4^+]} \therefore$

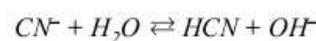
$5,56 \cdot 10^{-10} = \frac{2,45 \cdot 10^{-2} \cdot [H^+]}{2,57 \cdot 10^{-2}} \therefore$

$[H^+] = 5,83 \cdot 10^{-10}$

Como: $pH = -\log [H^+_{(aq)}] \therefore$

$pH = -\log 5,83 \cdot 10^{-10} \therefore pH = 9,23$

Também é possível calcular o pH dessa solução partindo da hidrólise do ânion, apenas. De fato:



Para esse fenômeno, $K_h = \frac{K_w}{K_a} \therefore$

$K_h = \frac{10^{-14}}{6,2 \cdot 10^{-10}} \therefore K_h = 1,61 \cdot 10^{-5}$

Mas: $K_h = \frac{[HCN] \cdot [OH^-]}{[CN^-]} \therefore$

$1,61 \cdot 10^{-5} = \frac{2,45 \cdot 10^{-2} \cdot [OH^-]}{2,57 \cdot 10^{-2}} \therefore$

$[OH^-] = 1,69 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$

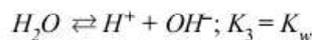
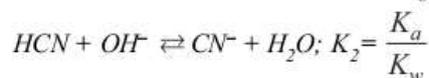
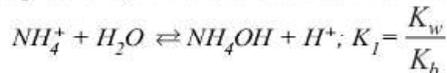
Como: $pOH = -\log [OH^-_{(aq)}] \therefore$

$pOH = -\log 1,69 \cdot 10^{-5} \therefore pOH = 4,77$

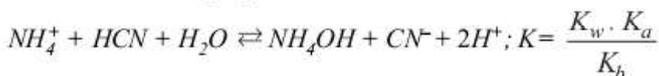
Mas: $pH + pOH = 14 \therefore$

$pH + 4,77 = 14 \therefore pH = 9,23$

Como se vê, o pH pode ser determinado tanto por um caminho quanto por outro; a resposta é a mesma. Existe ainda, para esse tipo de problema, um atalho bastante interessante:



Somando as três equações, temos:



$$\text{Nesse caso, } K = \frac{K_w \cdot K_a}{K_b} = \frac{[NH_4OH] \cdot [CN^-] \cdot [H^+]^2}{[NH_4^+] \cdot [HCN]}$$

Como no equilíbrio $[NH_4^+] = [CN^-]$ e

$$[NH_4OH] = [HCN]$$

$$\text{Então: } \frac{K_w K_a}{K_b} = [H^+]^2 \therefore [H^+]^2 = \frac{10^{-14} \cdot 6,2 \cdot 10^{-10}}{1,8 \cdot 10^{-5}} \therefore$$

$$[H^+] = 5,87 \cdot 10^{-10} \text{ mol/L}$$

$$\text{Como: } pH = -\log [H^+]_{(aq)} \therefore$$

$$pH = -\log 5,87 \cdot 10^{-10} \therefore pH = 9,23$$

Perceba que o pH final é básico, o que já deveria ser esperado. Isso ocorre porque sempre predominará o caráter do mais forte.

Atenção: esse atalho $\left([H^+] = \sqrt{\frac{K_w \cdot K_a}{K_b}}\right)$ só pode ser usado

quando as concentrações de cátions e ânions provenientes do sal forem iguais.

Equilíbrios heterogêneos

No capítulo em que estudamos as soluções, foi feita uma classificação baseada no coeficiente de solubilidade de um soluto em um determinado solvente. Lá, as soluções poderiam ser classificadas em insaturadas, saturadas ou supersaturadas. Observe o esquema.

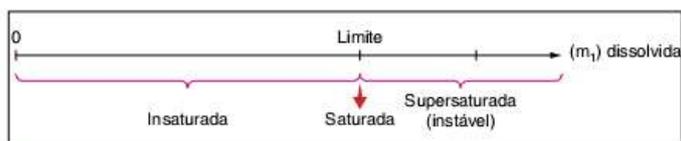


Fig. 7 Esquema da classificação de soluções quanto à proporção entre soluto e solvente, a uma determinada temperatura.

As soluções insaturadas são aquelas que dissolvem menos soluto do que seriam capazes naquelas condições. Portanto, o rendimento da dissolução é de 100%; assim, a solução insaturada não constitui um sistema em equilíbrio.

As soluções supersaturadas são aquelas que dissolvem mais soluto do que realmente suportariam dissolver em condições de estabilidade. Qualquer perturbação pode desestabilizar sistemas desse tipo, fazendo com que todo o soluto dissolvido além do coeficiente de solubilidade precipite na forma de corpo de chão ou corpo de fundo, constituindo uma heterogeneidade do sistema. Nesse caso, não se trata de um sistema em equilíbrio, já que se encontra na iminência de um fenômeno irreversível (precipitação).

As soluções saturadas são aquelas que dissolvem a quantidade máxima de soluto que a natureza permite dissolver em uma determinada condição. Nesse caso, o rendimento de dissolução ainda é de 100%; logo, esse tipo de sistema ainda não se encontra em equilíbrio. Para que se caracterize o equilíbrio, os processos de dissolução e precipitação devem ocorrer nas mesmas velocidades. Para tanto, basta o acréscimo de uma pequena porção do soluto a fim de que se forme corpo de fundo. Assim, pode-se concluir que uma solução saturada é um sistema não equilibrado na iminência do equilíbrio, enquanto um sistema saturado com corpo de fundo é um **equilíbrio heterogêneo**, já que se apresenta em duas fases com uma superfície de contato entre elas. Esse tipo de equilíbrio tem as seguintes características:

- O equilíbrio heterogêneo é dinâmico, pois os processos direto e inverso (dissolução e precipitação) continuarão a ocorrer mesmo após o estabelecimento do equilíbrio, mas com as mesmas velocidades. Suponha que uma solução aquosa esteja saturada de $CaSO_4$, e que os átomos de oxigênio dessa amostra dissolvida sejam de oxigênio-16. Se, a essa solução, acrescenta-se $CaSO_{4(s)}$, marcado com oxigênio-18, inicialmente o soluto vai para o fundo do recipiente, formando a heterogeneidade do sistema, constituindo uma fase sólida. Como o equilíbrio é dinâmico, ao longo de um intervalo de tempo suficientemente grande, o isótopo do oxigênio-18 poderá ser encontrado nas duas fases. Nesse caso, já em regime permanente, a porcentagem de oxigênio-18 em relação ao total de oxigênios de cada fase será a mesma na solução saturada e no corpo de fundo. O mesmo acontecerá com o oxigênio-16.
- Assim como não faz sentido calcularmos a constante de equilíbrio iônico para eletrólitos fortes, também não faz sentido calcularmos a constante de equilíbrio heterogêneo para compostos bastante solúveis em água. No caso de eletrólitos fortes, quando adicionados em água, a tendência, em casos normais, é que a ionização seja de 100%; portanto, o sistema não entra em equilíbrio. Da mesma forma, quando o composto é bastante solúvel em água, a tendência, em casos normais, é que haja água suficiente para dissolver todo o soluto. Nesse caso, teremos uma solução insaturada e o sistema não estará em equilíbrio. Portanto, assim como a constante de equilíbrio iônico só faz sentido para eletrólitos fracos (em que a concentração de íons em solução é muito pequena), a constante de equilíbrio heterogêneo só faz sentido para compostos praticamente insolúveis em água (em que a concentração de íons em solução também é muito pequena).

- Os equilíbrios heterogêneos de compostos moleculares (como açúcares em água) já foram estudados no capítulo de “Soluções”. Nesse caso, o coeficiente de solubilidade é uma grandeza que resolve numérica e teoricamente o problema, já que há apenas uma espécie química dissolvida em solução, que é a mesma que constitui o corpo de fundo. Entretanto, em equilíbrios heterogêneos iônicos, haverá duas espécies em solução: o cátion e o ânion do eletrólito. E, nesse caso, pode haver a possibilidade dessas espécies não estarem em proporção estequiométrica. Portanto, o coeficiente de solubilidade já não se mostra adequado nesse caso, porque ele é definido para as situações em que os íons dissolvidos vêm **exclusivamente da dissolução do eletrólito em água**, ou seja, quando cátions e ânions estão em proporção estequiométrica.

Levando em consideração todas essas características, o equilíbrio iônico heterogêneo pode ser ilustrado como mostra a figura a seguir.

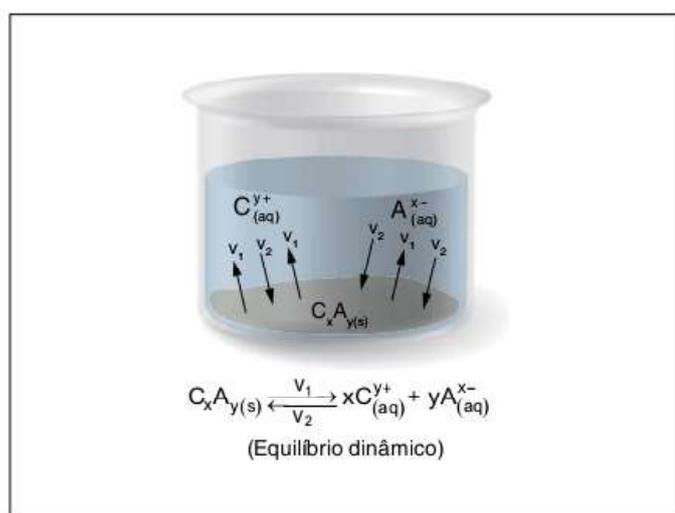
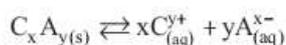


Fig. 8 Equilíbrio iônico heterogêneo.

Na ilustração anterior, tem-se um equilíbrio de um eletrólito genérico praticamente insolúvel em água. A equação que o representa é dada por:



Em que C representa o cátion, A representa o ânion, x e y são índices. A constante desse equilíbrio segue a mesma dinâmica de todos os outros equilíbrios já estudados: é uma razão entre produtos e reagentes, mas sólidos têm atividade química que não interfere na constante. Portanto, definindo a constante desse equilíbrio como **produto de solubilidade**, e representando essa grandeza por K_{ps} , temos:

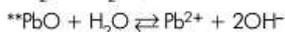
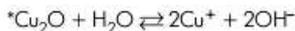
$$K_{ps} = [C_{(aq)}^{y+}]^x \cdot [A_{(aq)}^{x-}]^y$$

Essa constante, assim como todas as outras, só varia com a temperatura.

Composto	Fórmula	K_{ps}
Hidróxido de alumínio	$Al(OH)_3$	$3 \cdot 10^{-34}$
Carbonato de bário	$BaCO_3$	$5 \cdot 10^{-9}$
Hidróxido de bário	$Ba(OH)_2 \cdot 8 H_2O$	$3 \cdot 10^{-4}$
Fluoreto de bário	BaF_2	$1,7 \cdot 10^{-6}$
Sulfato de bário	$BaSO_4$	$1,1 \cdot 10^{-10}$
Hidróxido de cádmio	$Cd(OH)_2$	$4,5 \cdot 10^{-15}$
Sulfeto de cádmio	CdS	$1 \cdot 10^{-27}$
Carbonato de cálcio	$CaCO_3$	$4,5 \cdot 10^{-9}$
Fluoreto de cálcio	CaF_2	$3,9 \cdot 10^{-11}$
Hidróxido de cálcio	$Ca(OH)_2$	$6,5 \cdot 10^{-6}$
Sulfato de cálcio	$CaSO_4$	$2,4 \cdot 10^{-5}$
Carbonato de cobalto (II)	$CoCO_3$	$1 \cdot 10^{-10}$
Hidróxido de cobalto (II)	$Co(OH)_2$	$1,3 \cdot 10^{-15}$
Brometo de cobre (I)	$CuBr$	$5 \cdot 10^{-9}$
Cloreto de cobre (I)	$CuCl$	$1,9 \cdot 10^{-7}$
Hidróxido de cobre (I)	Cu_2O^*	$2 \cdot 10^{-15}$
Iodeto de cobre (I)	CuI	$1 \cdot 10^{-12}$
Hidróxido de cobre (II)	$Cu(OH)_2$	$4,8 \cdot 10^{-20}$
Sulfeto de cobre (II)	CuS	$8 \cdot 10^{-37}$
Carbonato de ferro (II)	$FeCO_3$	$2,1 \cdot 10^{-11}$
Hidróxido de ferro (II)	$Fe(OH)_2$	$4,1 \cdot 10^{-15}$
Sulfeto de ferro (II)	FeS	$8 \cdot 10^{-19}$
Hidróxido de ferro (III)	$Fe(OH)_3$	$2 \cdot 10^{-39}$
Carbonato de chumbo	$PbCO_3$	$7,4 \cdot 10^{-14}$
Cloreto de chumbo	$PbCl_2$	$1,7 \cdot 10^{-5}$
Fluoreto de chumbo	PbF_2	$3,7 \cdot 10^{-8}$
Hidróxido de chumbo	PbO^{**}	$8 \cdot 10^{-16}$
Iodeto de chumbo	PbI_2	$7,9 \cdot 10^{-9}$
Sulfato de chumbo	$PbSO_4$	$1,6 \cdot 10^{-8}$
Sulfeto de chumbo	PbS	$3 \cdot 10^{-28}$
Carbonato de magnésio	$MgCO_3$	$3,5 \cdot 10^{-8}$
Hidróxido de magnésio	$Mg(OH)_2$	$7,1 \cdot 10^{-12}$
Hidróxido de manganês	$Mn(OH)_2$	$2 \cdot 10^{-13}$
Cloreto de mercúrio (I)	Hg_2Cl_2	$1,2 \cdot 10^{-18}$
Iodeto de mercúrio (I)	Hg_2I_2	$4,7 \cdot 10^{-29}$
Hidróxido de mercúrio (II)	HgO^{***}	$3,6 \cdot 10^{-26}$

Carbonato de níquel	NiCO ₃	1,3 · 10 ⁻⁷
Hidróxido de níquel	Ni(OH) ₂	6 · 10 ⁻¹⁶
Sulfeto de níquel	NiS	1,3 · 10 ⁻²⁵
Brometo de prata	AgBr	5 · 10 ⁻¹³
Carbonato de prata	Ag ₂ CO ₃	8,1 · 10 ⁻¹²
Cloreto de prata	AgCl	1,82 · 10 ⁻¹⁰
Cianeto de prata	AgCN	2,2 · 10 ⁻¹⁶
Iodeto de prata	AgI	8,3 · 10 ⁻¹⁷
Sulfeto de prata	Ag ₂ S	8 · 10 ⁻⁵¹
Carbonato de estrôncio	SrCO ₃	9,3 · 10 ⁻¹⁰
Fluoreto de estrôncio	SrF ₂	2,9 · 10 ⁻⁹
Sulfato de estrôncio	SrSO ₄	3,2 · 10 ⁻⁷
Carbonato de zinco	ZnCO ₃	1 · 10 ⁻¹⁰
Hidróxido de zinco	Zn(OH) ₂	3 · 10 ⁻¹⁶
Sulfeto de zinco	ZnS	3 · 10 ⁻²³

Tab. 9 Valores de K_{ps} para compostos em água em temperatura ambiente.



Fonte: <www.uff.br/gqaanaliseinstrumental/principal/const_acronimos/lv_Kps.pdf>. (Adapt.).

Os problemas de equilíbrios heterogêneos podem ser divididos em dois casos:

1º caso: Os íons dissolvidos são todos provenientes da dissolução do eletrólito que constitui o corpo de fundo. Nesse caso, estão em proporção estequiométrica.

2º caso: Os íons dissolvidos são provenientes de soluções distintas. Portanto, não se encontram, necessariamente, em proporção estequiométrica. A interação entre cátions e ânions provenientes de diferentes soluções pode resultar em precipitação de eletrólito.

Vamos analisar cada um dos dois casos separadamente.

1º caso: Os íons dissolvidos são todos provenientes da dissolução do eletrólito

Seja C_s o coeficiente de solubilidade do eletrólito em água. Essa grandeza é fornecida em **gramas de soluto/100 gramas de água**, e esse valor pode ser convertido em **mols de soluto/L de solução**, passando a se chamar solubilidade, grandeza que deve ser representada pela letra **S**. Portanto, S é o número de mols do soluto que satura uma solução de 1 L. Logo, para íons dissolvidos em solução provenientes da dissolução de um eletrólito, pode-se relacionar a solubilidade S com o produto de solubilidade K_{ps} .

Exercícios resolvidos

18 Qual é o valor do produto de solubilidade K_{ps} em função da solubilidade S para os seguintes eletrólitos em solução aquosa com corpo de fundo?

- BaSO₄
- Mg(OH)₂
- Al(OH)₃
- Pb₃(PO₄)₂
- Fe₄(P₂O₇)₃

Resolução:

Para cada um dos itens, deve-se levar em conta a proporção estequiométrica entre cátions e ânions.

a) Para o BaSO₄, temos:

	BaSO _{4(s)}	⇌	Ba ²⁺ _(aq)	+	SO ₄ ²⁻ _(aq)
Equilíbrio:			S		S

$$\text{Como } K_{ps} = [Ba_{(aq)}^{2+}] \cdot [SO_{4(aq)}^{2-}] \therefore$$

$$K_{ps} = S \cdot S \therefore K_{ps} = S^2.$$

b) Para o Mg(OH)₂, temos:

	Mg(OH) _{2(s)}	⇌	Mg ²⁺ _(aq)	+	2OH ⁻ _(aq)
Equilíbrio:			S		2S

$$\text{Como } K_{ps} = [Mg_{(aq)}^{2+}] \cdot [OH_{(aq)}^-]^2 \therefore$$

$$K_{ps} = S \cdot (2S)^2 \therefore K_{ps} = 4S^3.$$

c) Para o Al(OH)₃, temos:

	Al(OH) ₃	⇌	Al ³⁺ _(aq)	+	3OH ⁻ _(aq)
Equilíbrio:			S		3S

$$\text{Como } K_{ps} = [Al_{(aq)}^{3+}] \cdot [OH_{(aq)}^-]^3 \therefore$$

$$K_{ps} = S \cdot (3S)^3 \therefore K_{ps} = 27S^4.$$

d) Para o Pb₃(PO₄)₂, temos:

	Pb ₃ (PO ₄) _{2(s)}	⇌	3Pb ²⁺ _(aq)	+	2PO ₄ ³⁻ _(aq)
Equilíbrio:			3S		2S

$$\text{Como } K_{ps} = [Pb_{(aq)}^{2+}]^3 \cdot [PO_{4(aq)}^{3-}]^2 \therefore$$

$$K_{ps} = (3S)^3 \cdot (2S)^2 \therefore K_{ps} = 108S^5$$

e) Para o $Fe_4(P_2O_7)_3$, temos:

	$Fe_4(P_2O_7)_{3(s)} \rightleftharpoons 4Fe^{3+}_{(aq)} + 3P_2O_7^{4-}_{(aq)}$	
Equilíbrio:		4S 3S

Como $K_{ps} = [Fe^{3+}_{(aq)}]^4 \cdot [P_2O_7^{4-}_{(aq)}]^3 \therefore$

$K_{ps} = (4S)^4 \cdot (3S)^3 \therefore K_{ps} = 6.912S^7$

19 Para todos os casos do exemplo anterior, calcule a solubilidade S dos compostos em água.

Dados:

$(K_{ps})_{BaSO_4} = 10^{-10}$

$(K_{ps})_{Mg(OH)_2} = 7 \cdot 10^{-12}$

$(K_{ps})_{Al(OH)_3} = 3 \cdot 10^{-34}$

$(K_{ps})_{Pb_3(PO_4)_2} = 3 \cdot 10^{-44}$

$(K_{ps})_{Fe_4(P_2O_7)_3} = 5 \cdot 10^{-13}$

Resolução:

Para cada um dos itens, basta substituir o valor de K_{ps} na expressão que o relaciona com a solubilidade S.

a) Como $K_{ps} = S^2 \therefore 10^{-10} = S^2 \therefore$

$S_{BaSO_4} = 10^{-5} \text{ mol/L}$

b) Como $K_{ps} = 4S^3 \therefore 7 \cdot 10^{-12} = 4S^3 \therefore$

$S_{Mg(OH)_2} = 1,2 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$

c) Como $K_{ps} = 27S^4 \therefore 3 \cdot 10^{-34} = 27S^4 \therefore$

$S_{Al(OH)_3} = 1,83 \cdot 10^{-9} \text{ mol/L}$

d) Como $K_{ps} = 108S^5 \therefore 3 \cdot 10^{-44} = 108S^5 \therefore$

$S_{Pb_3(PO_4)_2} = 7,74 \cdot 10^{-10} \text{ mol/L}$

e) Como $K_{ps} = 6.912S^7 \therefore 5 \cdot 10^{-13} = 6.912S^7 \therefore$

$S_{Fe_4(P_2O_7)_3} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$

Feitos os cálculos pedidos, deve-se salientar que o composto de menor K_{ps} não é, necessariamente, o menos solúvel.

Observe a ordem crescente de K_{ps} para os compostos:

$$(K_{ps})_{Pb_3(PO_4)_2} < (K_{ps})_{Al(OH)_3} < (K_{ps})_{Fe_4(P_2O_7)_3} < (K_{ps})_{Mg(OH)_2} < (K_{ps})_{BaSO_4}$$

Observe também a ordem crescente de solubilidade desses mesmos compostos:

$$S_{Pb_3(PO_4)_2} < S_{Al(OH)_3} < S_{BaSO_4} < S_{Mg(OH)_2} < S_{Fe_4(P_2O_7)_3}$$

Perceba como um K_{ps} maior não garante uma solubilidade maior. Portanto, quando um problema fornecer o produto de solubilidade dos compostos químicos e pedir o de menor solubilidade em água, deve-se calcular a solubilidade S partindo do K_{ps} para cada uma das espécies.

20 Para o composto iônico $CaSO_4$, de produto de solubilidade de $2,5 \cdot 10^{-5}$, calcule a solubilidade em água e também em solução aquosa de Na_2SO_4 , 0,25 mol/L. Discuta os resultados encontrados.

Resolução:

O equilíbrio iônico para o composto $CaSO_4$ é dado por:

	$CaSO_4 \rightleftharpoons Ca^{2+}_{(aq)} + SO_4^{2-}_{(aq)}$	
Equilíbrio:		S S

Portanto, $K_{ps} = S^2 \therefore 2,5 \cdot 10^{-5} = S^2 \therefore S_{CaSO_4} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$.

Entretanto, se a esse equilíbrio já estabelecido se adiciona ions $SO_4^{2-}_{(aq)}$, de tal forma que sua concentração na solução seja de 0,25 mol/L (sem levar em conta o $SO_4^{2-}_{(aq)}$ da dissolução do sulfato de cálcio), evidentemente o equilíbrio seria deslocado para a esquerda, no sentido da precipitação do $CaSO_4$. Assim, percebe-se que a presença de ions sulfato (assim como de ions cálcio) diminui a solubilidade do sulfato de cálcio em relação à sua solubilidade em água pura.

De maneira formal, teríamos:

	$CaSO_4 \rightleftharpoons Ca^{2+}_{(aq)} + SO_4^{2-}_{(aq)}$	
Equilíbrio:		S S + 0,25

Portanto, $K_{ps} = S \cdot (S + 0,25) \therefore 2,5 \cdot 10^{-5} = S \cdot (S + 0,25)$.

Contudo, já sabendo que a solubilidade em água pura vale $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$, e que a nova solubilidade em solução aquosa de Na_2SO_4 é ainda menor, é fácil notar que $S + 0,25 \approx 0,25$, já que $0,25 \gg S$.

Assim, $K_{ps} = S \cdot (S + 0,25) \therefore 2,5 \cdot 10^{-5} \approx S \cdot 0,25 \therefore$

$S \approx 10^{-4} \text{ mol/L}$.

Logo, a presença prévia de ions formadores do eletrólito no estado sólido, em solução aquosa, diminui a solubilidade desse composto, pelo efeito do ion comum.

21 Qual é o valor do pH do leite de magnésia?

Dado: $K_{psMg(OH)_2} = 7 \cdot 10^{-12}$

Resolução:

O leite de magnésia é uma suspensão de hidróxido de magnésio em água, ou seja, é uma solução saturada de hidróxido de magnésio com o respectivo sólido, que se encontra disseminado no sistema por agitação. Os ions magnésio e hidróxido são provenientes da dissolução da base e, portanto, estão em proporção estequiométrica. Equacionando, tem-se:

	$Mg(OH)_{2(s)} \rightleftharpoons Mg^{2+}_{(aq)} + 2OH^{-}_{(aq)}$	
Equilíbrio:		S 2S

$$\text{Como } K_{ps} = [Mg_{(aq)}^{2+}]^1 \cdot [OH_{(aq)}^-]^2 \therefore$$

$$7 \cdot 10^{-12} = S \cdot (2S)^2 \therefore 7 \cdot 10^{-12} = 4S^3 \therefore$$

$$S = 1,2 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$$

$$\text{Mas } [OH_{(aq)}^-] = 2S = 2 \cdot 1,2 \cdot 10^{-4} \therefore$$

$$S = 2,4 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$$

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

$$pOH = -\log 2,4 \cdot 10^{-4} \therefore pOH = 3,62$$

$$\text{Na temperatura ambiente, } pH + pOH = 14 \therefore$$

$$pH + 3,62 = 14 \therefore pH = 10,38$$

2º caso: Os íons dissolvidos são provenientes de soluções distintas

Quando os íons que compõem um eletrólito provêm de soluções distintas, é muito provável que cátions e ânions não estejam em proporção estequiométrica. Portanto, um dos íons está em excesso em relação ao outro. Muito se diz sobre o fato de um reagente em excesso não aumentar a quantidade de produto formado, o que é verdade, mas não se deve esquecer que o aumento da concentração de um reagente aumenta a velocidade de precipitação. Assim, jamais se deve desprezar o efeito do excesso de um dos íons na precipitação de um soluto, já que o equilíbrio depende da relação entre as velocidades de dissolução e de precipitação.

Portanto, se o cátion e o ânion ativos no processo de precipitação estiverem em soluções distintas, pode-se misturar essas soluções. Após a mistura, cátion e ânion terão concentrações molares $[C_{(aq)}^{y+}]_{mistura}$ e $[A_{(aq)}^{x-}]_{mistura}$, respectivamente. Assim, pode-se definir Q_{ps} , que tem a mesma expressão do K_{ps} , mas as concentrações dos íons não são as da situação de equilíbrio.

$$Q_{ps} = [C_{(aq)}^{y+}]_{mistura}^x \cdot [A_{(aq)}^{x-}]_{mistura}^y$$

$$\text{Se } Q_{ps} \begin{cases} > K_{ps} \Rightarrow \text{precipitação (equilíbrio entre} \\ & \text{sólido e solução saturada)} \\ = K_{ps} \Rightarrow \text{solução saturada sem precipitação} \\ & \text{(iminência de equilíbrio)} \\ < K_{ps} \Rightarrow \text{solução insaturada sem precipitação} \\ & \text{(não há equilíbrio)} \end{cases}$$

Pode-se esquematizar essa mistura de soluções da seguinte forma:

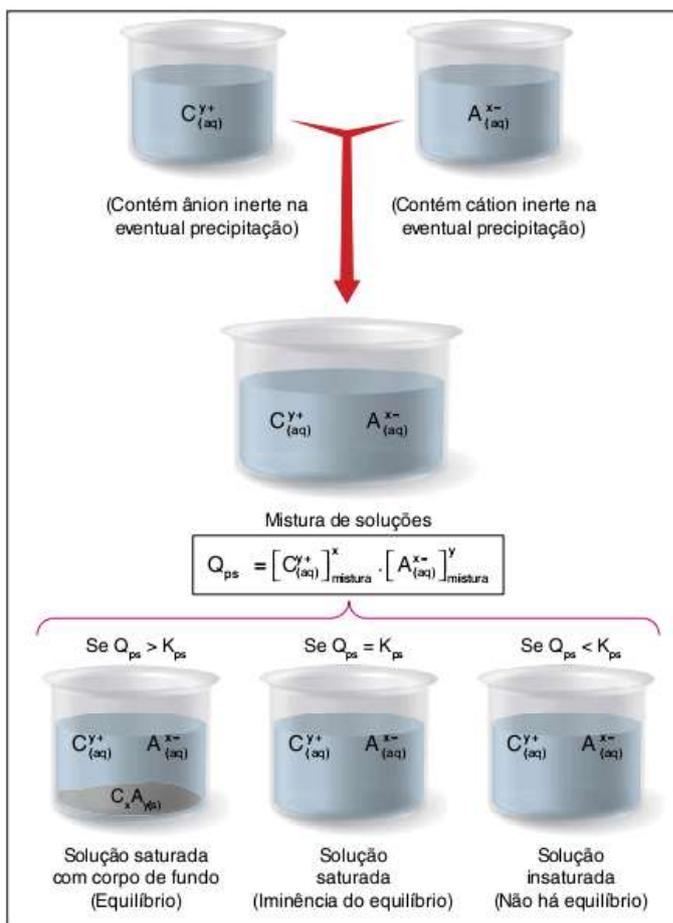


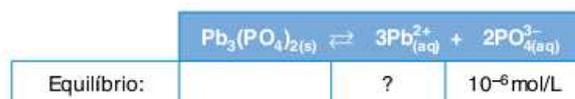
Fig. 9 Esquema da mistura de soluções em que uma delas contém o cátion, e a outra o ânion. Pode haver precipitação.

Exercícios resolvidos

- 22** Uma solução aquosa contém íons fosfato em uma concentração de 10^{-6} mol/L. Qual deve ser a máxima concentração de íons plumboso para a qual não ocorre precipitação? Dado: $K_{psPb_3(PO_4)_2} = 3 \cdot 10^{-44}$

Resolução:

Primeiramente, cátions e ânions não estão em proporção estequiométrica. Esse equilíbrio pode ser equacionado da seguinte forma:



$$\text{Como } K_{ps} = [Pb_{(aq)}^{2+}]^3 \cdot [PO_{4(aq)}^{3-}]^2 \therefore$$

$$3 \cdot 10^{-44} = [Pb_{(aq)}^{2+}]^3 \cdot (10^{-6})^2 \therefore$$

$$[Pb_{(aq)}^{2+}] = 3,11 \cdot 10^{-11} \text{ mol/L}$$

23 Uma solução aquosa contém íons alumínio com concentração de 10^{-4} mol/L. Qual deve ser o menor valor de pH para o qual ocorre precipitação de hidróxido de alumínio?
 Dado: $K_{psAl(OH)_3} = 3 \cdot 10^{-34}$

Resolução:

Esquematizando o equilíbrio do hidróxido de alumínio sólido e de seus íons em solução aquosa, temos:

	$Al(OH)_3(s)$	\rightleftharpoons	$Al^{3+}(aq)$	+	$3OH^-(aq)$
Equilíbrio:			10^{-4} mol/L		?

Aplicando a expressão do produto de solubilidade, tem-se:

$$K_{ps} = [Al^{3+}] \cdot [OH^-]^3 \therefore 3 \cdot 10^{-34} = 10^{-4} \cdot [OH^-]^3 \therefore [OH^-] = 1,44 \cdot 10^{-10} \text{ mol/L}$$

Mas: $pOH = -\log [OH^-] \therefore$

$$pOH = -\log 1,44 \cdot 10^{-10} \therefore pOH = 9,84$$

Na temperatura ambiente, $pH + pOH = 14 \therefore$

$$pH + 9,84 = 14 \therefore pH = 4,16$$

24 50 mL de uma solução contendo $3 \cdot 10^{-5}$ mols de $BaCl_2$ por litro são misturados com 100 mL de uma solução contendo $4,5 \cdot 10^{-5}$ mols de Na_2SO_4 por litro. Qual o percentual, em mols de íons bário, que será precipitado?
 Dado: $K_{psBaSO_4} = 1,25 \cdot 10^{-10}$

Resolução:

Os íons bário podem precipitar na forma de sulfato de bário, sal praticamente insolúvel em água. Proceda-se, primeiramente, calculando o número de mols do cátion e do ânion que podem precipitar:

$$n_{Ba^{2+}} = M \cdot V(L) \therefore n_{Ba^{2+}} = 3 \cdot 10^{-5} \cdot 50 \cdot 10^{-3} \therefore$$

$$n_{Ba^{2+}} = 1,5 \cdot 10^{-6} \text{ mols}$$

$$n_{SO_4^{2-}} = M \cdot V(L) \therefore n_{SO_4^{2-}} = 4,5 \cdot 10^{-5} \cdot 0,1 \therefore$$

$$n_{SO_4^{2-}} = 4,5 \cdot 10^{-6} \text{ mols}$$

O volume da solução final é 150 mL, ou 0,15 L.

Portanto:

$$[Ba^{2+}] = \frac{n_l}{V(L)} \therefore [Ba^{2+}] = \frac{1,5 \cdot 10^{-6}}{0,15} \therefore [Ba^{2+}] = 1 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$$

$$[SO_4^{2-}] = \frac{n_l}{V(L)} \therefore [SO_4^{2-}] = \frac{4,5 \cdot 10^{-6}}{0,15} \therefore [SO_4^{2-}] = 3 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$$

Com isso:

$$Q_{ps} = [Ba^{2+}] \cdot [SO_4^{2-}] \therefore Q_{ps} = 1 \cdot 10^{-5} \cdot 3 \cdot 10^{-5} \therefore Q_{ps} = 3 \cdot 10^{-10} > K_{ps} = 1,25 \cdot 10^{-10}$$

Logo, ocorrerá precipitação de sulfato de bário. Deve-se analisar a porcentagem de bário que precipita, portanto, para a tabela em mol/L:

	$BaSO_4(s)$	\rightleftharpoons	$Ba^{2+}(aq)$	+	$SO_4^{2-}(aq)$
Início:			$1 \cdot 10^{-5}$		$3 \cdot 10^{-5}$
Reagiu:			-x		-x
Equilíbrio:			$1 \cdot 10^{-5} - x$		$3 \cdot 10^{-5} - x$

Aplicando o produto de solubilidade:

$$K_{ps} = [Ba^{2+}] \cdot [SO_4^{2-}] \therefore 1,25 \cdot 10^{-10} = (1 \cdot 10^{-5} - x) \cdot (3 \cdot 10^{-5} - x) \therefore x^2 - 4 \cdot 10^{-5}x + 1,75 \cdot 10^{-10} = 0$$

Para essa equação do 2º grau, tem-se duas raízes. Uma delas vale $3,5 \cdot 10^{-5}$ (não convém, já que a quantidade que deveria precipitar supera o que existe inicialmente), enquanto a outra vale $0,5 \cdot 10^{-5}$ (convém).

Como o que precipita é $0,5 \cdot 10^{-5}$ mol/L e o que se tem no início é $1 \cdot 10^{-5}$ mol/L, então a porcentagem inicial de íons bário que precipitam é de 50%.

25 Uma solução aquosa de $Hg(NO_3)_2$ tem concentração $2 \cdot 10^{-9}$ mol/L. A 5 L dessa solução se adiciona, gota a gota, solução aquosa de NaI, de concentração $1 \cdot 10^{-5}$ mol/L. A partir de qual gota se verifica precipitação?
 Dado: $K_{psHgI_2} = 1,8 \cdot 10^{-28}$ e volume de uma gota = 0,05 mL.

Resolução:

Quando se gotejam x gotas da solução de NaI na solução de $Hg(NO_3)_2$, o soluto iodeto de sódio sofre diluição, que pode ser calculada por:

$$M \cdot V = M' \cdot V' \therefore 1 \cdot 10^{-5} \cdot 0,05 \cdot x = [I^-] \cdot 5.000 \therefore [I^-] = 10^{-10} \cdot x \text{ mol/L}$$

Note como a solução de 5 L não sofrerá alteração significativa de volume com o acréscimo de algumas gotas. Além disso, a adição dessas gotas não dilui de maneira significativa os íons mercúrio. Portanto:

Em mol/L	$HgI_2(s)$	\rightleftharpoons	$Hg^{2+}(aq)$	+	$2I^-(aq)$
Equilíbrio:			$2 \cdot 10^{-9}$		$10^{-10} \cdot x$

Aplicando-se o produto de solubilidade, obtém-se:

$$K_{psHgI_2(s)} = [Hg_{(aq)}^{2+}] \cdot [I_{(aq)}^-]^2 \therefore$$

$$1,8 \cdot 10^{-28} = 2 \cdot 10^{-9} \cdot (10^{-10} \cdot x)^2 \therefore$$

$$9 \cdot 10^{-20} = 10^{-20} \cdot x^2 \therefore x = 3 \text{ gotas}$$

Portanto, na terceira gota, a solução satura em HgI_2 e, a partir da quarta gota, se verifica a precipitação.

26 A uma solução com concentração 1 mol/L de $Ca(NO_3)_2$ e volume 4 L, adiciona-se uma solução que contém 0,5 mol de Na_2CO_3 e 0,5 mol de Na_2SO_4 , e volume 6 L. Determine a molaridade dos íons Ca^{2+} , CO_3^{2-} e SO_4^{2-} quando se está em equilíbrio químico, sabendo que as constantes do produto de solubilidade para o $CaCO_3$ e para o $CaSO_4$ são, respectivamente, $5 \cdot 10^{-9}$ e $2,5 \cdot 10^{-5}$.

Resolução:

Este é um problema que exige bastante atenção, já que envolve a precipitação de dois compostos iônicos com um íon comum. Há duas maneiras de se resolver esse problema.

Abordagem 1:

Primeiramente, deve-se calcular as concentrações iniciais dos íons logo após a mistura das soluções, que tem volume final de 10 L:

$$n_{Ca(NO_3)_2} = M \cdot V_{(L)} \therefore n_{Ca(NO_3)_2} = 1 \cdot 4 \therefore$$

$$n_{Ca(NO_3)_2} = 4 \text{ mols}$$

$$[Ca^{2+}]_0 = \frac{n_i}{V_{(L)}} \therefore [Ca^{2+}]_0 = \frac{4}{10} \therefore$$

$$[Ca^{2+}]_0 = 0,4 \text{ mol/L}$$

$$[Na^+]_0 = \frac{n_i}{V_{(L)}} \therefore [Na^+]_0 = \frac{0,5 \cdot 2 + 0,5 \cdot 2}{10} \therefore$$

$$[Na^+]_0 = 0,2 \text{ mol/L}$$

$$[NO_3^-]_0 = \frac{n_i}{V_{(L)}} \therefore [NO_3^-]_0 = \frac{4 \cdot 2}{10} \therefore$$

$$[NO_3^-]_0 = 0,8 \text{ mol/L}$$

$$[CO_3^{2-}]_0 = \frac{n_i}{V_{(L)}} \therefore [CO_3^{2-}]_0 = \frac{0,5}{10} \therefore$$

$$[CO_3^{2-}]_0 = 0,05 \text{ mol/L}$$

$$[SO_4^{2-}]_0 = \frac{n_i}{V_{(L)}} \therefore [SO_4^{2-}]_0 = \frac{0,5}{10} \therefore$$

$$[SO_4^{2-}]_0 = 0,05 \text{ mol/L}$$

Com base nas concentrações iniciais, deve-se supor uma precipitação de x mol/L de $CaCO_3$ e y mol/L de $CaSO_4$. Fazendo a tabela de equilíbrios para os dois compostos, com valores em mol/L, tem-se:

	$CaCO_{3(s)} \rightleftharpoons Ca_{(aq)}^{2+} + CO_{3(aq)}^{2-}$	
Início:		0,4 0,05
Reagiu:		-x-y -x
Equilíbrio:		0,4-x-y 0,05-x

	$CaSO_{4(s)} \rightleftharpoons Ca_{(aq)}^{2+} + SO_{4(aq)}^{2-}$	
Início:		0,4 0,05
Reagiu:		-x-y -y
Equilíbrio:		0,4-x-y 0,05-y

Aplicando-se o produto de solubilidade nos dois casos, obtém-se:

$$K_{psCaCO_3} = [Ca_{(aq)}^{2+}] \cdot [CO_{3(aq)}^{2-}] \therefore$$

$$5 \cdot 10^{-9} = (0,4-x-y) \cdot (0,05-x) \text{ (I)}$$

$$K_{psCaSO_4} = [Ca_{(aq)}^{2+}] \cdot [SO_{4(aq)}^{2-}] \therefore$$

$$2,5 \cdot 10^{-5} = (0,4-x-y) \cdot (0,05-y) \text{ (II)}$$

Resolvendo-se o sistema com duas equações e duas incógnitas, tem-se:

$$[CO_{3(aq)}^{2-}] = 0,05 - x \approx 1,67 \cdot 10^{-8} \text{ mol/L}$$

$$[SO_{4(aq)}^{2-}] = 0,05 - y \approx 8,33 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$$

$$[Ca_{(aq)}^{2+}] = 0,4 - x - y \approx 0,3 \text{ mol/L}$$

Abordagem 2:

Fazendo-se as tabelas de equilíbrio, mas somente para a condição final, tem-se:

	$CaCO_{3(s)} \rightleftharpoons Ca_{(aq)}^{2+} + CO_{3(aq)}^{2-}$	
Equilíbrio:		a b

	$CaSO_{4(s)} \rightleftharpoons Ca_{(aq)}^{2+} + SO_{4(aq)}^{2-}$	
Equilíbrio:		a c

Aplicando-se o produto de solubilidade nos dois casos, obtém-se:

$$K_{psCaCO_3} = [Ca_{(aq)}^{2+}] \cdot [CO_{3(aq)}^{2-}] \therefore 5 \cdot 10^{-9} = a \cdot b \text{ (I)}$$

$$K_{psCaSO_4} = [Ca_{(aq)}^{2+}] \cdot [SO_{4(aq)}^{2-}] \therefore 2,5 \cdot 10^{-5} = a \cdot c \text{ (II)}$$

Nesse caso, tem-se apenas duas equações para três incógnitas. A terceira equação vem do equilíbrio de cargas em solução, já que a concentração das cargas positivas deve ser a mesma das cargas negativas, a fim de garantir a neutralidade eletrolítica do sistema.

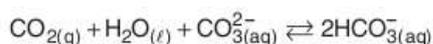
$$\begin{aligned}
 & \underbrace{2 \cdot [Ca_{(aq)}^{2+}]}_{2a} + \underbrace{1 \cdot [Na_{(aq)}^+]}_{0,2} = \underbrace{2 \cdot [CO_3^{2-}_{(aq)}]}_{2b} + \underbrace{2 \cdot [SO_4^{2-}_{(aq)}]}_{2c} + \underbrace{1 \cdot [NO_3^-_{(aq)}]}_{0,8} \\
 & \therefore a - b - c = 0,3 \quad (III)
 \end{aligned}$$

Resolvendo-se o sistema de três equações e três incógnitas, tem-se:

$$\begin{aligned}
 [CO_3^{2-}_{(aq)}] &= b \approx 1,67 \cdot 10^{-8} \text{ mol/L} \\
 [SO_4^{2-}_{(aq)}] &= c \approx 8,33 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L} \\
 [Ca_{(aq)}^{2+}] &= a \approx 0,3 \text{ mol/L}
 \end{aligned}$$

Revisando

1 UFTM 2012 A água dos oceanos tem pH próximo de 8, que se mantém por meio do equilíbrio entre os íons carbonato e bicarbonato, representado na equação:

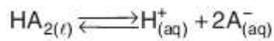


Os corais são formados de carbonato de cálcio, substância praticamente insolúvel em água. Algumas pesquisas recentes indicam que o aumento da concentração de CO_2 na atmosfera pode provocar o aumento da concentração de CO_2 nos oceanos, o que contribuiria para o desaparecimento dos corais dos oceanos e perturbaria o equilíbrio ecológico da vida marinha.

- Estime a concentração de íons OH^- em uma amostra de água dos oceanos, considerando $K_w = 10^{-14}$.
- A partir do equilíbrio químico apresentado, explique como o aumento da concentração de CO_2 atmosférico pode contribuir para o desaparecimento dos corais dos oceanos.

2 Uerj Considerando as condições ambientes e a concentração hidroxilônica equivalente a $2,5 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot L^{-1}$, calcule o pH do sangue humano. Utilize $\log_{10} 5 = 0,70$.

3 Para determinado ácido, temos a seguinte reação:



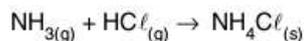
Esse ácido possui um α de 0,7 e, no equilíbrio, possui as seguintes concentrações para cada componente, em mol/L:

HA_2	$0,4 \cdot 10^{-3}$
H^+	$1,0 \cdot 10^{-3}$
A^-	$2,0 \cdot 10^{-3}$

A partir desses dados, responda o que se pede:

- o pH e o caráter dessa solução.
- a constante de ionização.
- mantendo o volume e a temperatura constante, adicionou-se HA_2 no sistema até que sua concentração final no sistema fosse de $4 \cdot 10^{-3}$ mol/L. Calcule a constante de equilíbrio nessa nova situação.

4 Uerj A amônia gasosa reage com o cloreto de hidrogênio gasoso, segundo a equação química a seguir.



Considere que o cloreto de amônio formado foi dissolvido em água. A essa solução foi adicionado um indicador, cuja cor varia em função do pH, conforme a tabela a seguir.

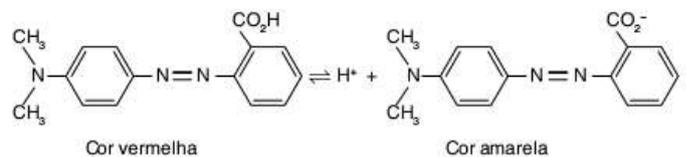
cor	pH (a 25 °C)
amarelo	menor que 7
verde	igual a 7
azul	maior que 7

Explique, de acordo com os conceitos de Lewis, o fato de a amônia comportar-se como uma base na reação descrita. Em seguida, indique a cor da solução após a adição do indicador e escreva a equação química que representa a hidrólise do cloreto de amônio.

5 Uerj Em relação ao íon hidrogenocarbonato, escreva o nome da espécie química que desempenha o papel de seu ácido conjugado e indique a fórmula de sua base conjugada.

6 Unifesp 2011 Para trabalhar com o tema “equilíbrio ácido-base”, um professor de Química realizou, junto com seus alunos, dois experimentos.

I. Em uma solução aquosa incolor de NaOH, adicionaram gotas do indicador representado na figura.



II. Uma solução aquosa incolor de NH_4Cl foi posta em contato, separadamente, com cada indicador relacionado na tabela. Após o teste, a solução apresentou a coloração amarela com os indicadores 1 e 2 e vermelha com o indicador 3.

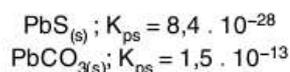
Indicador	Cor em solução ácida	Faixa de pH de viragem	Cor em solução básica
1	Amarela	6,0 – 7,6	azul
2	Amarela	5,2 – 7,0	vermelha
3	Azul	3,0 – 5,0	vermelha

- No experimento I, descreva o que ocorre com o equilíbrio químico e com a cor da solução do indicador, em decorrência da interação com a solução de NaOH.
- Considerando o conceito de hidrólise, justifique o caráter ácido-base da solução testada no experimento II. Qual é a faixa de pH dessa solução?

7 UFRJ Alguns extintores de incêndio de espuma contêm bicarbonato de sódio, NaHCO_3 , e ácido sulfúrico em compartimentos separados. Quando o extintor é acionado, essas substâncias entram em contato, produzindo gás carbônico, que sai misturado com uma solução e forma uma espuma que atua apagando o fogo.

- Explique como a espuma atua para apagar o fogo.
- Escreva a equação da reação do ácido sulfúrico com o bicarbonato de sódio.
- O bicarbonato de sódio também é utilizado como antiácido. Explique por que a solução aquosa desse sal apresenta um pH acima de 7.

8 UFG A presença de concentrações significativas de chumbo em águas naturais é, aparentemente, um paradoxo, dado que tanto seu sulfeto quanto seu carbonato são insolúveis em água:



Considerando que em águas naturais ocorre um equilíbrio entre a água e o dióxido de carbono presente na atmosfera, explique, utilizando equações químicas:

- a característica do pH de águas naturais;
- a presença de chumbo dissolvido nessas águas.

9 Uerj Em meio básico, o íon metálico do cádmio forma o hidróxido de cádmio, pouco solúvel na água. Sabendo que, a 25°C , a solubilidade do hidróxido de cádmio é aproximadamente de $2 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, determine a constante de seu produto de solubilidade.

10 UFC Considere uma solução a 25°C contendo $0,20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ de Sr^{2+} e $0,20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ de Ba^{2+} , à qual se adiciona lentamente Na_2SO_4 para dar origem a compostos insolúveis. Dados: $K_{ps}(\text{SrSO}_4) = 8 \cdot 10^{-7} \text{ mol}^2 \cdot \text{L}^{-2}$; $K_{ps}(\text{BaSO}_4) = 1 \cdot 10^{-10} \text{ mol}^2 \cdot \text{L}^{-2}$.

- Estime a concentração de íons SO_4^{2-} no momento em que ocorrer a precipitação do primeiro composto insolúvel.
- Desconsiderando a existência de diluição, estime a concentração de íons Ba^{2+} quando iniciar a precipitação de SrSO_4 .

Exercícios propostos

Equilíbrio iônico da água

1 UEL O pH do suco das laranjas varia em média de 3,0 a 4,0. Isso quer dizer que a concentração de íons $H^+_{(aq)}$, do suco das laranjas mais ácidas, varia de:

- (a) 1 unidade.
- (b) 10 unidades.
- (c) 10 vezes.
- (d) 100 vezes.
- (e) 1.000 vezes.

2 UFGO Na água de um aquário, a concentração de um monoácido produzido pela decomposição de bactérias é 0,0001 mol/L, e sua constante de ionização $K_a = 1,0 \cdot 10^{-8}$.

- a) Calcule o pH da água do aquário.
- b) A água do aquário é ácida, básica ou neutra? Por quê?

3 UFRJ A tabela a seguir fornece as cores de indicadores de ácido e de base:

Indicador	Meio ácido	Meio básico
Tornassol	Vermelho	Azul
Fenolftaleína	Incolor	Vermelho

- a) Qual a cor do tornassol em solução de CH_3COOH ? Justifique sua resposta.

A tabela a seguir dá o pH de alguns produtos:

Produtos	Sangue	Urina	Vinagre	Clara de ovo
pH	7,4	6,0	3,0	8,0

- b) Calcule a concentração dos íons OH^- na urina.

4 Mackenzie Uma amostra de água, colhida num rio da Amazônia, revelou ter pH = 6,5. Após ter sido agitada suavemente, o pH medido foi de 6,2. Esta variação de pH pode ser atribuída à:

- (a) liberação de CO_2 da amostra original.
- (b) dissolução, na amostra, de CO_2 proveniente do ar atmosférico.
- (c) dissolução de CO na amostra original.
- (d) liberação de gás hidrogênio.
- (e) precipitação de ácidos inorgânicos.

5 Fatec A concentração de íons $H^+_{(aq)}$ de uma certa solução aquosa é $2,0 \cdot 10^{-5}$ mol/L. Sendo assim, nessa mesma solução, a concentração de íons $OH^-_{(aq)}$, em mol/L, deve ser:

Dado: $K_w = 1,0 \cdot 10^{-14}$ a 25 °C.

- (a) $5,0 \cdot 10^{-10}$
- (b) $2,0 \cdot 10^{-10}$
- (c) $5,0 \cdot 10^{-9}$
- (d) $5,0 \cdot 10^{-8}$
- (e) $2,0 \cdot 10^9$

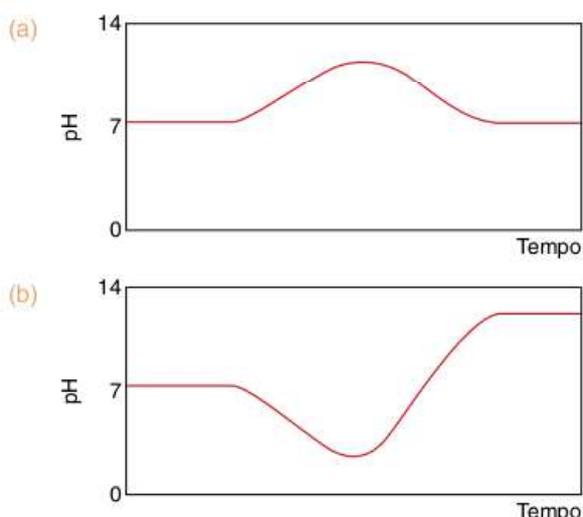
6 Cesgranrio Constatou-se que uma amostra de suco de laranja possui pH = 4. As concentrações de H^+ e OH^- no suco são, respectivamente:

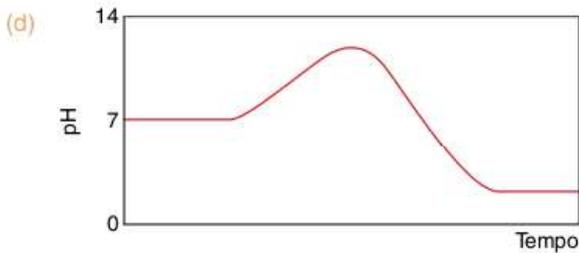
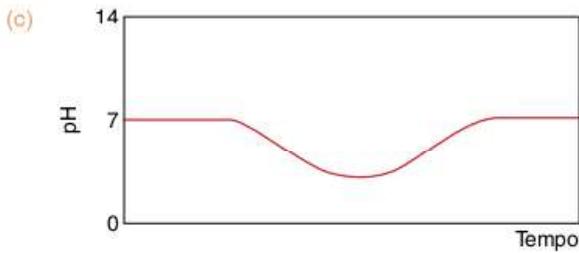
- (a) 10^{-2} e 10^{-12}
- (b) 10^{-4} e 10^{-10}
- (c) 10^{-6} e 10^{-8}
- (d) 10^{-7} e 10^{-7}
- (e) 10^{-8} e 10^{-6}

7 FEI A chuva ácida ocorre em regiões de alta concentração de poluentes provenientes da queima de combustíveis fósseis. Numa chuva normal, o pH está em torno de 5,0 e, em Los Angeles, já ocorreu chuva com pH em torno de 2,0. A concentração de íons H^+ dessa chuva ocorrida em Los Angeles em relação à chuva normal é:

- (a) 1.000 vezes maior.
- (b) 1.000 vezes menor.
- (c) 3 vezes maior.
- (d) 3 vezes menor.
- (e) 100 vezes maior.

8 Uerj 2013 Em um reservatório contendo água com pH igual a 7,0, houve um descarte acidental de ácido sulfúrico. Em seguida, foi adicionada uma determinada substância de caráter básico, em quantidade suficiente para neutralizar a acidez. O gráfico que representa o comportamento do pH durante esse processo é:





9 UEPG 2013 Analisando-se as concentrações de prótons, $[H^+]$, ou de íons hidróxido, $[OH^-]$, em mol/L a 25 °C, nos produtos apresentados a seguir, assinale o que for correto.

- 01 O refrigerante de cola que possui $[H^+]$ de $1,0 \cdot 10^{-3}$ é considerado ácido.
- 02 O vinagre que possui $[OH^-]$ de $1,0 \cdot 10^{-11}$ é considerado básico.
- 04 O café que possui $[OH^-]$ de $1,0 \cdot 10^{-9}$ é considerado ácido.
- 08 Uma solução de bicarbonato de sódio que possui $[H^+]$ de $1,0 \cdot 10^{-9}$ é considerada neutra.

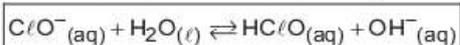
Soma =

10 EsPCEx 2012 Uma solução aquosa, à temperatura de 25 °C, apresenta um potencial hidrogeniônico (pH) igual a 6 (seis). A concentração, em mol \cdot L⁻¹, de íons OH^- e seu potencial hidroxiliônico (pOH) nesta solução são, respectivamente:

Dados: $K_w = 10^{-14}$

- (a) 10^{-6} , 8. (c) 10^{-7} , 7. (e) 10^{-10} , 4.
- (b) 10^{-8} , 8. (d) 10^{-5} , 9.

11 Uepa 2014 Uma dona de casa, tomando os devidos cuidados para a higienização dos alimentos, após lavá-los, coloca as frutas, verduras e legumes dentro de um recipiente que contém 2 L de água e 20 mL de solução de hipoclorito de sódio a 2% conhecida, genericamente, como água sanitária. A seguir, a equação mostra o equilíbrio iônico em solução:



Com base nas informações, avalie as afirmações abaixo:

- I. Se a concentração de $[OH^-]$ for igual a 0,01 molar o pH da solução será igual a 2.
- II. Se a concentração de $[OH^-]$ for igual a 0,001 molar, o pOH da solução será igual a 11.
- III. O valor do K_a do ácido é igual a 4×10^{-8} e K_w é 1×10^{-14} , o valor de K_b é $2,5 \times 10^{-7}$.
- IV. A expressão da constante de equilíbrio da solução é $K_{eq} = \frac{[OH^-] \cdot [ClO^-]}{[HClO]}$.
- V. Se for adicionado mais $[OH^-]$ a solução, a concentração do hipoclorito livre ($ClO^-_{(aq)}$) aumenta.

A alternativa que contém todas as afirmativas corretas é:

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

12 Unesp 2012 O magma que sai dos vulcões durante as erupções é constituído por rochas fundidas e vários tipos de gases e vapores, tais como CO , CO_2 , SO_2 , SO_3 , HCl e H_2O . A respeito dessas substâncias, são feitas as seguintes afirmações.

- I. Quando dissolvidos em água, os gases CO_2 , SO_2 , SO_3 e HCl geram soluções eletrolíticas cujo pH é menor que 7.
- II. As moléculas de CO_2 , SO_2 e H_2O apresentam geometria linear.
- III. No estado sólido, as moléculas de CO_2 encontram-se atraídas entre si por ligações de hidrogênio muito intensas.

É correto o que se afirma em:

- (a) I, apenas. (c) I e II, apenas. (e) I, II e III.
- (b) II, apenas. (d) II e III, apenas.

13 Mackenzie 2012 Um técnico químico dissolveu 37 mg de hidróxido de cálcio ($\alpha = 100\%$) em água, a 25 °C, para obter 250 mL de uma solução dessa base. Dessa forma, para essa solução, ele obteve um pH igual a:

Dados:

$\log 4 = 0,6$.

Massas molares em (g/mol) H = 1, O = 16 e Ca = 40.

Números atômicos (Z) H = 1, O = 8 e Ca = 20.

- (a) 2,4 (c) 11,3 (e) 12,6
- (b) 3,4 (d) 11,6

14 UFPE 2012 Ácidos são substâncias comuns em nosso cotidiano, como, por exemplo, na indústria alimentícia. Logo, a quantificação da força dos ácidos em água é importante para a sua utilização correta e é dada pelo valor do pK_a . Os valores aproximados dos pK_a dos ácidos clórico ($HClO_3$), cloroso ($HClO_2$) e fluorídrico (HF) são 1, 2 e 3, respectivamente. Desconsiderando a contribuição da autoprotólise (autoionização) da água, podemos afirmar que:

- o ácido HF é três vezes mais forte que o ácido $HClO_3$.
- o ácido $HClO_3$ libera duas vezes menos íons hidrogênio que o ácido $HClO_2$ em soluções com as mesmas concentrações.
- para duas soluções com as mesmas concentrações, a que contém o ácido HF apresenta pH maior que aquela com o ácido $HClO_3$.
- o ácido $HClO_2$ é mais forte que o ácido HF, pois libera mais íons hidrogênio em água.
- a ordem crescente da acidez é $HClO_3 < HClO_2 < HF$.

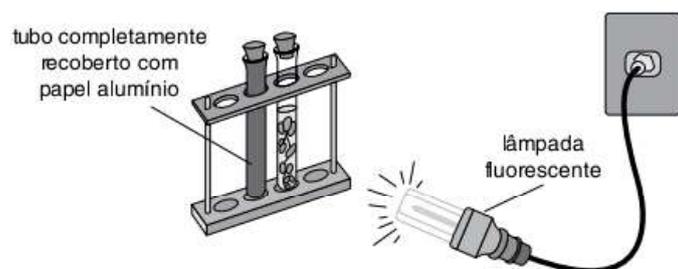
15 UFPE 2012 O ácido láctico apresenta $pK_a = 3,82$. Qual o valor aproximado do pH de uma solução de ácido láctico 0,1 mol \cdot L⁻¹ em água? Assinale o inteiro mais próximo de sua resposta após multiplicá-la por 10 (dez).

16 ITA Uma solução aquosa de um ácido fraco monoprotico é mantida a temperatura de 25 °C. Na condição de equilíbrio, este ácido está 2,0% dissociado. Assinale a opção correta que apresenta, respectivamente, os valores numéricos do pH e da concentração molar (expressa em mol . L⁻¹) do íon hidroxila nesta solução aquosa.

Dados: pK_a (25 °C) = 4,0; log₅ = 0,7.

- (a) 0,7 e 5,0 . 10⁻¹⁴
 (b) 1,0 e 1,0 . 10⁻¹³
 (c) 1,7 e 5,0 . 10⁻¹³
 (d) 2,3 e 2,0 . 10⁻¹²
 (e) 4,0 e 1,0 . 10⁻¹⁰

17 Fuvest 2012 O experimento descrito a seguir foi planejado com o objetivo de demonstrar a influência da luz no processo de fotossíntese. Em dois tubos iguais, colocou-se o mesmo volume de água saturada com gás carbônico e, em cada um, um espécime de uma mesma planta aquática. Os dois tubos foram fechados com rolhas. Um dos tubos foi recoberto com papel alumínio e ambos foram expostos à luz produzida por uma lâmpada fluorescente (que não produz calor).

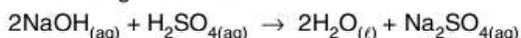


- a) Uma solução aquosa saturada com gás carbônico é ácida. Como deve variar o pH da solução no tubo não recoberto com papel alumínio, à medida que a planta realiza fotossíntese? Justifique sua resposta. No tubo recoberto com papel alumínio, não se observou variação de pH durante o experimento.
- b) Em termos de planejamento experimental, explique por que é necessário utilizar o tubo recoberto com papel alumínio, o qual evita que um dos espécimes receba luz.

18 UFG Um suco de laranja industrializado tem seu valor de pH determinado pelo controle de qualidade. Na análise, 20 mL desse suco foram neutralizados com 2 mL de NaOH 0,001 mol/L. Tendo em vista o exposto:

- a) determine o pH desse suco.
 b) qual a técnica empregada nesse controle de qualidade?
 c) como identificar que a neutralização ocorreu?

19 PUC-Rio Um volume de 0,15 L de solução aquosa de NaOH, de concentração 3 . 10⁻³ mol . L⁻¹, é misturado com 0,050 L de solução aquosa de H₂SO₄, de concentração 2 . 10⁻³ mol . L⁻¹, e com água suficiente para se obter solução com volume final igual a 250 mL.



Considerando a reação da base com o ácido, a sua estequiometria e o reagente limitante, é correto afirmar que o pH da solução resultante é igual a:

- (a) 3
 (b) 5
 (c) 7
 (d) 9
 (e) 11

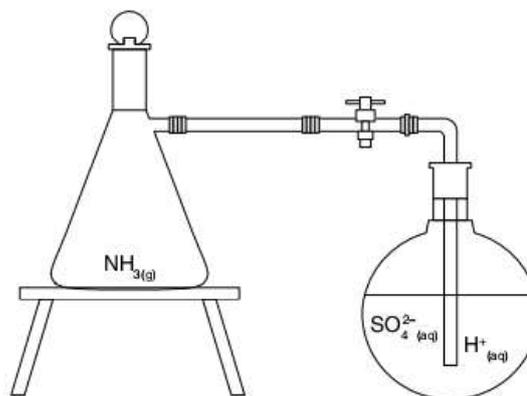
Conceitos modernos de ácidos e bases

20 UEPG 2013 Com base nas duas equações químicas apresentadas a seguir, e na teoria ácido-base de Brønsted-Lowry, assinale o que for correto.

1. $\text{HC}\ell + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{C}\ell^-$
 2. $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$

- 01 Na reação (1), o HCℓ representa o ácido, a espécie química que cede prótons.
 02 Na reação (2), o NH₃ representa a base, a espécie química que recebe prótons.
 04 Na reação (1), o Cℓ⁻ representa a base conjugada fraca do HCℓ.
 08 Na reação (2), H₂O e a NH₄⁺ representam ácidos fracos.
 Soma =

21 UFG 2012 O sulfato de amônio é um composto muito utilizado como fertilizante. Uma das maneiras de produzi-lo é por meio da reação entre ácido sulfúrico e amônia, conforme o esquema a seguir.



Considerando-se o exposto:

- a) escreva a equação da reação que ocorre no balão, após a abertura da torneira, representando produtos e reagentes em fase aquosa.
 b) escreva o par ácido-base conjugado presente na reação.

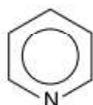
22 PUC-Rio 2012 Considere os equilíbrios ácido-base nas equações a seguir.

- I. $\text{NH}_3 + \text{HSO}_4^- \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{SO}_4^{2-}$
 II. $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HSO}_4^- + \text{H}_3\text{O}^+$
 III. $\text{HC}\ell\text{O}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons \text{C}\ell\text{O}_4^- + \text{H}_3\text{SO}_4^+$
 IV. $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$

De acordo com a teoria ácido-base de Brønsted-Lowry, é correto afirmar que:

- HSO_4^- é base em (I) e ácido em (II).
- H_2O é base em (II) e ácido em (IV).
- NH_4^+ é base em (I) e ácido em (IV).
- H_3SO_4^+ e HClO_4 são, respectivamente, o ácido e a base conjugados de um sistema em (III).
- NH_3 e OH^- são, respectivamente, o ácido e a base conjugados de um sistema em (IV).

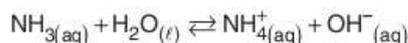
23 FGV 2012 A piridina é uma substância empregada na indústria da borracha, de tintas e de corantes. Em solução aquosa $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, a 25°C , a piridina hidrolisa, resultando em uma solução com $[\text{OH}^-] = 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.



A classificação da piridina, de acordo com o conceito ácido-base de Lewis, e o pH da solução aquosa $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ a 25°C são, respectivamente:

- ácido de Lewis e 9.
- ácido de Lewis e 5.
- base de Lewis e 9.
- base de Lewis e 8.
- base de Lewis e 5.

24 PUC-Rio 2012 (Adapt.) A dissolução do gás amoníaco (NH_3) em água produz uma solução com pH básico. O valor da constante de ionização (K_b) do NH_3 em água a 27°C é $2,0 \cdot 10^{-5}$.



Dado: $\log_{10}5 = 0,70$

Considerando-se a dissolução de $2,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol}$ de NH_3 em 1 L de água, pede-se:

- o valor do pH da solução aquosa;
- o reagente (lado esquerdo) que atua como base de Brønsted e Lowry e o seu ácido conjugado, produto da reação (lado direito);
- a massa de NH_3 que foi dissolvida em 1 L de água.

25 Indique os ácidos e bases de Brønsted-Lowry e os pares conjugados.

- $\text{HF}_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{aq})} \rightarrow \text{F}^-_{(\text{aq})} + \text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$
- $\text{HF}_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{SO}_{4(\text{aq})} \rightarrow \text{H}_2\text{F}^+_{(\text{aq})} + \text{HSO}_4^-_{(\text{aq})}$

26 Construa as fórmulas eletrônicas (de Lewis) das espécies:

- H_2O , H^+ e H_3O^+
- BCl_3 , Cl^- e BCl_4^-

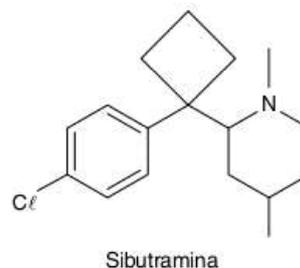
27 Classifique como ácido ou base de Lewis os reagentes das reações representadas por:

- $\text{H} - \text{C} \equiv \text{N}_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{aq})} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})} + (\text{C} \equiv \text{N})^-_{(\text{aq})}$
- $\text{Cl}^-_{(\text{aq})} + \text{BCl}_{3(\text{aq})} \rightarrow \text{BCl}_4^-_{(\text{aq})}$

28 Indique o ácido e a base de Lewis nas reações:

- $\text{H}^+ + \text{NH}_3 \rightarrow \text{NH}_4^+$
- $\text{Cu}^{2+} + 4\text{OH}^- \rightarrow [\text{Cu}(\text{OH})_4]^{2-}$

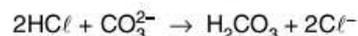
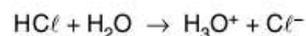
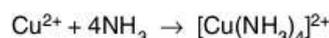
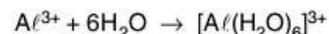
29 Unesp 2011 A sibutramina, cuja estrutura está representada, é um fármaco indicado para o tratamento da obesidade e seu uso deve estar associado a uma dieta e exercícios físicos.



Com base nessa estrutura, pode-se afirmar que a sibutramina é:

- uma base de Lewis, porque possui um átomo de nitrogênio que pode doar um par de elétrons para ácidos.
- um ácido de Brønsted-Lowry, porque possui um átomo de nitrogênio terciário.
- um ácido de Lewis, porque possui um átomo de nitrogênio capaz de receber um par de elétrons de um ácido.
- um ácido de Arrhenius, porque possui um átomo de nitrogênio capaz de doar próton.
- uma base de Lewis, porque possui um átomo de nitrogênio que pode receber um par de elétrons de um ácido.

30 UFPR Considere as seguintes reações:

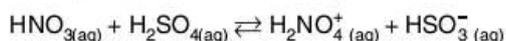


Essas reações são consideradas ácidos-base:

- somente por Arrhenius.
- somente por Lewis.
- por Arrhenius e Brønsted-Lowry.
- por Arrhenius e Lewis.
- por Brønsted-Lowry e Lewis.

31 PUC-Rio Em 1923, Brønsted (Dinamarca) e Lowry (Inglaterra) apresentaram um novo conceito para ácidos e bases. Nesse conceito, as reações entre um ácido e uma base envolvem transferência de H^+ (o ácido doa e a base recebe) e, no equilíbrio, identifica-se a presença de dois pares ácido-base conjugados, de maneira que, para cada par, o ácido tem um próton (H^+) a mais do que a sua base conjugada.

Considere o equilíbrio ácido-base a seguir.



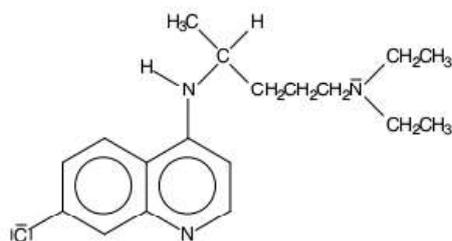
De acordo com esse conceito, assinale a opção correta.

- HNO_3 e H_2SO_4 são os ácidos conjugados de um sistema.
- $H_2NO_3^+$ e HSO_4^- são as bases conjugadas de um sistema.
- H_2SO_4 e HSO_4^- são o ácido e a base conjugados de um sistema.
- HNO_3 e $H_2NO_3^+$ são o ácido e a base conjugados de um sistema.
- H_2SO_4 e $H_2NO_3^+$ são o ácido e a base conjugados de um sistema.

32 UFC A força dos ácidos e das bases depende de uma série de propriedades das substâncias. Assim, a força de um ácido de Brønsted do tipo H_2E é inversamente proporcional à força da ligação $H - E$. Com relação às espécies H_2O , H_2S e H_2Se , é correto afirmar que:

- a ligação $H - O$ é mais fraca do que a ligação $H - S$, que é mais fraca do que a ligação $H - Se$.
- o íon HS^- é uma base mais forte do que o HSe^- devido à maior densidade de carga.
- as espécies H_2O , H_2Se e H_2S não são consideradas ácidos de Brønsted.
- o íon HS^- é um melhor receptor de próton do que o íon HO^- .
- a ordem crescente de acidez é H_2O , H_2Se e H_2S .

33 UFF Um dos principais fármacos utilizados no Brasil para a terapia da malária é a cloroquina, cuja estrutura é representada por:



Cloroquina

Com base na estrutura da cloroquina, pode-se afirmar que:

- a cloroquina é uma base de Lewis, porque cada átomo de nitrogênio pode receber elétrons de um ácido.
- a cloroquina é um ácido de Lewis, porque cada átomo de nitrogênio pode receber um par de elétrons de um ácido.
- a cloroquina é um ácido de Arrhenius, porque em solução aquosa possui um excesso de íons H^+ .
- a cloroquina é um ácido de Brønsted, porque um de seus átomos de nitrogênio pode doar próton.
- a cloroquina é uma base de Lewis, porque possui átomos de nitrogênio que podem doar elétrons para ácidos.

34 Unicamp Sabendo-se que o nitrogênio (N) tem cinco elétrons em sua camada de valência:

- represente, de forma esquemática, a estrutura eletrônica (fórmula eletrônica ou de Lewis) da amônia (NH_3) indicando cada par eletrônico por dois pontos (:).
- Observando a estrutura esquematizada, que propriedades ácidas ou básicas pode-se esperar que a amônia apresente? Justifique.

35 UFPR Considere as definições de ácidos e bases e as informações a seguir.

Ácido de Arrhenius: espécie química que contém hidrogênio e que, em solução aquosa, produz o cátion hidrogênio (H^+).

Ácido de Brønsted: espécie química capaz de ceder prótons.

Base de Lewis: espécie química capaz de ceder pares de elétrons para formar ligações químicas.

Ácido de Lewis: espécie química capaz de receber pares de elétrons para formar ligações químicas.

A dissolução do $AlCl_3$ em água produz uma solução com $pH < 7$. Durante a dissolução ocorre a interação dos pares de elétrons não ligantes da água com os íons Al^{3+} , formando ligações químicas (representadas na figura por linhas tracejadas). Essa interação produz diversas espécies químicas hidratadas, uma das quais está representada na figura 1.

Números atômicos: $H = 1$; $O = 8$.

A presença da carga iônica positiva do Al^{3+} diminui a densidade eletrônica nas moléculas de água e, conseqüentemente, facilita a retirada de um próton, como é mostrado na figura 2.

Figura 1

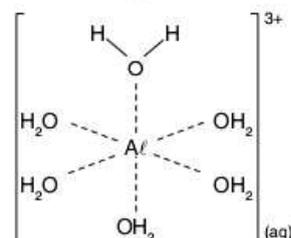
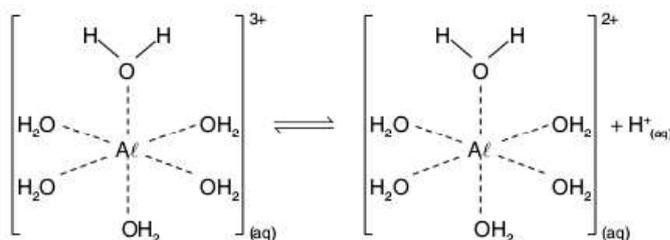


Figura 2



Com relação ao exposto anteriormente, é correto afirmar que:

- na espécie $[Al(H_2O)_6]^{3+}$, as moléculas de água comportam-se como base de Lewis em relação ao Al^{3+} , o qual se comporta como ácido de Lewis.
- em uma solução aquosa de cloreto de alumínio, temos $[H^+] < 1,0 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot L^{-1}$.
- uma solução aquosa de cloreto de alumínio apresenta caráter ácido.

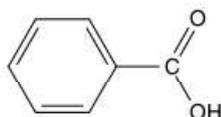
08 a espécie $[A/(H_2O)_6]^{3+}$ comporta-se como ácido de Brønsted e de Arrhenius em relação às moléculas do solvente.

16 o processo de interação entre espécies do soluto e espécies do solvente é chamado de solvatação.

Soma =

36 Fuvest Ácido benzoico é usado como conservante de alimentos que contêm água, pois inibe o crescimento de microrganismos. Foi verificado que, quanto menor o pH do alimento a ser conservado, menor é a concentração de ácido benzoico necessária para a ação conservante.

Dado: Ácido benzoico:



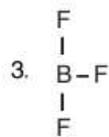
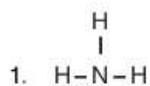
- Escreva a equação que representa a ionização do ácido benzoico em água.
- Proponha uma explicação para a dependência da concentração de ácido benzoico com o pH do alimento, indicando qual a espécie (ácido benzoico não dissociado ou íon benzoato) responsável pela ação conservante.

37 UFPE Na(s) questão(ões) a seguir escreva a letra (V) se a afirmativa for verdadeira ou (F) se for falsa.

Complexos de coordenação ocorrem largamente na natureza e desempenham papéis biológicos importantes (ex.: fotossíntese, transporte de oxigênio etc.). De um modo bem simples trata-se de espécies em que um átomo tem disponível um ou mais pares de elétrons para realizar uma ligação coordenada (ou dativa) com uma outra espécie que possui orbitais de valência vazios. Com base nesta informação, pode-se afirmar que:

- íons Cu^{+2} possuem orbitais 3d semipreenchidos e poderiam formar complexos de coordenação com uma espécie apropriada.
- a amônia pode formar complexo de coordenação através do par de elétrons livres do nitrogênio.
- o boro, na molécula de BF_3 , não possui orbitais vazios na segunda camada e, portanto, não pode realizar ligações coordenadas.
- a molécula de água pode formar complexo de coordenação com Ni^{+2} .
- tanto a amônia quanto a água podem formar ligação coordenada com o íon H^+ .

38 Unaerp Relacione as espécies sublinhadas com os conceitos enunciados.



- base de Arrhenius
- ácido de Arrhenius
- base de Brønsted-Lowry
- ácido de Brønsted-Lowry
- base de Lewis
- ácido de Lewis

Assinale a opção que apresenta, apenas, associações corretas.

- 1-10, 2-6, 3-10, 4-7
- 1-9, 2-7, 3-9, 4-8
- 1-7, 2-8, 3-9, 4-7
- 1-7, 2-8, 3-9, 4-8
- 1-9, 2-6, 3-10, 4-7

39 Cesgranrio Assinale, entre as alternativas abaixo, a fórmula de um composto que é uma base de Lewis.

- CH_4
- C_6H_6
- $NH_2CH_2CH_3$
- BCl_3
- $SiCl_4$

Hidrólise de sais

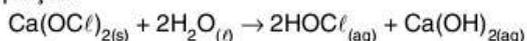
40 UFTM 2012 A composição de um refrigerante pode apresentar diversas substâncias, dentre elas, o ácido benzoico, um monoácido. Devido à baixa solubilidade deste ácido em água, ele é adicionado ao refrigerante na forma de benzoato de sódio. Dado que a constante de hidrólise do íon benzoato, a $25^\circ C$, é 10^{-10} , a concentração, em mol/L, de ácido benzoico formado na hidrólise deste ânion em uma solução aquosa de benzoato de sódio $0,01$ mol/L, nessa mesma temperatura, é:

- 10^{-8}
- 10^{-7}
- 10^{-6}
- 10^{-5}
- 10^{-4}

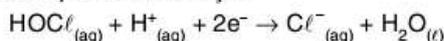
41 Unesp Em um laboratório, 3 frascos contendo diferentes sais tiveram seus rótulos danificados. Sabe-se que cada frasco contém um único sal e que soluções aquosas produzidas com os sais I, II e III apresentaram, respectivamente, pH ácido, pH básico e pH neutro. Estes sais podem ser, respectivamente:

- acetato de sódio, acetato de potássio e cloreto de potássio.
- cloreto de amônio, acetato de sódio e cloreto de potássio.
- cloreto de potássio, cloreto de amônio e acetato de sódio.
- cloreto de potássio, cloreto de sódio e cloreto de amônio.
- cloreto de amônio, cloreto de potássio e acetato de sódio.

42 Unesp Para evitar o crescimento de algas e bactérias, costuma-se adicionar desinfetantes na água de piscinas. Dentre eles, o hipoclorito de cálcio é muito utilizado. A dissolução do hipoclorito na água é acompanhada da reação representada pela equação:



Sabe-se ainda que a semirreação



é a responsável pelo efeito desinfetante do HOCl.

- Qual é o efeito do uso contínuo de $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ sobre o pH da água de uma piscina submetida a este tratamento? Justifique.
- O tratamento dessa piscina deve incluir, portanto, o ajuste ocasional do pH para próximo de 7,4, a fim de evitar irritações nos olhos, peles e ouvidos. Responda, usando uma equação química, se o ajuste de pH deve ser feito pela adição de ácido clorídrico (HCl) ou de carbonato de sódio (Na_2CO_3) na água desta piscina.

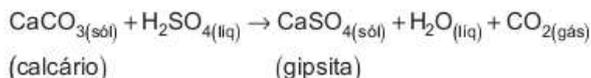
43 Ao ser solicitado para classificar soluções aquosas de algumas substâncias de acordo com o seu pH, um estudante construiu o seguinte quadro.

pH > 7	pH = 7	pH < 7
$\text{Ca}(\text{OH})_{2(aq)}$	$\text{NaCl}_{(aq)}$	$\text{H}_2\text{SO}_{4(aq)}$
$\text{CH}_3\text{COOH}_{(aq)}$	$\text{KNO}_{3(aq)}$	$\text{CO}_{2(aq)}$
$\text{NH}_{3(aq)}$	$\text{NaHCO}_{3(aq)}$	$\text{HCN}_{(aq)}$

O número de erros cometidos pelo estudante, nessa classificação, foi:

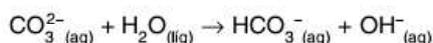
- 4
- 3
- 2
- 1
- 0

44 UFPR O solo no litoral dos Países Baixos é formado por rocha calcária e há séculos vem sendo ameaçado por enchentes. Alguns pesquisadores acreditam na possibilidade de se elevar o nível do solo, injetando-se ácido sulfúrico a 1.500 metros abaixo da superfície. A reação química a seguir:



produziria gipsita, que, por ocupar o dobro do espaço do calcário, empurraria a superfície do litoral para cima.

Sabendo-se que os íons carbonato reagem com água segundo a equação:



e que os íons sulfato não sofrem reação de hidrólise, é correto afirmar que:

- uma solução aquosa de CaSO_4 apresenta pH menor do que uma solução aquosa de CaCO_3 de mesma concentração.
- uma solução aquosa de CaSO_4 apresenta pH = 7,0, pois trata-se de uma solução salina neutra.
- uma solução aquosa de CaCO_3 apresenta pH menor que 7,0.
- uma solução aquosa de ácido sulfúrico apresenta iguais concentrações de íons $\text{SO}_4^{2-}_{(aq)}$ e íons $\text{H}^+_{(aq)}$.
- a adição de $\text{CaCO}_{3(s)}$ sob a forma de calcário reduz a acidez do solo porque provoca uma diminuição do seu pH.

45 UEL Dentre as substâncias a seguir, a única que propicia diminuição de pH quando acrescentada à água é:

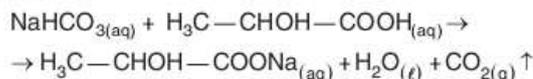
- NH_4NO_3
- CH_4
- NH_3
- NaOH
- NaCH_2COO

46 UFPel A qualidade do leite é avaliada através de análises específicas envolvendo a determinação de densidade, teor de gordura, rancidez, acidez e presença de substâncias estranhas usadas para o conservar ou mascarar a adição de água ao mesmo. A tabela abaixo mostra alguns materiais que já foram encontrados no leite e suas funções fraudulentas.

Materiais	Função
Formol	Conservar evitando ação de microrganismos.
Urina	"Disfarçar" a adição de água mantendo a densidade
Amido	"Disfarçar" a adição de água mantendo a densidade
Ácido bórico e boratos	Conservar o leite evitando a ação de microrganismos
Bicarbonato de sódio	"Disfarçar" o aumento de acidez, quando o leite está em estágio de deterioração

O formaldeído ou metanal é um gás incolor, com odor irritante e altamente tóxico. Quando em solução aquosa a 40% é conhecido como formol que, também, é utilizado como desinfetante. Desta forma, o formaldeído tem a propriedade de destruir microrganismos.

O bicarbonato de sódio reage com o ácido láctico de acordo com a equação:



LISBÔA, J.C.F. e BOSSOLANI, M. Experiências Lácteas. In: *Química Nova na Escola*. nº 6. 1997. (Adapt.).

O bicarbonato de sódio é capaz de _____ a acidez do leite em estágio de deterioração porque seu _____ sofre _____ formando íons _____.

Assinale a alternativa com as palavras que completam, respectiva e corretamente, os espaços no parágrafo apresentado.

- (a) neutralizar; cátion; hidrólise; H^+ .
- (b) aumentar; ânion; hidratação; OH^- .
- (c) diminuir; cátion; hidratação; H^+ .
- (d) neutralizar; ânion; hidrólise; OH^- .
- (e) neutralizar; ânion; redução; H^- .

47 UFPR Com relação às aminas, é correto afirmar que:

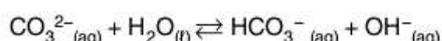
- 01 o caráter básico desses compostos é consequência da existência de um par desemparelhado de elétrons sobre o átomo de nitrogênio.
- 02 a amina aromática mais simples denomina-se fenilamina ou anilina.
- 04 a benzilamina é uma amina isômera da metilfenilamina.
- 08 todas as aminas têm a propriedade de associar moléculas, formando pontes de hidrogênio.
- 16 a etilamina pode ser obtida pela reação de redução do cianeto de metila.

Soma =

48 Unesp Numa estação de tratamento de água, uma das etapas do processo tem por finalidade remover parte do material em suspensão e pode ser descrita como adição de sulfato de alumínio e de cal, seguida de repouso para a decantação.

- a) Quando o sulfato de alumínio – $Al_2(SO_4)_3$ – é dissolvido em água, forma-se um precipitado branco gelatinoso, constituído por hidróxido de alumínio. Escreva a equação balanceada que representa esta reação.
- b) Por que é adicionada cal – CaO – neste processo? Explique, usando equações químicas.

49 Puccamp Em uma solução aquosa 0,10 mol/L de carbonato de sódio ocorre a hidrólise do íon carbonato:

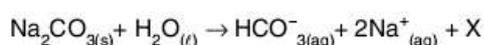


Constante de hidrólise: $K_h = 2,5 \cdot 10^{-4}$.

Calculando-se, para essa solução, o valor de $[OH^-]$ em mol/L, encontra-se:

- (a) $5 \cdot 10^{-3}$
- (b) $4 \cdot 10^{-3}$
- (c) $3 \cdot 10^{-3}$
- (d) $2 \cdot 10^{-3}$
- (e) $1 \cdot 10^{-3}$

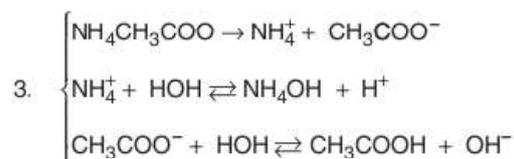
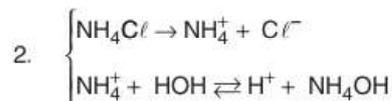
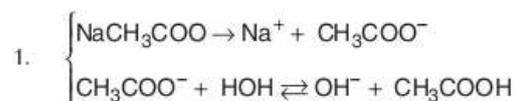
50 UEL Carbonato de sódio, quando colocado em água, a 25 °C, dissolve-se:



X e o pH da solução resultante devem ser:

- (a) CO_2 , maior que 7.
- (b) $OH^{-}{}_{(aq)}$, maior que 7.
- (c) $H^{+}{}_{(aq)}$, igual a 7.
- (d) CO_2 , igual a 7.
- (e) $OH^{-}{}_{(aq)}$, menor que 7.

51 UFSM Analise as reações de hidrólise do acetato de sódio (1), do cloreto de amônio (2) e do acetato de amônio (3).



Sabendo que o K_a do CH_3COOH e o K_b do NH_4OH têm o mesmo valor, $1,8 \cdot 10^{-5}$, pode-se dizer que o:

- I. $NaCH_3COO$ e o NH_4Cl são sais de caráter básico.
- II. NH_4CH_3COO é um sal de caráter neutro.
- III. NH_4Cl é um sal de caráter básico; e o $NaCH_3COO$, um sal de caráter ácido.
- IV. $NaCH_3COO$ é um sal de caráter básico; e o NH_4Cl , um sal de caráter ácido.

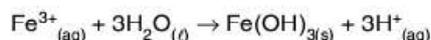
Estão corretas apenas:

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

52 Fuvest O vírus da febre aftosa não sobrevive em $pH < 6$ ou $pH > 9$, condições essas que provocam a reação de hidrólise das ligações peptídicas de sua camada proteica. 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 a temperatura ambiente, mas que se mostrou pouco eficiente. Para tornar esse procedimento mais eficaz, bastaria:

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

53 Unicamp O ferro é um dos elementos mais abundantes na crosta terrestre. O íon ferro III em solução aquosa é hidrolizado de acordo com a equação:



- Com base nessa equação, explique por que na água do mar (pH = 8) não há íons $\text{Fe}^{3+}_{(aq)}$ presentes.
- O que se pode dizer sobre as águas de determinados rios que são ricas em íons $\text{Fe}^{3+}_{(aq)}$?

54 UFMG A amônia é um insumo para a indústria química.

- Escreva a equação química balanceada que representa o sistema em equilíbrio resultante da reação do íon amônio, $\text{NH}_4^{+}_{(aq)}$, com água, que forma amônia aquosa, $\text{NH}_3_{(aq)}$.
- Escreva a expressão da constante de equilíbrio, K, da reação indicada no item "a", em função das concentrações das espécies nela envolvidas.
- O valor da constante de equilíbrio, K, expressa no item "b", é igual a $1 \cdot 10^{-9}$. Calcule o valor do pH em que a concentração de NH_4^{+} e a de NH_3 , em uma solução aquosa de cloreto de amônio, NH_4Cl , são iguais. (Deixe seus cálculos registrados, explicitando, assim, seu raciocínio.)
- Compare o valor da constante de equilíbrio, K, calculada no item "c", com o da constante de equilíbrio, K_w , da reação $2\text{H}_2\text{O}_{(l)} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^{+}_{(aq)} + \text{OH}^{-}_{(aq)}$; $K_w = 1 \cdot 10^{-14}$.

Responda se uma solução aquosa de NH_4Cl é ácida, neutra ou básica. Justifique sua resposta.

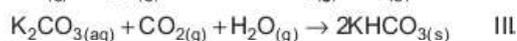
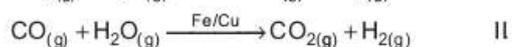
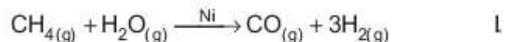
55 Unesp Dissolveu-se separadamente em três tubos de ensaio, contendo volumes iguais de água destilada, 0,1 grama de sais: acetato de sódio, cloreto de sódio e cloreto de amônio.

- O pH de cada uma das soluções será ácido, básico ou neutro? Quando o pH observado for diferente do de água pura, escrever a equação da equação correspondente.
- Qual é o nome da reação que ocorre nas soluções em que há alteração de pH na dissolução de sais?

56 Unicamp O cloridrato de atomoxetina, um inibidor seletivo da recaptção de adrenalina, recomendado para o tratamento de hiperatividade e déficit de atenção, pode ser representado, simplificada, por $\text{R}^+\text{R}^+\text{NH}_2^+\text{Cl}^-$. Como medicamento, ele pode se apresentar em cápsulas com 30 mg do cloridrato, administradas exclusivamente por via oral.

- Mostre, com uma equação química, a dissociação desse medicamento em água.
- Ao se dissolver esse medicamento em água, o meio se tornará ácido, básico ou neutro? Justifique.
- Suponha que alguém que não consiga engolir cápsulas tenha dissolvido completamente o conteúdo de uma delas em 50 mL de água. Qual é a concentração do cloridrato de atomoxetina em grama por litro de água nessa solução?

57 UFSCar Duas importantes aplicações do gás hidrogênio são a síntese da amônia e a hidrogenação de óleos vegetais. O gás hidrogênio é obtido em reatores, sob condições adequadas, onde ocorrem as reações I, II e III, apresentadas a seguir.



	ΔH_f° (kJ/mol)
$\text{H}_{2(g)}$	0
$\text{CO}_{(g)}$	-110
$\text{CH}_{4(g)}$	-75
$\text{H}_2\text{O}_{(g)}$	-242

- Calcule a variação de entalpia para a reação de produção de gás hidrogênio (equação I), a partir das entalpias de formação, conforme a tabela anterior.
- Explique, em termos de caráter ácido ou básico, a razão do uso da solução de K_2CO_3 para absorção do CO_2 .

58 FEI Os compostos cianeto de sódio (NaCN), cloreto de zinco (ZnCl_2), sulfato de sódio (Na_2SO_4) e cloreto de amônio (NH_4Cl) quando dissolvidos em água tornam o meio respectivamente:

- básico, ácido, ácido, neutro.
- ácido, básico, neutro, ácido.
- básico, neutro, ácido, ácido.
- básico, ácido, neutro, ácido.
- ácido, neutro, básico, básico.

59 Cesgranrio Em três frascos A, B e C, dissolvemos, em água pura, respectivamente: cloreto de sódio (NaCl), cloreto de amônio (NH_4Cl) e acetato de sódio ($\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$). Sabendo-se que somente os íons Na^+ e Cl^- não sofrem hidrólise, podemos afirmar que o(a):

- pH da solução do frasco A se situa entre 8,0 e 10,0.
- pH da solução do frasco B se situa entre 11,0 e 13,0.
- pH da solução do frasco C se situa entre 2,0 e 4,0.
- solução do frasco A é mais ácida do que a do frasco B.
- solução do frasco B é mais ácida do que a do frasco C.

Produto de solubilidade

60 UFU Quando soluções aquosas diluídas de nitrato de chumbo (II) e de cloreto de potássio são misturadas em um béquer, um precipitado amarelo é observado.

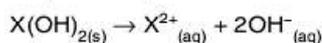
A respeito da reação química ocorrida, responda às questões propostas.

- Quais são as espécies químicas encontradas no béquer?
- Dê o nome do precipitado formado.
- Escreva a expressão do produto de solubilidade para o precipitado formado.

61 Cesgranrio O CaCO_3 é um sal pouco solúvel em água. Sabendo-se que o produto de solubilidade do CaCO_3 , a 25°C , é igual a $4,0 \cdot 10^{-10}$, a quantidade máxima desse sal que se dissolverá em 200 mL de água, nessa temperatura, considerando desprezível a variação de volume nessa dissolução, será de:

- (a) $2,0 \cdot 10^{-5}$ g (d) $2,0 \cdot 10^{-2}$ g
 (b) $4,0 \cdot 10^{-4}$ g (e) $4,0 \cdot 10^{-2}$ g
 (c) $8,0 \cdot 10^{-4}$ g

62 PUC-SP Uma solução saturada de base, representada por X(OH)_2 cuja reação de equilíbrio é:



tem um pH = 10 a 25°C . O produto de solubilidade (K_{ps}) do X(OH)_2 é:

- (a) $5 \cdot 10^{-13}$ (d) $1 \cdot 10^{-12}$
 (b) $2 \cdot 10^{-13}$ (e) $3 \cdot 10^{-10}$
 (c) $6 \cdot 10^{-12}$

63 UFV A concentração de uma solução saturada de CaSO_4 é $5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$.

- a) O valor do produto de solubilidade (K_{ps}) do sulfato de cálcio (CaSO_4), a 25°C , é _____.
 b) Para preparar 0,5 L de solução saturada de CaSO_4 são necessários _____ mol de CaSO_4 .
 c) Para preparar 0,5 L de solução saturada de CaSO_4 são necessários _____ g de CaSO_4 .

64 Considere um sistema formado por Ca(OH)_2 sólido e aquoso.



- a) Quais são as espécies químicas presentes em A e B?
 b) Represente o equilíbrio por meio de uma equação.
 c) Sendo a solubilidade da cal extinta $x \text{ mol/L}$, determine a expressão do K_c em função de x .
 d) O K_{ps} do hidróxido de cálcio é $6,5 \cdot 10^{-6}$. Determine a solubilidade x dessa substância em água.

Considere: $\sqrt[3]{1,625} = 1,2$

65 Um béquer possui um sistema formado por Ag_3PO_4 sólido e aquoso em equilíbrio.

- a) Quais são as espécies químicas presentes nas fases sólida e aquosa?
 b) Represente o equilíbrio por meio de uma equação.
 c) Sendo a solubilidade desse sal $x \text{ mol/L}$, determine a expressão do K_{ps} em função de x .
 d) O K_{ps} do fosfato de prata é $2,8 \cdot 10^{-18}$. Determine a solubilidade x dessa substância em água.

Considere: $\sqrt[4]{10} = 1,84$

66 Vunesp A dose letal de íons Ba^{2+} para o ser humano é de $2 \cdot 10^{-3}$ mols de íons Ba^{2+} por litro de sangue. Para se submeter a um exame de raios X, um paciente ingeriu 200 mL de uma suspensão de BaSO_4 . Supondo-se que os íons Ba^{2+} solubilizados na suspensão foram integralmente absorvidos pelo organismo e dissolvidos em 5 litros de sangue, discuta se esta dose coloca em risco a vida do paciente.

Constante do produto de solubilidade do $\text{BaSO}_4 = 1 \cdot 10^{-10}$.

67 Vunesp Fosfato de cálcio, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, é um dos principais constituintes dos cálculos renais ("pedras nos rins"). Esse composto precipita e se acumula nos rins. A concentração média de íons Ca^{2+} excretados na urina é igual a $2 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$. Calcule a concentração de íons PO_4^{3-} que deve estar presente na urina, acima da qual começa a precipitar fosfato de cálcio.

Dados: Produto de solubilidade de $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 = 1 \cdot 10^{-25}$
 Massas atômicas: Ca = 40; P = 31; O = 16.

68 Vunesp O uso de pequena quantidade de flúor adicionada à água potável diminui sensivelmente a incidência de cáries dentárias. Normalmente, adiciona-se um sal solúvel de flúor, de modo que se tenha 1 parte por milhão (1 ppm) de íons F^- , o que equivale a uma concentração de $5 \cdot 10^{-5}$ mols de íons F^- por litro de água.

- a) Se a água contiver também íons Ca^{2+} dissolvidos, numa concentração igual a $2 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$, ocorrerá precipitação de CaF_2 ? Justifique sua resposta.
 b) Calcule a concentração máxima de íons Ca^{2+} que pode estar presente na água contendo 1ppm de íons F^- , sem que ocorra precipitação de CaF_2 .

Dado: K_{ps} do $\text{CaF}_2 = 1,5 \cdot 10^{-10}$; K_{ps} é a constante do produto de solubilidade.

69 Puccamp Água e ar contaminados por substâncias compostas de chumbo podem provocar alterações cerebrais gravíssimas, se ingeridos em altas concentrações ou por tempo prolongado. Suponha que se queira eliminar, por precipitação, os íons $\text{Pb}^{2+}_{(aq)}$ existentes em uma solução. Das seguintes soluções de sais de sódio, de concentração 0,01 mol/L:

- I. carbonato
- II. cromato
- III. oxalato
- IV. sulfeto
- V. sulfato

Dados: Produto de solubilidade, a 25°C

$\text{PbS} = 7,0 \cdot 10^{-29}$; $\text{PbCrO}_4 = 1,8 \cdot 10^{-14}$; $\text{PbCO}_3 = 1,5 \cdot 10^{-13}$;
 $\text{PbC}_2\text{O}_4 = 8,3 \cdot 10^{-12}$; $\text{PbSO}_4 = 1,3 \cdot 10^{-9}$

Qual irá reter maior quantidade de íons $\text{Pb}^{2+}_{(aq)}$, na forma do sal insolúvel?

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

70 Unifesp Compostos de chumbo podem provocar danos neurológicos gravíssimos em homens e animais. Por essa razão, é necessário um controle rígido sobre os teores de chumbo liberado para o ambiente. Um dos meios de se reduzir a concentração do íon Pb^{2+} em solução aquosa consiste em precipitá-lo, pela formação de compostos poucos solúveis, antes do descarte final dos efluentes. Suponha que sejam utilizadas soluções de sais de Na^+ com os ânions X^{n-} , listados na tabela a seguir, com concentrações finais de X^{n-} iguais a 10^{-2} mol/L, como precipitantes.

X^{n-} (10^{-2} mol/L)	Composto precipitado	Constante do produto de solubilidade do composto, a 25 °C
CO_3^{2-}	PbCO_3	$1,5 \cdot 10^{-13}$
CrO_4^{2-}	PbCrO_4	$1,8 \cdot 10^{-14}$
SO_4^{2-}	PbSO_4	$1,3 \cdot 10^{-19}$
S^{2-}	PbS	$7,0 \cdot 10^{-29}$
PO_4^{3-}	$\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$	$3,0 \cdot 10^{-44}$

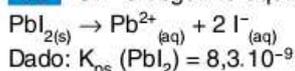
Assinale a alternativa que contém o agente precipitante mais eficiente na remoção do Pb^{2+} do efluente.

- CO_3^{2-}
- CrO_4^{2-}
- SO_4^{2-}
- S^{2-}
- PO_4^{3-}

71 Fuvest Valor numérico do produto iônico da água = $1,0 \cdot 10^{-14}$. Leite de magnésia é essencialmente uma suspensão de hidróxido de magnésio em água. A solubilidade de $\text{Mg}(\text{OH})_2$, à temperatura ambiente, é $1,5 \cdot 10^{-4}$ mol/L. Logo, o pH do leite de magnésia está entre:

- 7 e 8
- 8 e 9
- 9 e 10
- 10 e 11
- 11 e 12

72 UFF O seguinte equilíbrio ocorre em meio aquoso:



Pode-se afirmar que:

- se $[\text{Pb}^{2+}][\text{I}^{-}]^2 = K_{\text{ps}}$, então a solução é insaturada.
- se $[\text{Pb}^{2+}][\text{I}^{-}]^2 > K_{\text{ps}}$, então a solução é saturada.
- se $[\text{Pb}^{2+}][\text{I}^{-}]^2 < K_{\text{ps}}$, então a solução é supersaturada.
- se $[\text{Pb}^{2+}][\text{I}^{-}]^2 = K_{\text{ps}}$, então a solução é saturada.
- se $[\text{Pb}^{2+}][\text{I}^{-}]^2 > K_{\text{ps}}$, então a solução é insaturada.

73 Fuvest Em um béquer foram misturadas soluções aquosas de cloreto de potássio, sulfato de sódio e nitrato de prata, ocorrendo, então, a formação de um precipitado branco, que se depositou no fundo do béquer. A análise da solução sobrenadante revelou as seguintes concentrações:

$$[\text{Ag}^+] = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$[\text{SO}_4^{2-}] = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol/L}$$

$$[\text{Cl}^{-}] = 1,6 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L}$$

Composto	Produto de Solubilidade	Cor
AgCl	$1,6 \cdot 10^{-10} (\text{mol/L})^2$	branca
Ag_2SO_4	$1,4 \cdot 10^{-5} (\text{mol/L})^3$	branca

De que é constituído o sólido formado? Justifique.

74 Unicamp Para fazer exames de estômago usando a técnica de raios X, os pacientes devem ingerir, em jejum, uma suspensão aquosa de sulfato de bário, BaSO_4 , que é pouco solúvel em água. Essa suspensão é preparada em uma solução de sulfato de potássio, K_2SO_4 , que está totalmente dissolvido e dissociado na água. Os íons bário, Ba^{2+} , são prejudiciais à saúde humana. A constante do produto de solubilidade do sulfato de bário em água, a 25 °C, é igual a $1,6 \cdot 10^{-9}$.

- Calcule a concentração de íons bário dissolvidos numa suspensão de BaSO_4 em água.
- Por que, para a saúde humana, é melhor fazer a suspensão de sulfato de bário em uma solução de sulfato de potássio, do que em água apenas? Considere que o K_2SO_4 não é prejudicial à saúde.

75 Unicamp A presença do íon de mercúrio II, Hg^{2+} , em águas de rios, lagos e oceanos, é bastante prejudicial aos seres vivos. Uma das maneiras de se diminuir a quantidade de Hg^{2+} dissolvido é provocar a sua reação com o íon sulfeto, já que a constante do produto de solubilidade do HgS é $9 \cdot 10^{-52}$ a 25 °C. Trata-se, portanto, de um sal pouquíssimo solúvel. Baseando-se somente neste dado responda:

- Que volume de água, em dm^3 , seria necessário para que se pudesse encontrar um único íon Hg^{2+} em uma solução saturada de HgS ?
- O volume de água existente na Terra é de, aproximadamente, $1,4 \cdot 10^{21} \text{ dm}^3$. Esse volume é suficiente para solubilizar um mol de HgS ? Justifique.

76 Unifesp Em princípio, a fluorita (CaF_2) poderia ser usada na fluoretação da água, pois sua solução saturada apresenta uma concentração de íons fluoreto superior a 1 mg/L (1ppm), que é a concentração recomendada na água de consumo. A fluorita não é usada para a fluoretação, pois a sua solubilização é lenta e difícil de ser conseguida. No entanto, sua solubilidade aumenta quando se adicionam sais de alumínio à água.

- Mostre que a concentração de F^{-} numa solução saturada de CaF_2 é superior a 1 ppm.

Dados:

$$K_{\text{ps}} \text{ do } \text{CaF}_2, \text{ a } 25 \text{ °C}, = 3,2 \cdot 10^{-11}.$$

Massa molar do F = 19 g/mol.

- Explique, usando apenas equações químicas representativas, por que a solubilidade aumenta com a adição de sais de alumínio, sabendo-se que o Al^{3+} hidrolisa e que o HF é um ácido fraco.

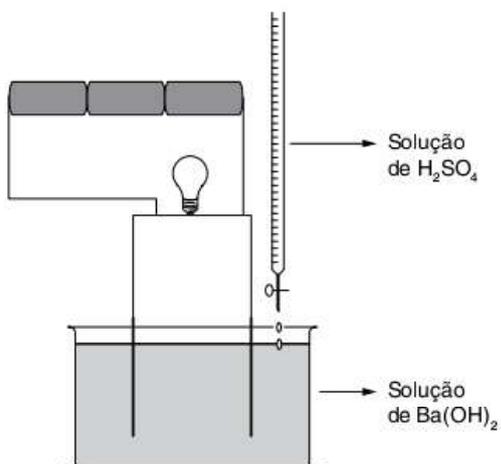
77 UFG Considere que uma amostra contendo 1 litro de uma

solução dos nitratos de prata e chumbo ($1,0 \cdot 10^{-4}$ mol de cada) é titulada com uma solução de NaCl ($1,0 \cdot 10^{-4}$ mol/L). Após a adição de 32 mL do titulante, haverá uma certa quantidade de precipitado. Calcule a concentração, em mol/L, do cátion desse precipitado que ainda permanece em solução.

Dados:	Substância	K_{ps}
	AgCl	$1,6 \cdot 10^{-10}$
	PbCl_2	$1,6 \cdot 10^{-5}$

78 UEG Um estudante de Química adicionou Ba(OH)_2 em 100 mL de água pura até haver formação de corpo de fundo. Em seguida, realizou uma filtração para eliminação do excesso de sólido. Retirou 50 mL da referida solução e transferiu-a para o recipiente mostrado na figura a seguir. A solução foi titulada com H_2SO_4 e o ponto de equivalência determinado com base no comportamento da lâmpada.

Dados: $K_{ps}: \text{Ba(OH)}_2 = 3,0 \cdot 10^{-4}$
 $K_{ps}: \text{BaSO}_4 = 1,0 \cdot 10^{-10}$
 $\sqrt[3]{75} = 4,22$



a) Calcule a concentração, em mol \cdot L⁻¹, da solução de

Ba(OH)_2 após a filtração.

b) Escreva a reação balanceada e explique por que é possível determinar o ponto de equivalência usando a lâmpada conectada ao circuito.

79 ITA Considere as afirmações a seguir, todas relativas à temperatura de 25 °C, sabendo que os produtos de solubilidade das substâncias hipotéticas XY, XZ e XW são, respectivamente, iguais a 10^{-8} , 10^{-12} e 10^{-16} , naquela temperatura.

- I. Adicionando-se $1 \cdot 10^{-3}$ mol do ânion W, proveniente de um sal solúvel, a 100 mL de uma solução aquosa saturada em XY sem corpo de fundo, observa-se a formação de um sólido.
- II. Adicionando-se $1 \cdot 10^{-3}$ mol do ânion Y, proveniente de um sal solúvel, a 100 mL de uma solução aquosa saturada em XW sem corpo de fundo, não se observa a formação de sólido.
- III. Adicionando-se $1 \cdot 10^{-3}$ mol de XZ sólido a 100 mL de uma solução aquosa contendo $1 \cdot 10^{-3}$ mol \cdot L⁻¹ de um ânion Z, proveniente de um sal solúvel, observa-se um aumento da quantidade de sólido.
- IV. Adicionando-se uma solução aquosa saturada em XZ sem corpo de fundo a uma solução aquosa saturada em XZ sem corpo de fundo, observa-se a formação de um sólido.

Das afirmações apresentadas, está(ão) correta(s) apenas:

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

TEXTOS COMPLEMENTARES

Solução-tampão

Quando se adiciona um ácido ou uma base à água destilada, ocorre uma variação bastante significativa no pH do sistema, principalmente se a adição for de um ácido ou uma base forte. Entretanto, existem soluções que, de maneira natural, "amortecem" a variação da acidez ou basicidade do meio, mesmo com a adição de ácidos ou de bases. Essas soluções são chamadas de **soluções-tampão**.

Solução-tampão é aquela que mantém o seu pH praticamente inalterado mesmo com a adição de quantidades consideráveis de ácidos ou de bases.

As soluções tamponadas são muito frequentes. Veja alguns exemplos.

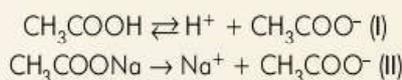
- O sangue e outros fluidos de seres vivos são tamponados. Isso é fundamental para a manutenção da vida, já que variações superiores a 0,4 no valor do pH do sangue (que tem pH entre 7,35 e 7,45) podem causar até a morte. Assim, o amortecimento do pH é imprescindível, dado que seres vivos ingerem ácidos e bases na alimentação. Esse importante tampão é composto pelo par $\text{H}_2\text{CO}_{3(aq)}/\text{HCO}_3^-$, em equilíbrio.

- A água do mar, que é ligeiramente básica ($\text{pH} \approx 8,2$), é um tampão. Isso contribui para a manutenção da base da cadeia alimentar marinha, já que essa base é composta, em grande parte, de seres microscópicos e extremamente sensíveis. Alguns deles não suportariam variações substanciais no pH.
- Soluções laboratoriais padrão, utilizadas para a calibragem dos pHmetros digitais modernos, são soluções tamponadas. Duas combinações de substâncias, em equilíbrio, mostram-se apropriadas para que uma solução tenha efeito tamponante:
 1. Ácido fraco/Sal correspondente (base conjugada)
 2. Base fraca/Sal correspondente (ácido conjugado)
 A seguir, analisaremos as misturas que resultam nas combinações mencionadas anteriormente, além das razões pelas quais essas misturas apresentam efeito tamponante.

Tipos de tampão

a) Ácido fraco/Sal correspondente

Para se compreender o efeito tamponante, tomaremos como ácido fraco o ácido acético (CH_3COOH) e como sal correspondente o acetato de sódio (CH_3COONa). Em meio aquoso, temos:



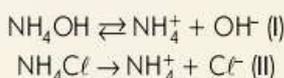
Quando se adiciona base a esse sistema, há um consumo de H^+ . Como o ácido acético é um **ácido fraco**, tem-se o equilíbrio do ácido não ionizado com seus íons. Pelo princípio de Le Châtelier, o consumo de H^+ faz com que haja deslocamento de equilíbrio para a direita, no sentido de repor o H^+ consumido. Assim, fica evidente o amortecimento da variação de pH pela adição de base ao sistema, ou seja, o pH se altera menos nesse sistema do que em outro não tamponado. O efeito tamponante é tanto mais eficiente quanto mais fraco for o ácido, já que, nesse caso, as reservas de ácido não ionizado são maiores. Assim, há mais possibilidade de se deslocar o equilíbrio no sentido de repor o H^+ perdido em caso de adição de alcalinos.

Note que para um ácido forte não há equilíbrio. O ácido estaria totalmente ionizado. Dessa forma, com o acréscimo de base, haveria o consumo de H^+ . Entretanto, sem as reservas de ácido não ionizado, não haveria reposição do H^+ consumido (não há deslocamento para sistemas reacionais com grau de ionização 100%). Portanto, para um ácido forte, não haveria amortecimento na variação de pH e o sistema seria não tamponado. Vale ressaltar ainda que a presença da base conjugada (equação II) dificulta a ionização do ácido fraco (equação I), aumentando as reservas de ácido não ionizado.

No caso da adição de ácido ao sistema, ocorre aumento da concentração de H^+ . Pelo princípio de Le Châtelier, o equilíbrio é deslocado para a esquerda, no sentido de consumir o H^+ adicionado. Para que esse deslocamento ocorra, é preciso que haja a base conjugada correspondente na solução (que, nesse caso, é o ânion acetato), pois é ela que consumirá o H^+ . Entretanto, o ânion acetato proveniente do ácido está em concentrações muito pequenas, já que a ionização de um ácido fraco tem rendimento extremamente baixo. Para que a solução tenha concentrações adequadas do ânion acetato, o sistema deve conter um sal solúvel, cujo ânion seja comum ao ácido fraco: **é o sal correspondente**. Com uma boa concentração de sal correspondente, há uma boa reserva de base conjugada para consumir o H^+ adicionado. Assim, o sistema resiste bem à variação de pH, mesmo que se adicione quantidades consideráveis de ácido. É por isso que um sistema tamponado deve ter o sal correspondente.

b) Base fraca/Sal correspondente

Neste segundo caso, o raciocínio é totalmente análogo ao do caso anterior. Tomaremos como base fraca o hidróxido de amônio (NH_4OH) e como sal correspondente o cloreto de amônio (NH_4Cl). Em meio aquoso, temos:



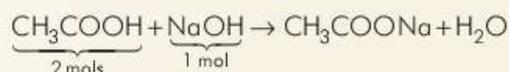
Ao adicionar ácido a esse sistema, há um consumo de OH^- . Como o hidróxido de amônio é uma **base fraca**, tem-se o equilíbrio da base não ionizada com seus íons. De acordo com o princípio de Le Châtelier, o consumo de OH^- faz com que ocorra deslocamento de equilíbrio para a direita, no sentido de repor o OH^- consumido. Assim, fica evidente o amortecimento da variação de pH pela adição de ácido ao sistema. Quanto mais fraca for a base, mais eficiente será o efeito tamponante, já que, nesse caso, as reservas de base não ionizada são maiores. Assim, há mais possibilidade de se deslocar o equilíbrio no sentido de repor o OH^- perdido em caso de adição de ácidos.

Para uma base forte não há equilíbrio, a base estaria totalmente ionizada. Com o acréscimo do ácido, haveria o consumo de OH^- ; entretanto, sem as reservas de base não ionizada, não haveria reposição do OH^- consumido. Podemos concluir que, para uma base forte, não haveria amortecimento na variação de pH e o sistema seria não tamponado. A presença do ácido conjugado (equação II) dificulta a ionização da base fraca (equação I), aumentando as reservas de base não ionizada.

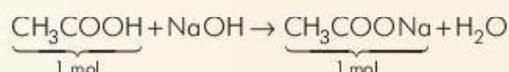
Quando acontece a adição de base ao sistema, há um aumento da concentração de OH^- . Pelo princípio de Le Châtelier, o equilíbrio é deslocado para a esquerda, no sentido de consumir o OH^- adicionado. Para que esse deslocamento ocorra, é preciso que haja o ácido conjugado correspondente na solução (que, nesse caso, é o cátion amônio), pois é ele quem consumirá o OH^- . Porém, o cátion amônio proveniente da base está em concentrações muito pequenas, uma vez que a ionização de uma base fraca tem rendimento extremamente baixo. Para que a solução tenha concentrações adequadas do cátion amônio, o sistema deve conter um sal solúvel, cujo cátion seja comum à base fraca: **é o sal correspondente**. Com uma concentração suficiente de sal correspondente, há uma boa reserva de ácido conjugado para consumir o OH^- adicionado. Assim, o sistema resiste bem à variação de pH, mesmo que se adicione quantidades consideráveis de base.

c) Ácido fraco (em excesso)/Base forte:

Vamos supor que se adicione 2 mols de ácido acético e 1 mol de hidróxido de sódio em água suficiente para 1 L de solução aquosa. Nesse caso, ocorre a reação de neutralização dada pela equação a seguir:



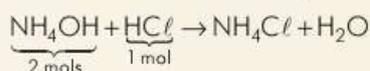
Depois que a reação ocorre, tem-se:



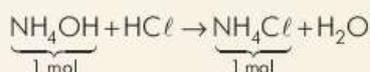
Nesse caso, é fácil perceber que a mistura de ácido fraco em excesso com base forte resulta no par **ácido fraco/sal correspondente**. Assim, esse caso é equivalente àquele estudado no item a.

d) Base fraca (em excesso)/Ácido forte:

De modo semelhante ao que foi feito no item c, supondo que se adicione 2 mols de hidróxido de amônio e 1 mol de ácido clorídrico em água suficiente para 1 L de solução aquosa. Teremos a reação de neutralização dada pela equação a seguir:



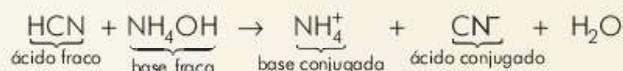
Depois que a reação ocorre, tem-se:



Podemos perceber que, nesse caso, obtemos o par **base fraca/sal correspondente**. Assim, esse caso é equivalente àquele estudado no item b.

e) Ácido fraco/Base fraca:

A mistura de um ácido fraco e uma base fraca também tem efeito tamponante, já que o sistema apresenta os pares **ácido fraco/sal correspondente** e **base fraca/sal correspondente**. Observe na equação a seguir:

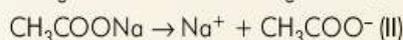
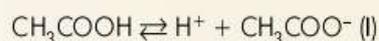


pH de soluções-tampão

Agora que já estudamos os possíveis casos de soluções-tampão, aprenderemos como calcular o pH de sistemas tamponados, por meio de fórmulas de **Henderson-Hasselbalch**, que serão deduzidas a seguir.

Para tampões com ácido fraco (casos a e c)

Suponha o seguinte sistema tamponado:



Para o equilíbrio dado pela equação (I), a constante K_a é dada por:

$$K_a = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

Como o ácido acético é fraco, temos $[\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{equilíbrio}} \approx [\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{inicial}}$. Pelo mesmo motivo, $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$ proveniente do ácido fraco é muito menor do que $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$ proveniente do sal. Assim, $[\text{CH}_3\text{COO}^-]_{\text{equilíbrio}} \approx [\text{CH}_3\text{COO}^-]_{\text{sal}}$. Portanto, levando-se em conta as hipóteses simplificadoras, podemos reescrever K_a da seguinte maneira:

$$K_a = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{sal}]}{[\text{ácido}]}$$

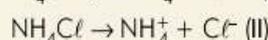
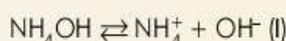
Aplicando-se $-\log$ a ambos os membros, temos:

$$-\log K_a = -\log \left(\frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{sal}]}{[\text{ácido}]} \right) \therefore -\log K_a = -\log [\text{H}^+] - \log \left(\frac{[\text{sal}]}{[\text{ácido}]} \right) \therefore$$

$$\text{p}K_a = \text{pH} - \log \left(\frac{[\text{sal}]}{[\text{ácido}]} \right) \therefore \text{pH} = \text{p}K_a + \log \left(\frac{[\text{sal}]}{[\text{ácido}]} \right)$$

Para tampões com base fraca (casos b e d)

Suponha o seguinte sistema tamponado:



Para o equilíbrio dado pela equação (I), a constante K_b é dada por:

$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4\text{OH}]}$$

Sabendo-se que o hidróxido de amônio é fraco, temos $[\text{NH}_4\text{OH}]_{\text{equilíbrio}} \approx [\text{NH}_4\text{OH}]_{\text{inicial}}$. Pelo mesmo motivo, $[\text{NH}_4^+]$ proveniente da base fraca é muito menor do que $[\text{NH}_4^+]$ proveniente do sal. Assim, $[\text{NH}_4^+]_{\text{equilíbrio}} \approx [\text{NH}_4^+]_{\text{sal}}$. Portanto, levando-se em conta as hipóteses simplificadoras, podemos reescrever K_b da seguinte maneira:

$$K_b = \frac{[\text{OH}^-] \cdot [\text{sal}]}{[\text{base}]}$$

Novamente, aplicando-se $-\log$ a ambos os membros, temos:

$$-\log K_b = -\log \left(\frac{[\text{OH}^-] \cdot [\text{sal}]}{[\text{base}]} \right) \therefore -\log K_b = -\log [\text{OH}^-] - \log \left(\frac{[\text{sal}]}{[\text{base}]} \right) \therefore$$

$$\text{p}K_b = \underbrace{\text{pOH}}_{14-\text{pH}} - \log \left(\frac{[\text{sal}]}{[\text{base}]} \right) \therefore \text{pH} = 14 - \text{p}K_b - \log \left(\frac{[\text{sal}]}{[\text{base}]} \right)$$

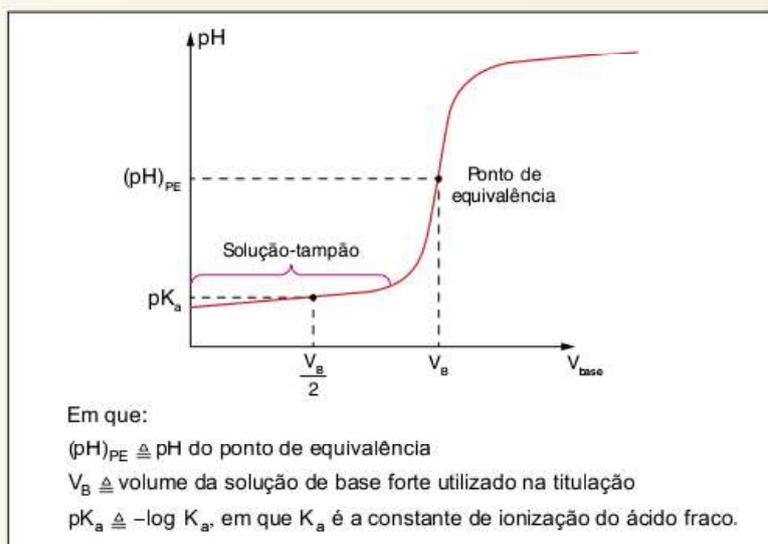
Para tampões do caso e

Neste caso, basta calcular o pH de um sistema formado por um ácido fraco e por uma base fraca, como mostrado no exercício resolvido 17 da teoria.

Análise gráfica

Quando se titula um ácido fraco com uma base forte, de tal forma que o ácido fraco esteja em excesso (caso c), o sistema resultante da titulação incompleta é tamponado. Isso ocorre porque esse sistema apresenta ácido fraco e o sal correspondente. Se adicionarmos mais base a esse tampão já estabelecido, o sistema amortecerá variações de pH decorrentes dessa adição, enquanto houver excesso de ácido fraco. Porém, quando a proporção estequiométrica for atingida, alcança-se o ponto de equivalência. Nesse caso, a adição de base ao

tampão foi além do que o sistema tamponado poderia suportar. Isso significa que o tampão foi rompido, ou seja, perdeu a capacidade de amortecer variações de pH. Note, por meio do gráfico a seguir, as situações para as quais o sistema é tamponado.



Curva de titulação de um ácido fraco com uma base forte.

No gráfico, deve-se observar que:

- No ponto de equivalência (PE), ácido e base estão em proporção estequiométrica. O pH do ponto de equivalência não é necessariamente 7, pois predomina o caráter do mais forte. Nesse caso, o $(\text{pH})_{\text{PE}} > 7$.
- Se V_B é o volume da solução básica a ser usado para reagir estequiometricamente com o ácido, então $\frac{V_B}{2}$ é o volume de solução básica que reage com a metade do ácido disponível. Assim, para a tabela em mols, tem-se:

	Ácido	+ base	\rightleftharpoons Sal correspondente	+ água
Início:	$n_B \cdot V_B$	$\frac{n_B \cdot V_B}{2}$	0	
Reagiu:	$-\frac{n_B \cdot V_B}{2}$	$-\frac{n_B \cdot V_B}{2}$	$+\frac{n_B \cdot V_B}{2}$	
Final:	$\frac{n_B \cdot V_B}{2}$	0	$\frac{n_B \cdot V_B}{2}$	

Dessa forma, $\frac{[\text{Sal}]}{[\text{Ácido}]}$ para um volume de solução básica $\frac{V_B}{2}$ é igual a 1. Pela fórmula do cálculo do pH de um tampão com ácido fraco, para essa situação, tem-se:

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log\left(\frac{[\text{sal}]}{[\text{ácido}]}\right) \therefore \text{pH} = \text{p}K_a + \log 1 \therefore \text{pH} = \text{p}K_a$$

Esse é um importante resultado no estudo dos tampões.

Para que um tampão funcione, é preciso que se tenha uma quantidade mínima de eletrólito fraco (ácido ou base) e sal correspondente. Assim, há uma condição para que o sistema tenha eficiência tamponante:

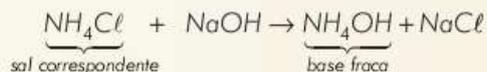
$$\left. \begin{array}{l} \frac{1}{10} \leq \frac{[\text{sal}]}{[\text{ácido}]} \leq 10 \\ \text{ou equivalentemente} \\ \text{pH} = \text{p}K_a \pm 1 \end{array} \right\} \text{Condição de tampão}$$

Exercícios resolvidos

1 Uma solução aquosa contendo cloreto de amônio em excesso e hidróxido de sódio tem efeito tamponante?

Resolução:

Quando cloreto de amônio reage com hidróxido de sódio, tem-se a formação de base fraca, segundo a equação:



O par base fraca e sal correspondente em solução aquosa conferem efeito tamponante ao sistema.

2 Qual o valor do pH de uma solução-tampão em que se mistura 0,75 mol de ácido acético com 0,5 mol de hidróxido de sódio?

Dado: $K_a = 1,8 \cdot 10^{-5}$

Resolução:

Para esse sistema, podemos construir a seguinte tabela, em mols:

	CH_3COOH	+	NaOH	\rightleftharpoons	CH_3COONa	+	H_2O
Início:	0,75		0,5		0		
Reagiu:	-0,5		-0,5		+0,5		
Final:	0,25		0		0,5		

Mas

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log\left(\frac{[\text{sal}]}{[\text{ácido}]}\right) \therefore \text{pH} = \text{p}K_a + \log\left(\frac{0,5/V}{0,25/V}\right) \therefore$$

$$\text{pH} = -\log(1,8 \cdot 10^{-5}) + \log 2 \therefore \text{pH} = 5,05$$

3 Ateste a capacidade tamponante da solução do exercício anterior

Resolução:

Como $\frac{[\text{sal}]}{[\text{ácido}]} = 2 \therefore \frac{1}{10} \leq \frac{[\text{sal}]}{[\text{ácido}]} \leq 10$. Assim, a solução do

item anterior satisfaz a condição de eficiência tamponante.

RESUMINDO

• Equilíbrio iônico da água

Autoionização da água: $\text{H}_2\text{O}_{(l)} \rightleftharpoons \text{H}^+_{(aq)} + \text{OH}^-_{(aq)}$

Onde $K_w = [\text{H}^+_{(aq)}] \cdot [\text{OH}^-_{(aq)}]$

• $\text{pH} = -\log[\text{H}^+_{(aq)}]$

$\text{pOH} = -\log[\text{OH}^-_{(aq)}]$

Se $[\text{H}^+_{(aq)}] > [\text{OH}^-_{(aq)}]$, o meio é ácido; se $[\text{H}^+_{(aq)}] = [\text{OH}^-_{(aq)}]$, o meio é neutro; e se $[\text{H}^+_{(aq)}] < [\text{OH}^-_{(aq)}]$, o meio é básico.

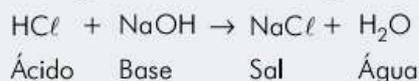
Para a temperatura ambiente, temos:

- $\text{pH} = 7$, significa que o meio é neutro.
- Para valores de pH cada vez menores do que 7, o meio é cada vez mais ácido.
- Para valores de pH cada vez maiores do que 7, o meio é cada vez mais básico.
- $\text{pH} + \text{pOH} = 14$.

Teoria de Arrhenius

Ácidos são substâncias cuja unidade molecular contém pelo menos um átomo de hidrogênio que pode ionizar quando dissolvido em água, produzindo um íon hidrogênio hidratado e um ânion. As bases fornecem íons hidróxido (OH^-) quando dissolvidas em água.

- Reações de neutralização: ácidos e bases reagem entre si formando água e sal


Teoria de Brønsted-Lowry

Ácidos são doadores de prótons, bases são aceptores de prótons.



- Ácidos fortes possuem bases conjugadas fracas.
- Ácidos fracos possuem bases conjugadas fortes.
- Anfóteros: podem ceder ou aceitar prótons.

Teoria de Lewis

Ácido é uma substância que aceita um par de elétrons, de forma que ocorre uma ligação covalente com a entidade que forneceu os elétrons. Base é uma substância que possui um par de elétrons livre que pode ser doado para formar uma ligação covalente com a entidade que aceita o par de elétrons.

Abrangência das teorias ácido-base:


Hidrólise de sais

Hidrólise de sal de ácido e base fortes:

- Não há hidrólise. Tem-se apenas a autoionização da água.
- O meio final é neutro.
- $K_h = K_w$

Hidrólise de sal de ácido forte e base fraca:

- Há hidrólise motivada pelo íon derivado do eletrólito fraco.
- O meio final é ácido.

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

Hidrólise de sal de ácido fraco e base forte:

- Há hidrólise motivada pelo íon derivado do eletrólito fraco.
- O meio final é básico.

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

Hidrólise de sal de ácido e base fracos:

- Há hidrólise motivada pelos íons derivados dos eletrólitos fracos.
- O meio final tende a ser neutro.

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

• **Equilíbrios heterogêneos**



Onde $K_{ps} = [C_{(aq)}^{y+}]^x \cdot [A_{(aq)}^{x-}]^y$

K_{ps} = Produto de solubilidade

- **1º caso:** Os íons dissolvidos são todos provenientes da dissolução do eletrólito:
A solubilidade (S) é o número de mols do soluto que satura uma solução de 1 L. Para íons dissolvidos em solução provenientes da dissolução de um eletrólito, pode-se relacionar a solubilidade S com o K_{ps} . Exemplo:

Para o $BaSO_4$, temos:

	$BaSO_{4(s)} \rightleftharpoons Ba_{(aq)}^{2+} + SO_{4(aq)}^{2-}$
Equilíbrio:	S S

Como $K_{ps} = [Ba_{(aq)}^{2+}]^1 \cdot [SO_{4(aq)}^{2-}]^1 \therefore K_{ps} = S \cdot S \therefore K_{ps} = S^2$

O composto de menor K_{ps} não é necessariamente o menos solúvel.

- **2º caso:** Os íons dissolvidos são provenientes de soluções distintas:
Nesse caso, é muito provável que cátions e ânions não estejam em proporção estequiométrica. Após a mistura das soluções,

cátion e ânion terão concentrações molares $[C_{(aq)}^{y+}]_{mistura}$ e $[A_{(aq)}^{x-}]_{mistura}$. Assim, podemos calcular o Q_{ps} :

$$Q_{ps} = [C_{(aq)}^{y+}]_{mistura}^x \cdot [A_{(aq)}^{x-}]_{mistura}^y$$

Se $Q_{ps} \begin{cases} > K_{ps} \Rightarrow \text{precipitação (equilíbrio entre sólido e solução saturada)} \\ = K_{ps} \Rightarrow \text{solução saturada sem precipitação (iminência de equilíbrio)} \\ < K_{ps} \Rightarrow \text{solução insaturada sem precipitação (não há equilíbrio)} \end{cases}$

■ QUER SABER MAIS?



SITE

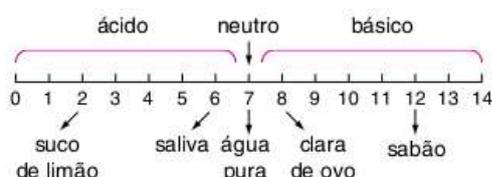
- <<http://qnesc.sbg.org.br/online/qnesc13/v13a04.pdf>>.

Exercícios complementares

Equilíbrio iônico da água

1 Enem O pH informa a acidez ou a basicidade de uma solução. A escala a seguir apresenta a natureza e o pH de algumas soluções e da água pura, a 25 °C.

Uma solução desconhecida estava sendo testada no laboratório por um grupo de alunos. Esses alunos decidiram que deveriam medir o pH dessa solução como um dos parâmetros escolhidos na identificação da solução. Os resultados obtidos estão na tabela a seguir.



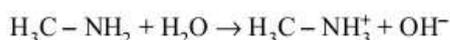
Aluno	Valor de pH	Aluno	Valor de pH
Carlos	4,5	Renata	5,0
Simone	5,0	Rodrigo	5,5
Valéria	6,0	Augusta	5,0
Paulo	4,5	Eliane	5,5
Wagner	5,0	Gustavo	5,5

Da solução testada pelos alunos, o professor retirou 100 mL e adicionou água até completar 200 mL de solução diluída. O próximo grupo de alunos a medir o pH deverá encontrar para o mesmo:

- (a) valores inferiores a 1,0.
- (b) os mesmos valores.
- (c) valores entre 5 e 7.
- (d) valores entre 5 e 3.
- (e) sempre o valor 7.

2 Uerj O cheiro característico do peixe é causado por uma substância orgânica denominada metilamina, de fórmula H_3C-NH_2 .

O caráter básico dessa substância está indicado no seguinte sistema em equilíbrio:



A sabedoria popular recomenda que, logo após o manuseio do peixe, se use o limão para remover o cheiro que ficou nas mãos.

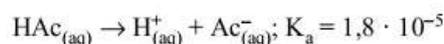
- a) Considerando que, antes do uso do limão, a concentração de íons OH^- no equilíbrio era de $10^{-5} \text{ mol} \cdot L^{-1}$, a 25 °C, calcule o pH do meio.
- b) Aplicando o Princípio de Le Châtelier, apresente uma justificativa para a eliminação do cheiro de peixe pelo uso de limão.

3 UFRGS O pH de uma solução aquosa de ácido clorídrico cuja concentração é igual a 10^{-9} mol/L é aproximadamente igual a:

- (a) 1
- (b) 3
- (c) 5
- (d) 7
- (e) 9

4 ITA Quantos mols de ácido acético (HAc) precisam ser adicionados a 1,0 litro de água pura para que a solução resultante, a 25 °C, tenha o pH igual a 4,0?

Sabe-se que nesta temperatura:



5 PUC-SP Recentemente foram notificados casos de botulismo ocorridos devido à ingestão de alimentos contaminados com '*Bacillus botulinus*', extremamente venenosos, mas que não sobrevivem em pH inferior a 4,5. Para enlatar 0,990 L de alimento (inicialmente neutro) e impedir a proliferação desses bacilos, deve-se adicionar:

Dados: H = 1 g/mol, C = 12 g/mol, O = 16 g/mol.

- (a) 10 mL de solução de NaOH 0,001 mol/L.
- (b) 10 mL de solução de NaOH 0,01 mol/L.
- (c) 10 mL de solução de HCl 0,001 mol/L.
- (d) 10 mL de solução de HCl 0,01 mol/L.
- (e) 10 mL de solução de NaCl 0,001 mol/L.

6 Cesgranrio Certa marca de vinagre indica em seu rótulo 6% em massa por volume de ácido acético (etanoico). Sabendo-se que ele se encontra 2% ionizado, o seu pH será:

Dado: $\log 2 = 0,3$.

- (a) 0,7
- (b) 1,3
- (c) 1,7
- (d) 4,7
- (e) 5,7

7 Cesgranrio O HF é um ácido cuja constante de dissociação é $K_a = 4 \cdot 10^{-4}$ a T °C. Assinale a opção que indica, aproximadamente, o valor do pH de uma solução 0,25 M deste ácido a T °C:

- (a) 1
- (b) 1,6
- (c) 2
- (d) 2,5
- (e) 4

8 UFF Uma solução de ácido acético 0,050 M apresenta um grau de dissociação (α) 0,4% à temperatura de 25 °C. Para esta solução, à temperatura mencionada, calcule:

Dado: $\log 2 = 0,301$.

- a) o valor da constante de equilíbrio;
- b) a concentração do íon acetato;
- c) o pH da solução;
- d) a concentração de todas as espécies em solução.

9 Quando um ácido poliprótico se ioniza, cada hidrogênio ionizado é liberado em uma etapa com constante de equilíbrio própria.

- a) Escreva as expressões das constantes de equilíbrio das ionizações que o ácido fosfórico (H_3PO_4) pode sofrer em água, até chegar ao ânion fosfato (PO_4^{3-}).
- b) Prove que $K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 = K_{Global}$.

10 IME A constante de ionização de um ácido monocarboxílico de massa molecular 60 é $4,0 \cdot 10^{-5}$. Dissolvem-se 6,0 g desse ácido em água até completar 1 litro de solução.

Determine:

- a) a concentração de H^+ na solução;
- b) o pH da solução;
- c) a expressão matemática da constante de ionização;
- d) a concentração de H^+ se o ácido for totalmente dissociado;
- e) a solução que neutralizará uma maior quantidade de NaOH, considerando duas soluções, de mesmo volume e de mesmo pH, do ácido monocarboxílico e de HCl.

11 FEI Uma solução aquosa de ácido etanoico (ou acético) de concentração molar 0,001 mol/L (de grau de ionização igual a 10,0%) é colocada em tubos de ensaios contendo alguns indicadores de pH. Qual o valor do pH e a coloração da solução resultante, no tubo de ensaio contendo alaranjado de metila ou heliantina?

Indicadores	Cor em meio		Intervalo de pH em viragem
	Ácido	Básico	
Fenolftaleína	incolor	róseo	8,2 a 10,0
Azul de Bromotimol	amarelo	azul	6,0 a 7,6
Alaranjado de Metila (o)	róseo	amarelo	3,2 a 4,4

- (a) pH = 3 – róseo.
- (b) pH = 4 – róseo.
- (c) pH = 5 – incolor.
- (d) pH = 3 – amarelo.
- (e) pH = 4 – alaranjado.

12 Fuvest Valor numérico da constante de dissociação do ácido acético = $1,8 \cdot 10^{-5}$.

Dada amostra de vinagre foi diluída com água até se obter uma solução de pH = 3. Nesta solução as concentrações, em mol/L, de CH_3COO^- e CH_3COOH são, respectivamente, da ordem de:

- (a) $3 \cdot 10^{-1}$ e $5 \cdot 10^{-10}$
- (b) $3 \cdot 10^{-1}$ e $5 \cdot 10^{-2}$
- (c) $1 \cdot 10^{-3}$ e $2 \cdot 10^{-5}$
- (d) $1 \cdot 10^{-3}$ e $5 \cdot 10^{-12}$
- (e) $1 \cdot 10^{-3}$ e $5 \cdot 10^{-2}$

13 ITA A 60 °C o produto iônico da água, $[H^+] \cdot [OH^-]$, é igual a $1,0 \cdot 10^{-13}$. Em relação a soluções aquosas nesta temperatura são feitas as seguintes afirmações:

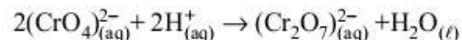
- I. Soluções ácidas são aquelas que têm pH < 6,5.
 - II. Soluções neutras têm pH = 6,5.
 - III. Soluções básicas têm pH > 6,5.
 - IV. pH + pOH tem que ser igual a 13,0.
 - V. Solução com pH = 14 é impossível de ser obtida.
- Quais são corretas?

14 Fuvest O indicador azul de bromotimol fica amarelo em soluções aquosas de concentração hidrogeniônica maior do que $1,0 \cdot 10^{-6}$ mol/L e azul em soluções de concentração hidrogeniônica menor do que $2,5 \cdot 10^{-8}$ mol/L. Considere as três soluções seguintes, cujos valores do pH são dados entre parênteses: suco de tomate (4,8), água da chuva (5,6), água do mar (8,2). Se necessário, use $\log 2,5 = 0,4$.

As cores apresentadas pelas soluções suco de tomate, água da chuva e água do mar são, respectivamente:

- (a) amarelo, amarelo, amarelo.
- (b) amarelo, amarelo, azul.
- (c) amarelo, azul, azul.
- (d) azul, azul, amarelo.
- (e) azul, azul, azul.

15 Fuvest Em solução aquosa, íons cromato (CrO_4^{2-}), de cor amarela, coexistem em equilíbrio com íons dicromato ($Cr_2O_7^{2-}$), de cor alaranjada, segundo a reação:



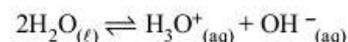
A coloração alaranjada torna-se mais intensa quando se:

- (a) adiciona OH^- .
- (b) diminui o pH.
- (c) aumenta a pressão.
- (d) acrescenta mais água.
- (e) acrescenta um catalisador.

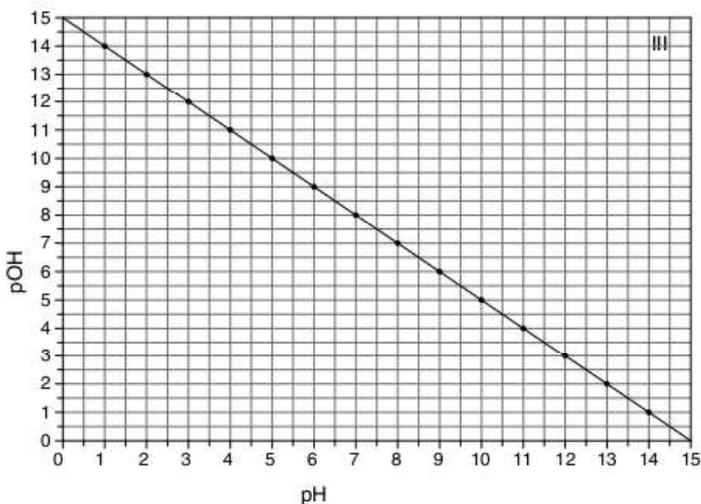
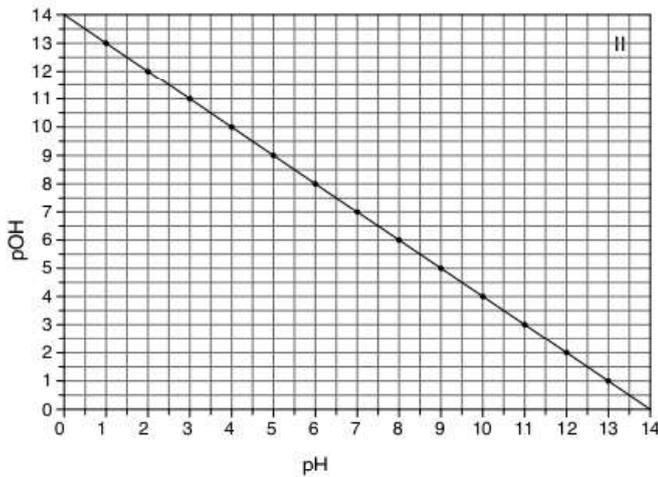
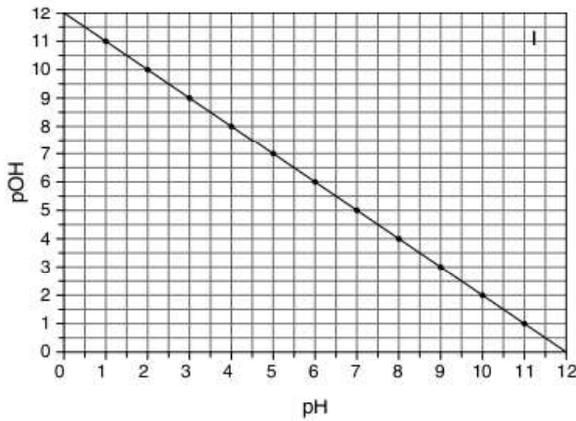
16 Uerj 2012 O ácido etanoico, substância responsável pela acidez do vinagre, é um ácido fraco, com grau de ionização igual a 1%.

Apresente a fórmula estrutural do ácido etanoico e determine o pH de uma amostra de vinagre que possui em sua composição 60 g . L⁻¹ desse ácido.

17 UFC A escala de acidez das soluções aquosas é uma consequência direta da reação de autodissociação da água:



Os gráficos I, II e III correspondem aos valores de pH e pOH para uma amostra de água pura em três temperaturas diferentes, sendo uma delas 25 °C.



- a) Qual é o gráfico que apresenta os dados obtidos em um maior valor de temperatura?
 b) Para o menor valor de temperatura, qual é o pH para uma amostra de água pura?

18 Fuvest Compostos de enxofre (IV) podem ser adicionados ao vinho como conservantes. A depender do pH do meio, irão predominar diferentes espécies químicas de S (IV) em solução aquosa, conforme mostra a tabela:

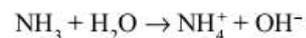
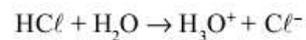
pH	Composto de S (IV)
< 1,5	Dióxido de enxofre hidratado, $\text{SO}_{2(\text{aq})}$
de 1,5 até 6,5	Íon hidrogenossulfito hidratado, $\text{HSO}_{3(\text{aq})}^-$
> 6,5	Íon sulfito hidratado, $\text{SO}_{3(\text{aq})}^{2-}$

- a) Em água, as espécies químicas $\text{SO}_{2(\text{aq})}$ e $\text{HSO}_{3(\text{aq})}^-$ estão em equilíbrio. Escreva a equação química balanceada que representa esse equilíbrio.
 b) Explique por que, em soluções aquosas com pH baixo, predomina o $\text{SO}_{2(\text{aq})}$ e não o $\text{HSO}_{3(\text{aq})}^-$.
 c) Analisou-se uma amostra de vinho a 25 °C, encontrando-se uma concentração de íons OH^- igual a $1,0 \cdot 10^{-10}$ mol/L. Nessas condições, qual deve ser o composto de S (IV) predominante na solução?
 Explique sua resposta.

Dado: Produto iônico da água, a 25 °C: $K_w = 1,0 \cdot 10^{-14}$ (mol/L)².

Conceitos modernos de ácidos e bases

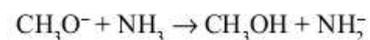
19 FEI Considere os equilíbrios representados pelas equações a seguir quando HCl e NH_3 se dissolvem em água.



Assinale a alternativa correta referente aos pares conjugados ácido/base para cada uma das reações.

- (a) HCl/NH_3 e $\text{H}_3\text{O}^+/\text{OH}^-$ (d) NH_3/OH^- e $\text{NH}_4^+/\text{H}_2\text{O}$
 (b) $\text{H}_2\text{O}/\text{NH}_3$ e $\text{NH}_4^+/\text{OH}^-$ (e) HCl/Cl^- e $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}$
 (c) $\text{HCl}/\text{H}_2\text{O}$ e $\text{H}_3\text{O}^+/\text{Cl}^-$

20 UFRGS Considere a seguinte reação de equilíbrio ácido-base.



Entre as espécies envolvidas nessa reação, atuam como ácido e como base de Brønsted-Lowry, respectivamente:

- (a) CH_3OH e NH_3 (d) CH_3O^- e NH_3
 (b) CH_3OH e NH_2^- (e) NH_3 e CH_3OH
 (c) NH_2^- e CH_3OH

Texto para a questão 21.

Britânicos vão medir aumento de acidez dos oceanos

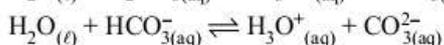
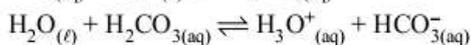
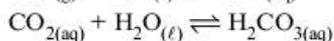
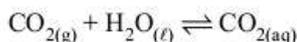
Mares absorvem grande parte do CO_2 concentrado na atmosfera, tornando-se mais ácidos e quentes, segundo cientistas.

A Royal Society, do Reino Unido, começou um estudo para medir os níveis de acidez dos oceanos sob a influência do aumento da concentração de dióxido de carbono. O CO_2 concentrado na atmosfera é responsável pelo efeito estufa.

Na água, elevando a acidez, o gás interfere na vida de corais e seres dotados de concha, assim como diminui a reprodução do plâncton, comprometendo a cadeia alimentar de animais marinhos.

Estado de S.Paulo, 24 ago. 2004.

Ao dissolver-se o CO_2 em água, estabelecem-se os seguintes equilíbrios químicos:



21 Puccamp Nesse conjunto de equações, entre as espécies que funcionam como bases ou bases conjugadas de Brønsted estão:

- (a) $\text{H}_2\text{O}_{(l)}$ e $\text{CO}_{2(g)}$.
- (b) $\text{H}_2\text{O}_{(l)}$ e $\text{HCO}_3^-_{(aq)}$.
- (c) $\text{H}_3\text{O}^+_{(aq)}$ e $\text{HCO}_3^-_{(aq)}$.
- (d) $\text{H}_2\text{CO}_{3(aq)}$ e $\text{H}_3\text{O}^+_{(aq)}$.
- (e) $\text{CO}_{2(aq)}$ e $\text{H}_3\text{O}^+_{(aq)}$.

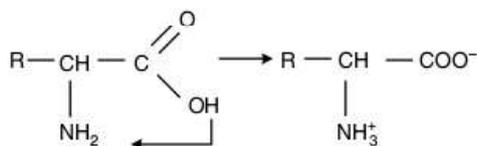
22 ITA Considere os cinco conjuntos de pares de moléculas no estado gasoso:

- I. H_2NNH_2 e CH_3NH_2
- II. N_2 e NH_3
- III. $\text{C}\ell_2$ e $\text{H}_2\text{CC}\ell_2$
- IV. N_2 e CO
- V. $\text{CC}\ell_4$ e CH_4

Qual das opções a seguir contém os conjuntos de pares de moléculas que são, respectivamente: básicas, isoeletrônicas e apolares?

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

23 UFRGS Os aminoácidos formam sais internos devido à presença dos grupos $-\text{NH}_2$ e $-\text{COOH}$ em sua estrutura. Esse fenômeno ocorre pela transferência de um próton do $-\text{COOH}$ para o $-\text{NH}_2$, conforme o esquema a seguir.



Nesse caso, o $-\text{NH}_2$ e o $-\text{COOH}$ comportam-se, respectivamente, como:

- (a) base de Arrhenius e ácido de Arrhenius.
- (b) ácido de Brønsted-Lowry e base de Arrhenius.
- (c) ácido de Brønsted-Lowry e base de Lewis.
- (d) ácido de Lewis e base de Lewis.
- (e) base de Brønsted-Lowry e ácido de Brønsted-Lowry.

24 UFRGS Qual das seguintes espécies não pode ser considerada um ácido de Lewis?

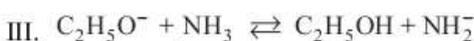
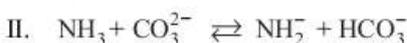
Dados: (Z) H = 1; B = 5; C = 6; N = 7; F = 9; Fe = 26.

- (a) Fe^{3+}
- (b) BF_3
- (c) HCN
- (d) CH_3^+
- (e) CH_4

25 Unirio Identifique os pares conjugados ácido-base nas reações a seguir.

- a) $\text{HSO}_4^-_{(aq)} + \text{NH}_3_{(aq)} \rightarrow \text{SO}_4^{2-}_{(aq)} + \text{NH}_4^+_{(l)}$
- b) $\text{N}_2\text{H}_4_{(aq)} + \text{HSO}_4^-_{(aq)} \rightarrow \text{N}_2\text{H}_5^+_{(aq)} + \text{SO}_4^{2-}_{(aq)}$
- c) $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-_{(aq)} + \text{CH}_3\text{NH}_2_{(aq)} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{OH}_{(aq)} + \text{CH}_3\text{NH}^-_{(aq)}$
- d) $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}_{(aq)} + \text{OH}^-_{(aq)} \rightarrow [\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}]^{2+}_{(aq)} + \text{H}_2\text{O}_{(l)}$

26 Observe as equações:



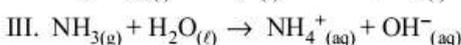
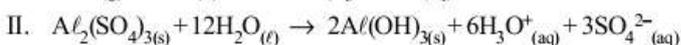
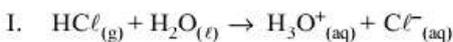
De acordo com Brønsted-Lowry, os compostos destacados são, respectivamente:

- (a) base – ácido – ácido.
- (b) base – base – ácido.
- (c) ácido – ácido – base.
- (d) ácido – base – ácido.
- (e) base – ácido – base.

27 Cesgranrio Dadas as substâncias NaHCO_3 , $\text{H}_3\text{C}-\text{COOH}$, BF_3 , HClO e Cu , é correto afirmar que:

- (a) NaHCO_3 é um sal de solução básica.
- (b) $\text{H}_3\text{C}-\text{COOH}$ é uma base de Arrhenius, pois libera OH^- em água.
- (c) BF_3 é uma base de Brønsted-Lowry, pois o boro tem par eletrônico disponível.
- (d) HClO é uma base cuja nomenclatura é hidróxido de cloro.
- (e) Cu reage com HCl diluído produzindo um sal de solução básica.

28 Uece Considere as equações químicas a seguir, relacionadas aos conceitos de ácidos e bases.



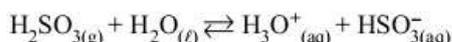
Marque a alternativa falsa.

- (a) Na equação I, o cloreto de hidrogênio pode ser considerado ácido de Arrhenius e de Brønsted-Lowry.
- (b) Dependendo da reação, uma determinada espécie química pode funcionar como ácido ou como base de Brønsted-Lowry.
- (c) Na equação II, o sulfato de alumínio é um ácido de Arrhenius.
- (d) A amônia da equação III é uma base de Brønsted-Lowry.

29 UFRGS Entre as misturas de soluções a seguir, indique aquela cujo resultado é a formação de um par conjugado ácido-base.

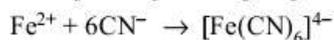
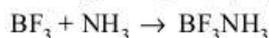
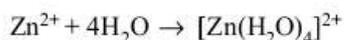
- (a) 100 mL de KOH 1,0 mol/L com 50 mL de H₂SO₄ 1,0 mol/L.
- (b) 50 mL de Ca(OH)₂ 0,0050 mol/L com 50 mL de HNO₃ 0,010 mol/L.
- (c) 10 mL de NaOH 0,50 mol/L com 20 mL de CH₃COOH 0,25 mol/L.
- (d) 25 mL de NH₃ 0,400 mol/L com 25 mL de HCl 0,200 mol/L.
- (e) 150 mL de NaOH 1,0 mol/L com 50 mL de H₃PO₄ 1,0 mol/L.

30 UFPE O dióxido de enxofre é produzido como subproduto da queima de combustíveis fósseis. Pode se combinar com água e formar ácido sulfuroso, um ácido fraco, que se dissocia em:



- H₂SO₃ é um ácido de Brønsted, e HSO₃⁻ sua base conjugada.
- O pH de uma solução aquosa de H₂SO₃ é maior que sete a 25 °C.
- Uma solução aquosa 1 molar de H₂SO₃ contém íons hidrônio em uma concentração 1 molar.
- O íon HSO₃⁻ também pode ser considerado um ácido, pois em meio aquoso o mesmo pode produzir H₃O⁺ e SO₃²⁻.
- O íon SO₃²⁻ deve ser uma base mais fraca que o íon HSO₃⁻.

31 UFSM Considerando o conceito de Lewis para ácidos e bases nas equações químicas:

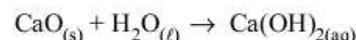


Assinale a alternativa correta.

- (a) Os íons Zn²⁺, CN⁻, Ca²⁺ e a molécula de BF₃ são ácidos.
- (b) Os íons Zn²⁺, Fe²⁺, EDTA²⁻ e a molécula de BF₃ são ácidos.
- (c) Tanto as moléculas H₂O e NH₃ quanto os íons EDTA²⁻ e CN⁻ são bases.
- (d) Tanto as moléculas H₂O e NH₃ quanto os íons Fe²⁺ e Ca²⁺ são bases.
- (e) Tanto as moléculas NH₃ e H₂O quanto os íons Fe²⁺ e Ca²⁺ são ácidos.

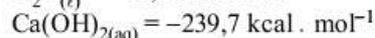
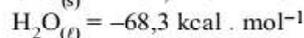
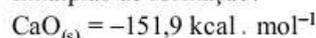
32 UEL Por longo tempo, Constantinopla (atual Istambul) foi assediada pelos muçulmanos antes de cair, em 1453. Uma das

armas utilizadas pelos defensores da cidade era o “fogo grego”, que consistia em uma mistura viscosa injetada no mar e que se inflamava ao contato com a água, queimando violentamente. Ainda hoje, não se conhece a exata composição dessa mistura, mas uma suposição possível é de que continha pó de cal misturado com o petróleo bruto, dois materiais conhecidos na época. A cal reage com a água, segundo a equação:



A reação é exotérmica e o calor despreendido poderia inflamar o petróleo, que, por ter densidade menor que a água, se espalharia na superfície do mar, provocando a queima da frota invasora.

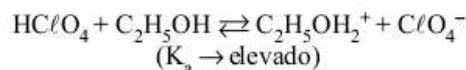
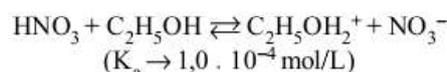
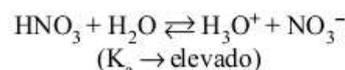
Entalpias de formação:



Sobre a composição proposta para o fogo grego, é incorreto afirmar que:

- (a) o óxido de cálcio é um óxido básico.
- (b) o hidróxido de cálcio é uma base segundo Arrhenius e Brønsted, mas não segundo Lewis.
- (c) na reação do óxido de cálcio com a água, esta funciona como ácido de Brønsted.
- (d) a reação desprende 19,5 kcal por mol de óxido de cálcio.
- (e) o petróleo é uma mistura de compostos orgânicos, principalmente hidrocarbonetos.

33 UFRRJ Tal como a água, o etanol líquido pode ser protonado por espécies ácidas.



A partir da observação dos equilíbrios anteriores, foram feitas as seguintes afirmações:

- I. O NO₃⁻ atua como base mais forte em etanol do que em água.
 - II. HNO₃ é ácido forte tanto em etanol quanto em água.
 - III. O etanol permite diferenciar as capacidades do HNO₃ e do HClO₄ de doarem prótons.
 - IV. Nos equilíbrios dados, o HClO₄ é um ácido fraco.
- Estão corretas as afirmativas:
- (a) I e II.
 - (b) I e III.
 - (c) II e IV.
 - (d) III e IV.
 - (e) II e III.

34 ITA Considere as informações seguintes, todas relativas à temperatura de 25 °C.

- $\text{NH}_4^+_{(\text{aq})} \rightleftharpoons \text{NH}_3_{(\text{aq})} + \text{H}^+_{(\text{aq})}$; $K_C \approx 10^{-10}$
- $\text{HNO}_2_{(\text{aq})} \rightleftharpoons \text{H}^+_{(\text{aq})} + \text{NO}_2^-_{(\text{aq})}$; $K_C \approx 10^{-4}$
- $\text{OH}^-_{(\text{aq})} \rightleftharpoons \text{H}^+_{(\text{aq})} + \text{O}^{2-}_{(\text{aq})}$; $K_C \approx 10^{-36}$

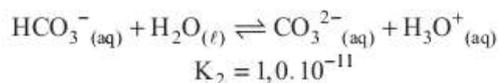
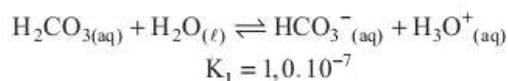
Examinando estas informações, alunos fizeram as seguintes afirmações:

- OH é um ácido muitíssimo fraco.
- O ânion NO_2^- é a base conjugada do HNO_2 .
- HNO_2 é o ácido conjugado da base NO_2^- .
- NH_4^+ é um ácido mais fraco do que HNO_2 .
- Para $\text{NH}_4^+_{(\text{aq})} + \text{NO}_2^-_{(\text{aq})} \rightleftharpoons \text{NH}_3_{(\text{aq})} + \text{NO}_2_{(\text{aq})}$, devemos ter $K_C < 1$.

Dadas as afirmações anteriores, está(ão) correta(s):

- todas.
- apenas I.
- apenas I, II e III.
- apenas I, II, III e IV.
- apenas II e III.

35 UFJF 2012 O ácido carbônico é formado quando se “borbulha” o dióxido de carbono em água. Ele está presente em águas gasificadas e refrigerantes. Em solução aquosa, ele pode sofrer duas dissociações, conforme as equações a seguir.



- Calcule o pH de uma solução de ácido carbônico 0,1 mol . L⁻¹, considerando apenas a primeira dissociação.
- Sabe-se que o íon bicarbonato, ou hidrogenocarbonato, tem um comportamento anfótero, ou seja, pode se comportar tanto como um ácido quanto como uma base. De acordo com a teoria de Brønsted-Lowry, escreva as reações possíveis do íon bicarbonato com a água.

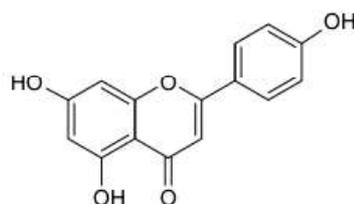
Bicarbonato como base	
Bicarbonato como ácido	

- O dióxido de carbono sólido, gelo seco, é muito utilizado em casas noturnas e *shows* para criar uma névoa branca. Qual é o nome da mudança de estado físico que permite a formação dessa névoa? Qual é a geometria molecular do dióxido de carbono?

- O CO_2 também pode ser produzido pela decomposição do fermento biológico, ou seja, o bicarbonato de sódio. Calcule o volume de CO_2 , em mililitros, gerado pela decomposição de 6,0 g de bicarbonato de sódio, nas condições normais de pressão e temperatura.



36 UFSM 2012 Considere a estrutura molecular da apigenina:



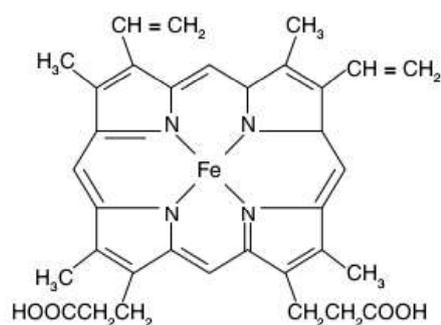
Apigenina

A apigenina é um ácido de _____, pois possui grupos funcionais _____, doadores de _____.

Assinale a alternativa que completa corretamente as lacunas.

- Lewis – hidroxilas – elétrons
- Lewis – fenóis – hidrogênios
- Brønsted-Lowry – fenóis – prótons
- Brønsted-Lowry – hidroxilas – elétrons
- Brønsted-Lowry e Lewis – fenóis – prótons

37 UFSM Os sais minerais constituem parte essencial da nutrição, são chamados oligoelementos e participam, em nível molecular, de vários processos biológicos e fisiológicos. Um exemplo é o ferro (Fe) constituinte da heme, o grupo prostético na hemoglobina:



A respeito desse composto organometálico, é correto afirmar que:

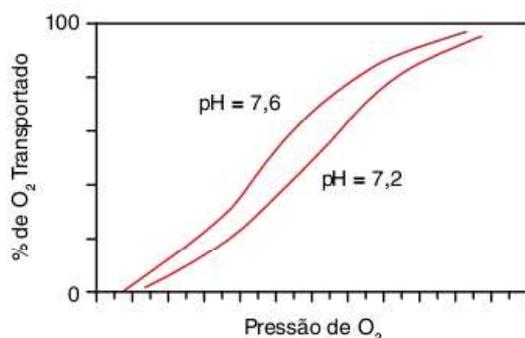
- possui somente carbonos sp^2 .
- possui ligações caracterizando éster.
- o átomo de ferro é catiônico, ou seja, ácido de Lewis.
- possui somente nitrogênios amida.
- o átomo de ferro é catiônico, ou seja, base de Lewis.

Hidrólise de sais

38 Mackenzie Um sal formado por base forte e ácido fraco hidrolisa ao se dissolver em água, produzindo uma solução básica. Esta é uma característica do:

- (a) Na_2S
- (b) NaCl
- (c) $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$
- (d) KNO_3
- (e) NH_4Br

39 Unicamp Alcalose e acidose são dois distúrbios fisiológicos caracterizados por alterações do pH no sangue: a alcalose corresponde a um aumento, enquanto a acidose corresponde a uma diminuição do pH. Essas alterações de pH afetam a eficiência do transporte de oxigênio pelo organismo humano. O gráfico esquemático adiante mostra a porcentagem de oxigênio transportado pela hemoglobina, em dois pH diferentes em função da pressão do O_2 .



- a) Em qual dos dois pH há uma maior eficiência no transporte de oxigênio pelo organismo? Justifique.
- b) Em casos clínicos extremos pode-se administrar solução aquosa de NH_4Cl para controlar o pH do sangue. Em qual destes distúrbios (alcalose ou acidose) pode ser aplicado esse recurso? Explique.

40 Cesgranrio Analise a tabela a seguir com a composição química de uma amostra de água mineral e assinale a opção correta em razão dessas informações.

Substância	Concentração (g/L)
CaSO_4	0,09
$\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$	0,05
$\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$	0,02
NaHCO_3	0,14
NaCl	0,03

- (a) A espécie bicarbonato se hidrolisa elevando o pH da água.
- (b) As espécies sulfato e cloreto se hidrolizam elevando o pH da água.

- (c) Os bicarbonatos de cálcio, de magnésio e de sódio possuem caráter ácido.
- (d) Os íons sódio e cloro não se dissociam na dissolução do cloreto de sódio.
- (e) Todas as substâncias são sais de metais alcalinos em concentrações que diminuem o pH da água.

41 UEL Solução aquosa ácida é obtida quando se dissolve em água o sal:

- (a) NaHCO_3
- (b) Na_2SO_4
- (c) K_2CO_3
- (d) LiCl
- (e) NH_4Cl

42 Uerj O excesso de acidez na saliva pode causar o aparecimento de aftas, pequenas ulcerações que aparecem na língua e na parte interna da boca. O saber popular recomenda, como tratamento, fazer gargarejos com solução aquosa de bicarbonato de sódio. O motivo para a eliminação das aftas está no fato de que o ânion bicarbonato (HCO_3^-) neutraliza a acidez bucal.

Considerando o exposto, indique:

- a) a fórmula estrutural plana do ânion bicarbonato e a equação química que representa a sua hidrólise.
- b) as fórmulas químicas e os respectivos nomes do óxido e do hidróxido que, ao reagirem em meio aquoso, podem produzir o bicarbonato de sódio.

43 UFSM Considere os sais:

- I. NaCN
- II. NaCl
- III. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$
- IV. KNO_3
- V. Na_2S

Com relação ao pH das soluções aquosas desses sais, assinale a alternativa que apresenta aqueles que estão enquadrados, corretamente, em todas as situações previstas.

- (a) $\text{pH} > 7,0$ – I, V; $\text{pH} = 7,0$ – II, IV; $\text{pH} < 7,0$ – III
- (b) $\text{pH} > 7,0$ – III, IV; $\text{pH} = 7,0$ – I, II; $\text{pH} < 7,0$ – V
- (c) $\text{pH} > 7,0$ – IV; $\text{pH} = 7,0$ – I, II, V; $\text{pH} < 7,0$ – III
- (d) $\text{pH} > 7,0$ – I, II, V; $\text{pH} = 7,0$ – IV; $\text{pH} < 7,0$ – III
- (e) $\text{pH} > 7,0$ – III; $\text{pH} = 7,0$ – II, IV; $\text{pH} < 7,0$ – I, V

44 Quando volumes iguais de soluções de mesma concentração, em mol/L, de um certo ácido e de uma certa base são misturados, a solução resultante apresenta pH igual a 12.

Nesse caso, o ácido e a base que podem exibir o comportamento descrito são, respectivamente:

- (a) ácido forte e base forte.
- (b) ácido forte e base fraca.
- (c) ácido fraco e base forte.
- (d) ácido fraco e base fraca.

45 Puccamp Solos contendo altos teores de ferro e alumínio sob forma de íons são, em geral:

- (a) ácidos, devido ao fato de eles sofrerem oxidação.
- (b) ácidos, devido ao fato de eles sofrerem hidrólise.
- (c) ácidos, devido ao fato de eles sofrerem redução.
- (d) básicos, devido ao fato de eles sofrerem oxidação.
- (e) básicos, devido ao fato de eles sofrerem hidrólise.

46 UEPG Sobre o composto hidrogenocarbonato de sódio (NaHCO_3), mais conhecido como bicarbonato de sódio, assinale o que for correto.

- 01 É um sal proveniente da reação entre um ácido fraco e uma base forte, e, quando em solução aquosa, apresenta caráter básico.
- 02 Pertence à função óxido e tem caráter básico.
- 04 Possui um hidrogênio ionizável e, embora seja um sal, tem caráter ácido.
- 08 É um ácido fraco.
- 16 É um hidrogenossal.

Soma =

47 Unacerp Hidrólise é uma reação entre um ânion (A^-) ou um cátion (C^+) e água, com fornecimento de íons OH^- ou H^+ para a solução. Assim, a hidrólise do NH_4CN pode ser representada pelas reações:

1. $\text{CN}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCN} + \text{OH}^-$
2. $(\text{NH}_4)^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4\text{OH} + \text{H}^+$

cujos valores das constantes de hidrólise são:

$$K_{\text{CN}^-} = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{4 \cdot 10^{-10}} = 2,5 \cdot 10^{-5}$$

$$K_{(\text{NH}_4)^+} = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{1,8 \cdot 10^{-5}} = 5,6 \cdot 10^{-10}$$

Portanto, a solução resultante da hidrólise do cianeto de amônia deverá ser:

- (a) fortemente ácida.
- (b) fortemente básica.
- (c) neutra.
- (d) fracamente ácida.
- (e) fracamente básica.

48 UEL Considere a tabela de constantes de ionização K_a representada a seguir e responda.

Ácidos	K_a (25 °C)
Fluorídrico, HF	$6,5 \cdot 10^{-4}$
Nitroso, HNO_2	$4,5 \cdot 10^{-4}$
Benzoico, $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{COOH}$	$6,5 \cdot 10^{-5}$
Acético, $\text{CH}_3 - \text{COOH}$	$1,8 \cdot 10^{-5}$
Propiônico, $\text{C}_2\text{H}_5 - \text{COOH}$	$1,4 \cdot 10^{-5}$
Hipocloroso, HOCl	$3,1 \cdot 10^{-8}$
Cianídrico, HCN	$4,9 \cdot 10^{-10}$

Dados os sais de sódio:

- I. nitrito
- II. hipoclorito
- III. benzoato
- IV. acetato
- V. fluoreto

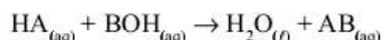
Qual apresenta maior constante de hidrólise, K_h ?

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

49 Unicamp 2012 Uma solução de luminol e água oxigenada, em meio básico, sofre uma transformação química que pode ser utilizada para algumas finalidades. Se essa transformação ocorre lentamente, nada se observa visualmente; no entanto, na presença de pequenas quantidades de íons de crômio, ou de zinco, ou de ferro, ou mesmo substâncias como hipoclorito de sódio e iodeto de potássio, ocorre uma emissão de luz azul, que pode ser observada em ambientes com pouca iluminação.

- a) De acordo com as informações dadas, pode-se afirmar que essa solução é útil na identificação de uma das possíveis fontes de contaminação e infecção hospitalar. Que fonte seria essa? Explique por que essa fonte poderia ser identificada com esse teste.
- b) Na preparação da solução de luminol, geralmente se usa NaOH para tornar o meio básico. Não havendo disponibilidade de NaOH, pode-se usar apenas uma das seguintes substâncias: CH_3OH , Na_2CO_3 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ou FeCl_3 . Escolha a substância correta e justifique, do ponto de vista químico, apenas a sua escolha.

50 UEL Considere as seguintes informações:



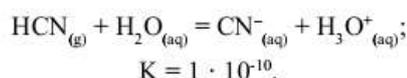
HA = ácido cuja constante de ionização em água = $6 \cdot 10^{-10}$

BOH = base cuja constante de ionização em água = $2 \cdot 10^{-5}$

Sendo assim, é de se prever que uma solução aquosa do sal AB deva ser:

- (a) fortemente ácida.
- (b) fortemente básica.
- (c) neutra.
- (d) fracamente ácida.
- (e) fracamente básica.

51 UFC O íon cianeto (CN^-), quando na forma de ácido cianídrico (HCN), é um agente tóxico, não somente originado dos sais iônicos utilizados em processos industriais, mas também naturalmente da hidrólise da “amigdalina”, substância presente em sementes de maçã, ameixa e pêssego. A partir dessa informação, considere o equilíbrio químico descrito a seguir:



Assinale a alternativa correta.

- (a) A elevada acidez do HCN é destacada pelo valor de $pK=10$. Em soluções com valores de pH acima de 10, há o favorecimento da formação do HCN.
- (b) O HCN é considerado um ácido forte, e o valor de K justifica as mais elevadas concentrações de íons CN^- e H_3O^+ comparativamente ao HCN, no equilíbrio.
- (c) O íon cianeto é uma base relativamente forte, razão pela qual reage prontamente com ácidos fracos ou fortes para formar o cianeto de hidrogênio.
- (d) O HCN é considerado um ácido fraco, que, em soluções com valores de pH muito abaixo de 10, ocorre majoritariamente na forma dissociada.
- (e) A baixa acidez relativa do HCN é ressaltada pelo modelo de Lewis, em que o íon CN^- atua como um bom receptor de pares de elétrons sigma.

52 Determine o pH de uma solução 1 mol/L de cloreto de amônio e classifique-o como ácido, básico ou neutro.

Dados: $K_b(NH_3) = 1,8 \cdot 10^{-5}$

$K_w = 1 \cdot 10^{-14}$; $\log 2,4 \cong 0,37$.

53 Determine o pH de uma solução 2 mol/L de acetato de sódio e classifique-o como ácido, básico ou neutro.

Dados: $K_a(H_3C-COOH) \cong 1,8 \cdot 10^{-5}$

$K_w = 1 \cdot 10^{-14}$; $\log 3,33 \cong 0,52$

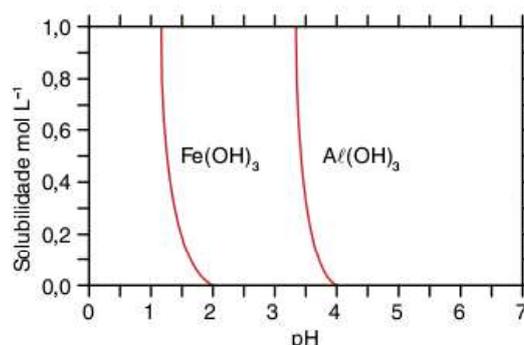
54 ITA Assinale a opção que apresenta um sal que, quando dissolvido em água, produz uma solução aquosa ácida.

- (a) Na_2CO_3
- (b) CH_3COONa
- (c) CH_3NH_3Cl
- (d) $Mg(ClO_4)_2$
- (e) NaF

55 ITA Sabendo que a constante de dissociação do hidróxido de amônio e a do ácido cianídrico em água são, respectivamente, $K_b = 1,76 \cdot 10^{-5}$ ($pK_b = 4,75$) e $K_a = 6,20 \cdot 10^{-10}$ ($pK_a = 9,21$), determine a constante de hidrólise e o valor do pH de uma solução aquosa 0,1 mol \cdot L $^{-1}$ de cianeto de amônio.

Produto de solubilidade

56 Unicamp A solubilidade de algumas substâncias pode ser alterada com o pH do meio. Um exemplo pode ser observado no gráfico a seguir, que representa a variação da solubilidade dos sólidos $Fe(OH)_3$ e $Al(OH)_3$ em função do pH. Assim, em pH = 2,5 tem-se $Fe(OH)_3$ e em pH = 1,0, este hidróxido solubiliza-se.



- a) Considere uma solução de $Al^{3+}_{(aq)}$, de concentração 0,2 mol/L. A partir de que pH começará a haver precipitação do $Al(OH)_3$?
- b) Sugira um valor ou um intervalo de pH adequado para precipitar apenas uma das duas substâncias e diga qual será a substância a ser precipitada.
- c) Adicionando-se 0,2 mol de cada um desses dois hidróxidos em 1,0 litro de água pura, será observada a solubilização dos mesmos? Justifique a sua resposta.

57 ITA Um recipiente contém 0,50 L de uma solução aquosa com as espécies químicas $Pb^{2+}_{(aq)}$, $SCN^{-}_{(aq)}$ e $Pb(SCN)_{2(c)}$. Estando o sistema em equilíbrio químico e a temperatura sendo constante, as concentrações das espécies químicas $Pb^{2+}_{(aq)}$, $SCN^{-}_{(aq)}$ e a quantidade de $Pb(SCN)_{2(c)}$ não variam com o tempo.

Qual das opções a seguir só contém informação(ões) correta(s) a respeito desse sistema?

- (a) A adição de 0,30 g de $Pb(NO_3)_{2(c)}$ diminuirá a concentração de $Pb^{2+}_{(aq)}$ no recipiente.
- (b) A adição de 0,30 g de $Pb(NO_3)_{2(c)}$ aumentará a concentração de $SCN^{-}_{(aq)}$ no recipiente.
- (c) A adição de 0,60 g de $Pb(SCN)_{2(c)}$ manterá constantes as concentrações de $Pb^{2+}_{(aq)}$ e $SCN^{-}_{(aq)}$, e aumentará a quantidade de $Pb(SCN)_{2(c)}$.
- (d) A adição de 0,60 g de $Pb(SCN)_{2(c)}$ aumentará as respectivas concentrações de $Pb^{2+}_{(aq)}$ e $SCN^{-}_{(aq)}$, sem aumentar a quantidade de $Pb(SCN)_{2(c)}$.
- (e) A adição de 0,60 g de $Pb(SCN)_{2(c)}$ aumentará a concentração de $Pb^{2+}_{(aq)}$ e a quantidade de $Pb(SCN)_{2(c)}$ no recipiente.

58 Fuvest Preparam-se duas soluções saturadas, uma de oxalato de prata ($\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$) e outra de tiocianato de prata (AgSCN). Esses dois sais têm, aproximadamente, o mesmo produto de solubilidade (da ordem de 10^{-12}). Na primeira, a concentração de íons prata é $[\text{Ag}^+]_1$ e, na segunda, $[\text{Ag}^+]_2$; as concentrações de oxalato e tiocianato são, respectivamente, $[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]$ e $[\text{SCN}^-]$.

Nesse caso, é correto afirmar que:

- (a) $[\text{Ag}^+]_1 = [\text{Ag}^+]_2$ e $[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] < [\text{SCN}^-]$
- (b) $[\text{Ag}^+]_1 > [\text{Ag}^+]_2$ e $[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] > [\text{SCN}^-]$
- (c) $[\text{Ag}^+]_1 > [\text{Ag}^+]_2$ e $[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = [\text{SCN}^-]$
- (d) $[\text{Ag}^+]_1 < [\text{Ag}^+]_2$ e $[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] < [\text{SCN}^-]$
- (e) $[\text{Ag}^+]_1 = [\text{Ag}^+]_2$ e $[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] > [\text{SCN}^-]$

59 Vunesp Apesar dos efeitos tóxicos do íon Ba^{2+} , sais de bário são ingeridos por pacientes para servirem como material de contraste em radiografias de estômago. A dose letal para seres humanos é de 25 mg de íons Ba^{2+} por quilograma de massa corporal.

Supondo que todos os íons Ba^{2+} , solubilizados em uma solução aquosa saturada do sal pouco solúvel BaSO_4 , sejam absorvidos pelo paciente, pergunta-se:

- a) um paciente de 60 kg corre risco de vida se ingerir 200 mL da referida solução saturada? Justifique a resposta, mostrando os cálculos efetuados.
- b) que volume da referida solução corresponderia à dose letal para um paciente de 40 kg?

Dados: Massa molar do bário = 137 g/mol.

Constante do produto de solubilidade do BaSO_4 , $K_{ps} = 1 \cdot 10^{-10}$

60 Em geologia, dizemos que cristais formam-se por *eflorescência* quando a água que os contém evapora, dando origem à cristalização deles. Nos Estados Unidos, por exemplo, na fronteira dos estados de Nevada e da Califórnia, há o vale da morte, onde encontramos mais de centenas de minerais cristalinos, muitos formados pelo processo de eflorescência. Entre eles está a anidrita, um mineral formado por sulfato de cálcio anidro.



REPRODUÇÃO

Considerando que o K_{ps} do sulfato de cálcio anidro é igual a $4,8 \cdot 10^{-5}$ e que um determinado lago possui $2 \cdot 10^{-4}$ mol/L de sulfato e $6 \cdot 10^{-4}$ mol/L de cálcio, qual é a porcentagem de água que deve evaporar para iniciar-se a precipitação do mineral?

61 Puccamp Em presença de íons em solução e de sólido pouco solúvel formado por esses íons, o produto de solubilidade expressa o equilíbrio entre os íons e o sólido. A uma dada temperatura, tal solução encontra-se saturada em relação às espécies que formam o sólido.

Para a substância $\text{M}(\text{OH})_2$ de K_{ps} igual a $1,4 \cdot 10^{-14}$ em que M representa um metal, assegura-se que:

- (a) a mudança de acidez não afeta a solubilidade de $\text{M}(\text{OH})_2$, pois o sistema se encontra em equilíbrio.
- (b) a adição de HCl 0,10 M faz aumentar a solubilidade do composto $\text{M}(\text{OH})_2$.
- (c) a adição de NaOH 0,10 M faz com que a posição de equilíbrio se desloque para a direita.
- (d) a adição de H^+ diminui a solubilidade de $\text{M}(\text{OH})_2$.
- (e) a adição de M^{2+} aumenta a solubilidade de $\text{M}(\text{OH})_2$.

62 Determinado manancial de água possui concentração de chumbo II (Pb^{2+}) igual a 1.000 ppb (partes por bilhão). Para reduzir a quantidade desse metal pesado, que é tóxico e biomagnifica na cadeia trófica, uma estação de tratamento de água (ETA) adiciona fosfato (PO_4^{3-}) à água. Estime qual é o número mínimo de mols de fosfato por litro de solução que devemos adicionar para que a concentração de Pb^{2+} caia abaixo de 20 ppb.

Dado: K_{ps} do $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2 = 3,0 \cdot 10^{-44}$.

Para simplificação, considere a densidade da água

$1 \text{ g/cm}^3 = 1 \text{ kg/L} = 1 \text{ t/m}^3$ e a massa molar do chumbo igual a 200 g/mol.

63 Unicamp Nos Jogos Olímpicos de Beijing, houve uma preocupação em se evitar a ocorrência de chuvas durante a cerimônia de abertura. Utilizou-se o iodeto de prata no bombardeamento de nuvens nas vizinhanças da cidade para provocar chuva nesses locais e, assim, evitá-la no Estádio Olímpico. O iodeto de prata tem uma estrutura cristalina similar à do gelo, o que induz a formação de gelo e chuva sob condições específicas.

- a) Sobre a estratégia utilizada em Beijing, veiculou-se na imprensa que “o método não altera a composição da água da chuva”. Responda se essa afirmação é correta ou não e justifique.
- b) Escreva a expressão da constante do produto de solubilidade do iodeto de prata e calcule sua concentração em mol $\cdot \text{L}^{-1}$ em uma solução aquosa saturada, a 25°C .

Dado: a constante do produto de solubilidade do iodeto de prata é $8,3 \cdot 10^{17}$ a 25°C .

64 ITA Assinale a opção correta que corresponde à variação da concentração de íons Ag^+ provocada pela adição, a 25°C , de um litro de uma solução $0,02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ em NaBr a um litro de uma solução aquosa saturada em AgBr .

Dado: $K_{\text{ps}(\text{AgBr})}(298\text{K}) = 5,3 \cdot 10^{-13}$.

- (a) $3 \cdot 10^{-14}$
- (b) $5 \cdot 10^{-11}$
- (c) $7 \cdot 10^{-7}$
- (d) $1 \cdot 10^{-4}$
- (e) $1 \cdot 10^{-2}$

65 ITA Sabe-se que o processo de dissolução do $\text{PbI}_{2(\text{s})}$ em água é endotérmico. Sobre o filtrado de uma solução aquosa de PbI_2 que estava originalmente em contato com seu corpo fundo ($\text{PbI}_{2(\text{s})}$), na temperatura de 25°C , são feitas as afirmações:

- I. O filtrado é uma solução aquosa de PbI_2 onde concentração do íon $\text{Pb}^{2+}_{(\text{aq})}$ é igual à do íon $\text{I}^{-}_{(\text{aq})}$.
- II. Espera-se que ocorra precipitação de PbI_2 onde se a temperatura do filtrado diminui para um valor menor do que 25°C .
- III. Se ao filtrado for adicionado um excesso de $\text{PbI}_{2(\text{s})}$, aumentará tanto a concentração dos íons $\text{I}^{-}_{(\text{aq})}$ como dos íons $\text{Pb}^{2+}_{(\text{aq})}$.
- IV. Se ao filtrado for adicionada uma solução saturada a 25°C de iodeto de potássio, a concentração de íons $\text{I}^{-}_{(\text{aq})}$ aumentará, enquanto a concentração de íons $\text{Pb}^{2+}_{(\text{aq})}$ diminuirá.

Estão corretas:

- (a) todas.
- (b) apenas I e III.
- (c) apenas I e IV.
- (d) apenas II e III.
- (e) apenas I e IV.

66 ITA A 25°C o produto de solubilidade do $\text{CaSO}_{4(\text{s})}$ em água é $2,4 \cdot 10^{-5}$ (a concentração de $\text{Ca}^{2+}_{(\text{aq})}$ na solução saturada é $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$). Em um copo contendo 10 mL de uma solução aquosa $3,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$ de cloreto de cálcio a 25°C foram adicionados, gota a gota, 10 mL de uma solução aquosa $3,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$ de sulfato de cálcio a 25°C . Em relação às espécies químicas existentes, ou que podem passar a existir, no copo – à medida que a adição avança – é correto afirmar que:

- (a) a quantidade (mol) dos íons $\text{Ca}^{2+}_{(\text{aq})}$ diminuirá.
- (b) a concentração, em mol/L , dos íons $\text{SO}_4^{2-}_{(\text{aq})}$ diminuirá.
- (c) a concentração, em mol/L , dos íons $\text{Ca}^{2+}_{(\text{aq})}$ permanecerá constante.
- (d) a quantidade (mol) dos íons $\text{SO}_4^{2-}_{(\text{aq})}$ diminuirá.
- (e) poderá precipitar a fase sólida $\text{CaSO}_{4(\text{s})}$.

67 UFG A água do mar possui alta concentração de sais. Quando evaporada gradualmente, os sais presentes precipitam na seguinte ordem: carbonato de cálcio ($0,12 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$); sulfato de cálcio hidratado ($1,75 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$); cloreto de sódio ($29,7 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$); sulfato de magnésio ($2,48 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$); cloreto de magnésio ($3,32 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$); e brometo de sódio ($0,55 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$).

Nessas condições, o valor do produto de solubilidade:

- (a) do MgSO_4 é $2,48 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$.
- (b) do NaBr é maior do que o do $\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.
- (c) dos sais diminui, de acordo com a ordem apresentada.
- (d) dos sais diminui, com a evaporação gradual.
- (e) dos sais é igual, no momento da precipitação.

68 UFRRJ A busca para se obter um maior tempo de vida exige diversos cuidados. Entre eles, está o de realizar visitas periódicas a médicos, com o objetivo de diagnosticar doenças precocemente. Entretanto, em 2003, diversas pessoas morreram intoxicadas quando uma indústria fabricante de produtos farmacêuticos vendeu sulfato de bário (BaSO_4) contaminado com carbonato de bário (BaCO_3), para uso como contraste radiográfico.

- a) Uma das formas de sintetizar o sulfato de bário é através da reação entre carbonato de bário e sulfato de cálcio (CaSO_4) em meio aquoso. Escreva essa equação balanceada.
- b) Sabendo que a solubilidade molar do carbonato de bário, em determinada temperatura, vale $5,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$, determine a constante do produto de solubilidade (K_{ps}) desse composto nessa temperatura.

69 UFPR Os sais de bário, especialmente o sulfato de bário, quando aplicados por via oral e devido à sua baixa solubilidade ($K_{\text{ps}} = 1 \cdot 10^{-10}$), aumentam o contraste para os raios X, no diagnóstico médico do sistema digestivo. Considerando-se que foram reagidos $7 \cdot 10^{-5} \text{ mols}$ de BaCl_2 com quantidade equivalente de Na_2SO_4 , em água destilada suficiente para completar 1.000 mL , calcule a massa de BaSO_4 produzida, se o precipitado for filtrado e secado.

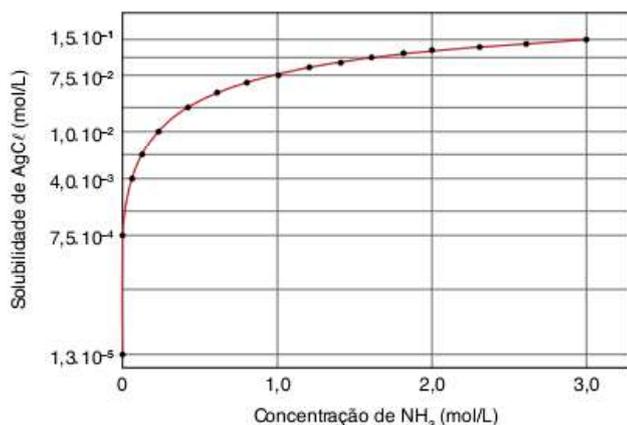
Massas atômicas: $\text{Ba} = 137$; $\text{S} = 32$; $\text{Na} = 23$; $\text{O} = 16$; $\text{Cl} = 35,5$.

- (a) $16,3 \text{ mg}$
- (b) 163 mg
- (c) 14 mg
- (d) $2,33 \text{ mg}$
- (e) $23,3 \text{ mg}$

70 Considere 2 L de uma solução de brometo de potássio, $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$. Determine o número mínimo de gotas de solução de nitrato de mercúrio II, $1,0 \cdot 10^{-10} \text{ mol/L}$, necessário para iniciar a precipitação de HgBr_2 . Desconsidere o incremento do volume provocado pela adição das gotas. Considere o volume da gota $0,05 \text{ mL}$.

Dado: $\text{PS}_{\text{HgBr}_2} = 1,25 \cdot 10^{-19}$.

71 IME O gráfico a seguir representa a solubilidade do AgCl em solução de amônia. A uma solução 3 M de amônia, adiciona-se cloreto de prata em excesso, formando o complexo $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$. Desprezando a formação de hidróxido de prata e considerando que todo o experimento é realizado a 25°C , mesma temperatura na qual os dados do gráfico foram obtidos, calcule a concentração de Ag^+ em solução.



72 ITA A 25 °C, o produto de solubilidade, em água, do PbSO_4 é igual a $2,0 \cdot 10^{-8}$ e do PbCrO_4 é igual a $3,2 \cdot 10^{-14}$. Um copo de um litro contém 100 mL de uma solução aquosa 0,10 molar de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ nesta temperatura. A esta solução junta-se, gota a gota, sob constante agitação, uma solução que contém 0,020 mol/L de sulfato e 0,030 mol/L de cromato, o único cátion sendo de sódio. Continuando essa adição, o que pode precipitar primeiro: PbSO_4 ou PbCrO_4 ? Ou irá aparecer uma mistura destes dois sólidos? Neste último caso, qual a proporção de cada um dos sais precipitados?

73 ITA Utilizando os dados fornecidos na tabela a seguir, é correto afirmar que o produto de solubilidade do sulfato de sódio em água, a 15 °C, é igual a:

Substância	Solubilidade (g soluto/100 g H ₂ O)
ZnS	0,00069
ZnSO ₄ · 7H ₂ O	96
ZnSO ₃ · 2H ₂ O	0,16
Na ₂ S · 9H ₂ O	46
Na ₂ SO ₄ · 7H ₂ O	44
Na ₂ SO ₃ · 2H ₂ O	32

- (a) $8 \cdot 10^{-3}$
 (b) $1,6 \cdot 10^{-2}$
 (c) $3,2 \cdot 10^{-2}$
 (d) 8
 (e) 32

74 ITA Esta tabela apresenta a solubilidade de algumas substâncias em água, a 15 °C.

Substância	Solubilidade (g soluto/100 g H ₂ O)
ZnS	0,00069
ZnSO ₄ · 7H ₂ O	96
ZnSO ₃ · 2H ₂ O	0,16
Na ₂ S · 9H ₂ O	46
Na ₂ SO ₄ · 7H ₂ O	44
Na ₂ SO ₃ · 2H ₂ O	32

Quando 50 mL de uma solução aquosa 0,10 mol L⁻¹ em sulfato de zinco são misturados a 50 mL de uma solução aquosa 0,010 mol L⁻¹ em sulfeto de sódio, à temperatura de 15 °C, espera-se observar:

- (a) a formação de uma solução não saturada constituída pela mistura das duas substâncias.
 (b) a precipitação de um sólido constituído por sulfeto de zinco.
 (c) a precipitação de um sólido constituído por sulfeto de zinco.
 (d) a precipitação de um sólido constituído por sulfato de zinco.
 (e) a precipitação de um sólido constituído por sulfeto de sódio.

Solução-tampão

75 UFG 2012 Soluções-tampão são utilizadas para evitar uma variação brusca de pH e são constituídas por um ácido fraco (ou uma base fraca) e o sal do seu par conjugado. Para produzir uma solução-tampão, deve-se misturar:

- (a) CH_3COOH e H_2SO_4 .
 (b) NH_4OH e KOH .
 (c) CH_3COOH e CH_3COONa .
 (d) KOH e NaCl .
 (e) HCl e KOH .

76 Uece Por causa de soluções-tampões, também chamadas de tamponantes, vacas dão mais leite e nós respiramos melhor. O tamponante representa uma categoria de compostos químicos. Um deles aparece no nosso corpo. É uma mistura derivada de gás carbônico e bicarbonato, que facilita o fluxo de oxigênio no organismo. Assinale a alternativa em que o par de substâncias produz esta solução-tampão.

- (a) NaHCO_3 ; Na_2CO_3
 (b) H_2CO_3 ; Na_2CO_3
 (c) H_2CO_3 ; NaHCO_3
 (d) H_2CO_3 ; NaOH

77 Udesc Dosagens das atividades de enzimas séricas são corriqueiras em um laboratório bioquímico e fornecem informações importantes sobre o estado de saúde dos animais. As enzimas séricas devem trabalhar em ambiente tamponado.

- Defina o que é uma solução-tampão. Dê um exemplo de solução-tampão.
- Calcule o pH de uma solução cuja concentração hidrogeniônica é de $4,16 \cdot 10^{-10}$ íons $-g/L$. ($\log 4,16 = 0,61$).

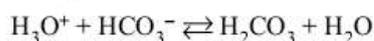
78 UFU Para uma solução estoque preparada por meio da diluição de 0,10 mol de um ácido fraco HA em um litro de água, a experiência mostrou que o ácido está 1% dissociado, a 25 °C. Uma porção de 100,0 mL dessa solução estoque foi transferida para um béquer e, a seguir, foi adicionada certa quantidade de cristais do sal solúvel em água, NaA. Sabendo-se que Na é átomo de sódio e que A é a representação genérica do ânion de um ácido fraco, faça o que se pede.

- Escreva a constante de dissociação do ácido HA.
- Comparando a solução estoque com a solução após a adição do sal, a concentração dos íons H_3O^+ aumentou, diminuiu ou permaneceu constante? Justifique sua resposta.
- No béquer, após a adição dos cristais de NaA, foi formada uma solução-tampão. Dê uma definição para essa solução-tampão e as equações principais dos equilíbrios químicos existentes no béquer.

79 UFG Um fator importante a ser controlado em uma piscina é o pH da água. Para evitar mudanças bruscas nesse valor, utiliza-se um sistema “tampão”. Qual o par adequado para a preparação de uma solução-tampão?

- Al_2Cl_6 e $NaHCO_3$
- Al_2Cl_6 e $Al(OH)_3$
- Al_2SO_4 e Al_2Cl_6
- Na_2CO_3 e $Al_2(CO_3)_3$
- Na_2CO_3 e $NaHCO_3$

80 UEL Nos seres humanos, o pH do plasma sanguíneo está entre 7,35 e 7,45, assegurado pelo tamponamento característico associado à presença das espécies bicarbonato/ácido carbônico, de acordo com a reação:



Após atividade física intensa, a contração muscular libera no organismo altas concentrações de ácido láctico. Havendo adição de ácido láctico ao equilíbrio químico descrito, é correto afirmar que:

- a concentração dos produtos permanece inalterada.
- a concentração dos reagentes permanece inalterada.
- o equilíbrio desloca-se para uma maior concentração de reagentes.
- o equilíbrio desloca-se nos dois sentidos, aumentando a concentração de todas as espécies presentes nos reagentes e produtos.
- o equilíbrio desloca-se no sentido de formação dos produtos.

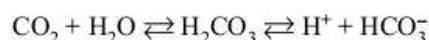
81 ITA Considere as soluções aquosas obtidas pela dissolução das seguintes quantidades de solutos em um 1 L de água.

- 1 mol de acetato de sódio e 1 mol de ácido acético.
- 2 mols de amônia e 1 mol de ácido clorídrico.
- 2 mols de ácido acético e 1 mol de hidróxido de sódio.
- 1 mol de hidróxido de sódio e 1 mol de ácido clorídrico.
- 1 mol de hidróxido de amônio e 1 mol de ácido acético.

Das soluções obtidas, apresentam efeito tamponante apenas:

- I e V.
- I, II e III.
- I, II, III e V.
- III, IV e V.
- IV e V.

82 Unifesp O pH do plasma sanguíneo, em condições normais, varia de 7,35 a 7,45 e é mantido nesta faixa principalmente devido à ação tamponante do sistema H_2CO_3/HCO_3^- , cujo equilíbrio pode ser representado por:



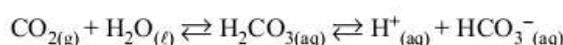
Em determinadas circunstâncias, o pH do plasma pode sair dessa faixa. Nas circunstâncias:

- histeria, ansiedade ou choro prolongado, que provocam respiração rápida e profunda (hiperventilação);
- confinamento de um indivíduo em um espaço pequeno e fechado;
- administração endovenosa de uma solução de bicarbonato de sódio.

A situação que melhor representa o que ocorre com o pH do plasma, em relação à faixa normal, é:

	I	II	III
(a)	diminui	diminui	diminui
(b)	diminui	aumenta	aumenta
(c)	diminui	aumenta	diminui
(d)	aumenta	diminui	aumenta
(e)	aumenta	aumenta	diminui

83 UFSCar O pH do sangue humano de um indivíduo saudável situa-se na faixa de 7,35 a 7,45. Para manter essa faixa de pH, o organismo utiliza vários tampões, sendo que o principal tampão do plasma sanguíneo consiste de ácido carbônico e íon bicarbonato. A concentração de íons bicarbonato é aproximadamente vinte vezes maior que a concentração de ácido carbônico, com a maior parte do ácido na forma de CO_2 dissolvido. O equilíbrio químico desse tampão pode ser representado pela equação:



Analise as afirmações seguintes.

- I. Quando uma pequena quantidade de base entra em contato com uma solução-tampão, os íons hidróxido reagem com o ácido do tampão, não alterando praticamente o pH dessa solução.
- II. Quando a concentração de íons bicarbonato no sangue aumenta, o pH também aumenta.
- III. Quando a concentração de CO_2 no sangue aumenta, o pH diminui.

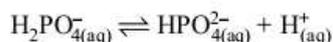
São corretas as afirmações:

- (a) I, apenas.
- (b) II, apenas.
- (c) III, apenas.
- (d) I e II, apenas.
- (e) I, II e III.

84 Unirio Indique a opção onde são apresentadas as substâncias que podem compor uma solução-tampão ácida.

- (a) HNO_3 e NaNO_3
- (b) HI e KI
- (c) HCOOH e $\text{HCOO}^- \text{Na}^+$
- (d) NH_4OH e NH_4NO_2
- (e) H_3PO_4 e $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$

85 UEG 2011 A presença de tampão é fundamental para manter a estabilidade de ecossistemas menores, como lagos, por exemplo. Íons fosfato, originários da decomposição da matéria orgânica, formam um tampão, sendo um dos equilíbrios expressos pela seguinte equação:



Se no equilíbrio foram medidas as concentrações molares $[\text{H}_2\text{PO}_4^-] = 2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $[\text{HPO}_4^{2-}] = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ e $[\text{H}^+] = 0,2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, o valor da constante de equilíbrio é:

- (a) 2.
- (b) 0,2
- (c) 0,1
- (d) 0,01

86 PUC-Rio 2012 O tampão acetato pode ser preparado pela mistura, em solução, de acetato de sódio anidro (CH_3COONa) e ácido acético (CH_3COOH). O pH desse tampão pode variar de 4,0 a 5,4, de acordo com a proporção dessa mistura. Sobre o tampão acetato, é errado afirmar que:

- (a) o pH do tampão acetato depende da proporção entre o ácido acético e seu sal.
- (b) o pH da solução-tampão nunca se altera após a adição de ácido forte.
- (c) o tampão acetato é característico da faixa ácida de pH.
- (d) o pH da solução-tampão praticamente não se altera após a adição de pequena quantidade de água.
- (e) a adição de NaOH ao tampão aumenta a concentração de acetato no meio.

87 UFF 2012 As soluções-tampão apresentam a notável propriedade de resistir a uma modificação de pH por efeito de diluição ou adição de pequenas quantidades de ácidos ou bases fortes. As soluções-tampão têm uma enorme importância, pois elas servem para preparar soluções com pH definido ou para manter o pH em torno de um valor desejado.

Suponha uma solução-tampão obtida pela mistura de acetato de potássio e ácido acético. Ambos na concentração de $1,0 \text{ mol/L}$. Considere que, para esse caso, o valor de K_a é $1,0 \cdot 10^{-5}$ e $K_w = 1,0 \cdot 10^{-14}$.

Pode-se afirmar que, após adição de $5,0 \text{ mL}$ de NaOH $1,0 \text{ mol/L}$ a $10,0 \text{ mL}$ do tampão, o pH da solução resultante é:

- (a) igual ao valor do $\text{p}K_a$.
- (b) igual ao valor do $\text{p}K_b$.
- (c) maior do que o valor do $\text{p}K_b$.
- (d) a metade do valor do $\text{p}K_a$.
- (e) maior do que o valor do $\text{p}K_a$.

88 ITA Uma solução aquosa foi preparada em um balão volumétrico de capacidade igual a 1 L , adicionando-se uma massa correspondente a $0,05 \text{ mol}$ de dihidrogenofosfato de potássio (KH_2PO_4) sólido a 300 mL de uma solução aquosa de hidróxido de potássio (KOH) $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ e completando-se o volume do balão com água destilada.

Dado eventualmente necessário: $\text{p}K_a = -\log K_a = 7,2$, em que K_a = constante de dissociação do H_2PO_4^- em água a 25°C .

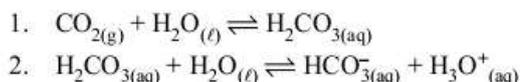
- a) Escreva a equação química referente à reação que ocorre no balão quando da adição do KH_2PO_4 à solução de KOH.
- b) Determine o pH da solução aquosa preparada, mostrando os cálculos realizados.
- c) O que ocorre com o pH da solução preparada (aumenta? diminui? não altera?) quando a 100 mL desta solução for adicionado 1 mL de solução aquosa de HCl $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$? Justifique sua resposta.
- d) O que ocorre com o pH da solução preparada (aumenta? diminui? não altera?) quando a 100 mL desta solução for adicionado 1 mL de solução aquosa de KOH $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$? Justifique sua resposta.

89 UEL 2012 Soluções-tampão são soluções que resistem à mudança no pH quando ácidos ou bases são adicionados ou quando ocorre diluição. Essas soluções são particularmente importantes em processos bioquímicos, pois muitos sistemas biológicos dependem do pH. Cita-se, por exemplo, a dependência do pH na taxa de clivagem da ligação amida do aminoácido tripisina pela enzima quimotripisina, em que a alteração em uma unidade de pH 8 (pH ótimo) para 7 resulta em uma redução em 50% na ação enzimática. Para que a solução-tampão tenha ação tamponante significativa, é preciso ter quantidades comparáveis de ácido e base conjugados. Em um laboratório de Química, uma solução-tampão foi preparada pela mistura de $0,50 \text{ L}$ de ácido etanoico (CH_3COOH) $0,20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ com $0,50 \text{ L}$ de hidróxido de sódio (NaOH) $0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Dado: $\text{p}K_a$ do ácido etanoico = $4,75$ e $\log 0,666 = 0,1765$.

- a) Determine o pH da solução-tampão.
- b) Determine o pH da solução-tampão após a adição de $0,01 \text{ mol}$ de NaOH em $1,00 \text{ L}$ da solução preparada.

90 UFU 2011 Pessoas que passam por tratamento quimioterápico e radioterápico têm um grande desconforto causado pela baixa salivação (xerostomia). Uma solução para isso é encontrada pelo uso da saliva artificial que nada mais é do que um lubrificante oral, cuja finalidade é garantir que o funcionamento da cavidade oral continue estável. Na saliva o sistema tampão mais importante é o sistema ácido carbônico/bicarbonato. A concentração do íon bicarbonato depende fortemente do fluxo salivar e a termodinâmica desse sistema é complicada pelo fato de envolver o gás carbônico dissolvido na saliva. O equilíbrio completo simplificado (no qual a enzima anidrase carbônica, que está presente na saliva, catalisa a reação, formando dióxido de carbono do ácido carbônico e vice-versa) pode ser escrito da seguinte forma:



A partir do texto e de seus conhecimentos de química, assinale a alternativa incorreta.

- (a) O aumento da concentração do ácido carbônico na reação 1 causará maior saída de dióxido de carbono da saliva.
- (b) A redução da quantidade de água na reação 2 facilita o aumento da concentração de íon bicarbonato.
- (c) A solução-tampão representada pelas reações mantém o pH, praticamente, inalterado.
- (d) O equilíbrio químico da primeira equação pode ser escrito

$$\text{por } K_e = \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3]}{[\text{CO}_2][\text{H}_2\text{O}]}$$

91 Unirio Uma solução-tampão é preparada a partir de 6,4 g de NH_4NO_3 e 0,10 L de solução aquosa 0,080 mol/L de NH_4OH . Sendo assim, determine:

Dados: $H = 1$; $N = 14$; $O = 16$; $K_b = 1,8 \cdot 10^{-5}$; $\log 1,8 = 0,26$

- a) o pH desta solução;
- b) o pH após adição de 700 mL de água destilada à solução-tampão, justificando com os cálculos.

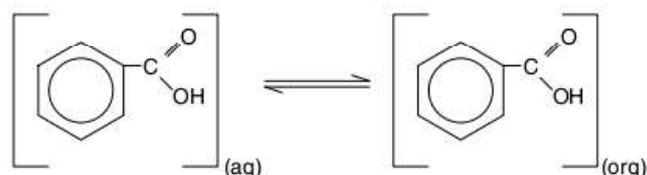
92 ITA Em um recipiente que contém 50,00 mL de uma solução aquosa 0,100 mol/L em HCN foram adicionados 8,00 mL de uma solução aquosa 0,100 mol/L em NaOH.

Dado: $K_a(\text{HCN}) = 6,2 \cdot 10^{-10}$.

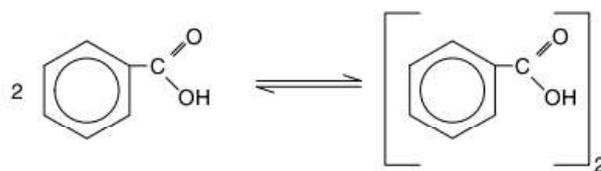
- a) Calcule a concentração de íons H^+ da solução resultante, deixando claros os cálculos efetuados e as hipóteses simplificadoras.
- b) Escreva a equação química que representa a reação de hidrólise dos íons CN^- .

93 IME 2012 Um estudante preparou uma solução aquosa com a seguinte composição: 0,35 molar de NaOH; 0,30 molar de Na_2HPO_4 e 0,25 molar de H_3PO_4 . Ao consultar sua tabela, o estudante encontrou os seguintes valores para as constantes de dissociação iônica do ácido fosfórico: $K_{a1} = 7,5 \cdot 10^{-3}$; $K_{a2} = 6,2 \cdot 10^{-8}$; $K_{a3} = 4,8 \cdot 10^{-13}$. Com base nessas informações, determine a concentração do íon hidrônio no equilíbrio.

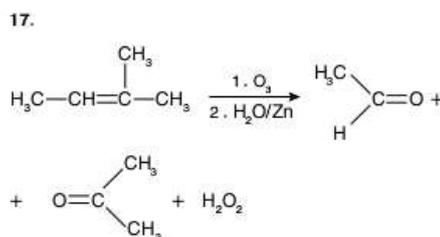
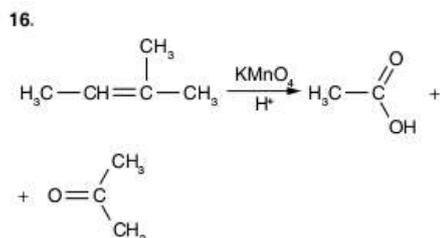
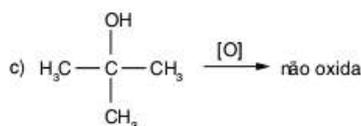
94 IME Considere 100 mL de uma solução tampão aquosa ($\text{pH} = 4,70$) que contém 12,2 g de ácido benzóico ($K_a = 4,50 \cdot 10^{-5}$). A fim de extrair o ácido dessa solução, utiliza-se o mesmo volume de um solvente orgânico imiscível em água. A mistura é agitada, deixada em repouso e, após a separação de fases, atinge o equilíbrio ($K_e = 0,5$):



Na fase orgânica, o ácido benzóico não se dissocia, mas sofre o seguinte processo de dimerização parcial ($K_d = 2$):

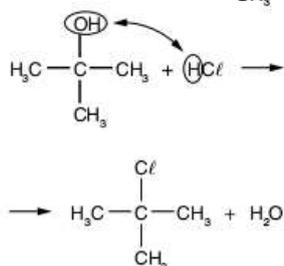
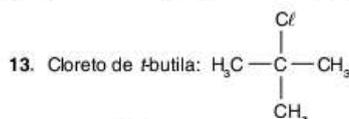


Calcule a concentração final do ácido benzóico na fase aquosa após a extração descrita acima.

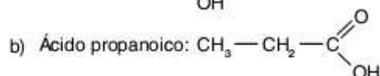
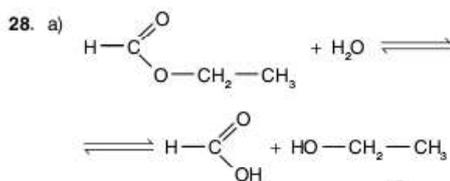


Exercícios propostos

- | | | |
|------|-------|--------|
| 1. D | 5. C | 9. E |
| 2. B | 6. 30 | 10. 31 |
| 3. E | 7. D | 11. D |
| 4. C | 8. A | 12. 28 |

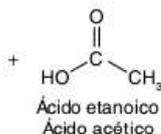
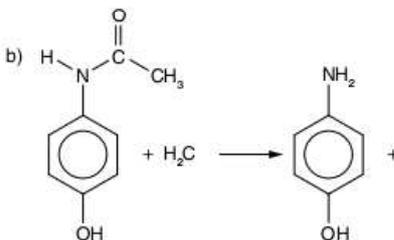
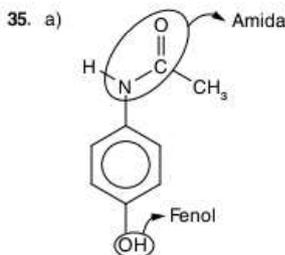
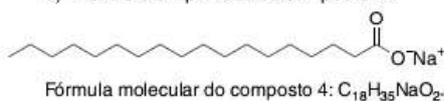


- | | | |
|-------|--------|--------|
| 14. E | 18. B | 22. A |
| 15. A | 19. C | 23. B |
| 16. E | 20. C | 24. B |
| 17. E | 21. 07 | 25. 24 |
26. F, V; F, F, V
27. 16

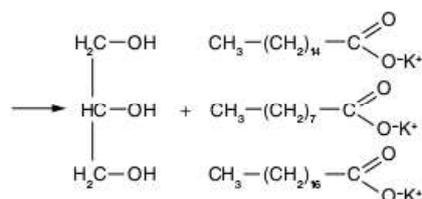
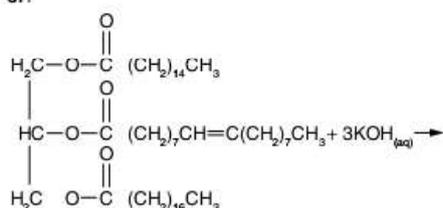


29. C
30. D
31. C
32. E
33. A
34. a) São 49 carbonos secundários e 8 carbonos primários.
b) Nome, de acordo com a IUPAC, do composto 2: hidróxido de sódio.

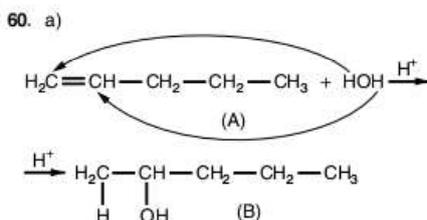
- Nome, de acordo com a IUPAC, do composto 3: propan-1,2,3-triol.
c) A reação é a saponificação ou hidrólise salina.
d) O composto 1 é um éster ou triéster.
e) Estrutura simplificada do composto 4:



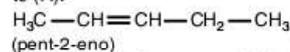
36. C
37.



- | | | |
|-------|-------|-------|
| 38. D | 46. C | 54. C |
| 39. A | 47. A | 55. A |
| 40. D | 48. C | 56. A |
| 41. C | 49. C | 57. D |
| 42. C | 50. B | 58. B |
| 43. A | 51. E | 59. B |
| 44. C | 52. A | |
| 45. B | 53. C | |

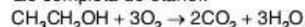


- b) A: pent-1-eno.
B: pentan-2-ol.
c) Fórmula do isômero de posição do composto (A):

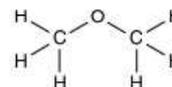


- | | | |
|--------|-------|-------|
| 61. A | 66. C | 71. B |
| 62. B | 67. D | 72. B |
| 63. 15 | 68. C | 73. C |
| 64. E | 69. B | 74. B |
| 65. D | 70. D | |

75. a) Equação balanceada da reação da combustão completa do etanol:

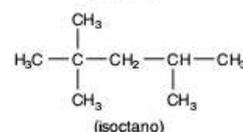
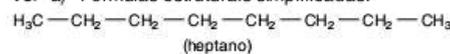


- b) Fórmula estrutural do éter dimetílico:

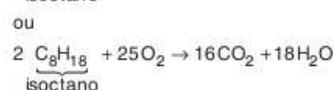
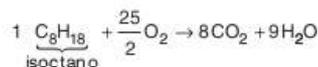
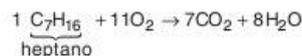


Entre o etanol e o éter dimetílico ocorre isomeria de função.

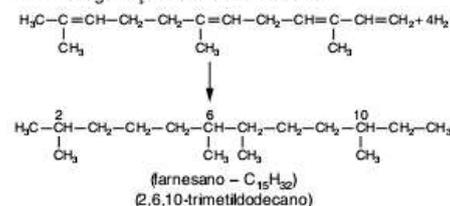
76. a) Fórmulas estruturais simplificadas:



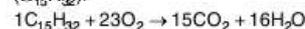
- b) Equações químicas das combustões:



77. Hidrogenação total do farnesano:



Combustão completa de 1 mol do farnesano ($\text{C}_{15}\text{H}_{32}$):



- | | |
|--------|-------|
| 78. A | 82. C |
| 79. A | 83. A |
| 80. E | 84. C |
| 81. 09 | 85. D |

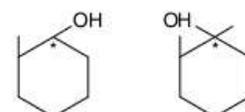
86. a)

$\text{>C}-\text{C}<$; ligação simples \therefore hibridação sp^3 (a; b).

$\text{>C}=\text{C}<$; ligação dupla \therefore hibridação sp^2 (c; d).

- b) 1. Cetona, pois o álcool é secundário.
2 Não ocorre a oxidação, pois se trata de um álcool terciário.

- c) Sim. Ambas possuem pelo menos um carbono quiral.



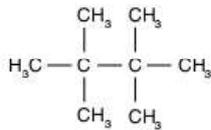
87. D 96. D 105. E
 88. B 97. D 106. C
 89. A 98. E 107. 23
 90. B 99. C 108. B
 91. B 100. 17 109. B
 92. B 101. 31 110. D
 93. E 102. C 111. 06
 94. B 103. A
 95. A 104. E

112. F; F; F; V; V

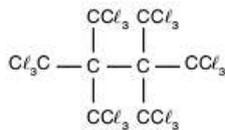
113. A 116. C 119. A
 114. B 117. C 120. D
 115. E 118. C

Exercícios complementares

1. a) Composto que apresenta hidrogênios ligados a carbono primário:

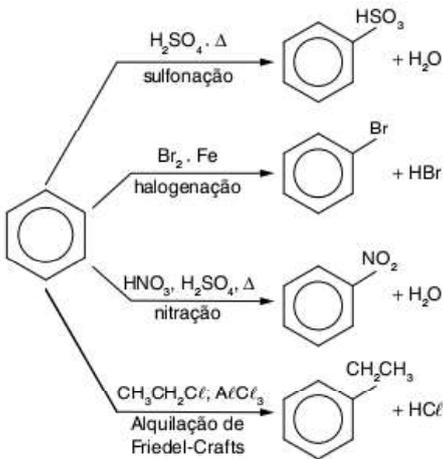


b) Produto da halogenação total:



Fórmula molecular: C_8Cl_{18}
 Massa molar:
 $\text{C}_8\text{Cl}_{18} = 8 \cdot 12 + 18 \cdot 35,5 = 735 \text{ u}$
 Massa molar = 735 g/mol

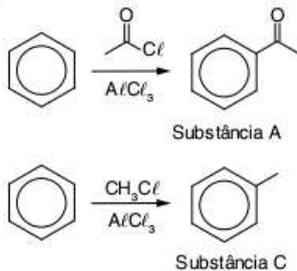
2. a/c)



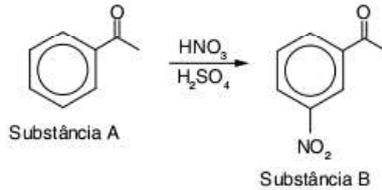
b)

W: $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2 \Rightarrow$ Massa molecular: C: $6 \cdot 12 = 72 \text{ g/mol}$
 H: $5 \cdot 1 = 5 \text{ g/mol}$
 N: $1 \cdot 14 = 14 \text{ g/mol}$
 O: $2 \cdot 16 = 32 \text{ g/mol}$
 Total = 123 g/mol
 $\%C = \frac{72}{123} \approx 58,5\%$

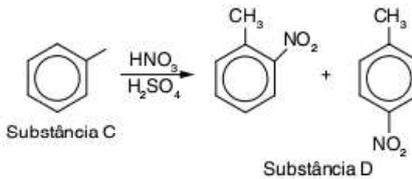
3. a)



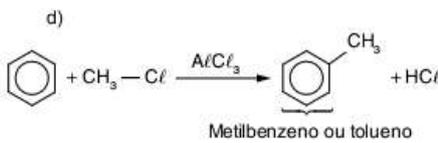
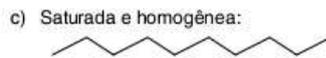
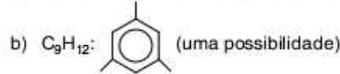
b) Na síntese da substância B, predomina o isômero meta, o radical acila ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}$) é meta dirigente.



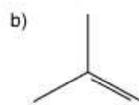
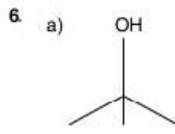
Na síntese da substância D, predominam os isômeros orto e para, pois o radical metila ($-\text{CH}_3$) é orto-para dirigente.



4. a) Benzeno, cloro-benzeno, trimetil-benzeno.

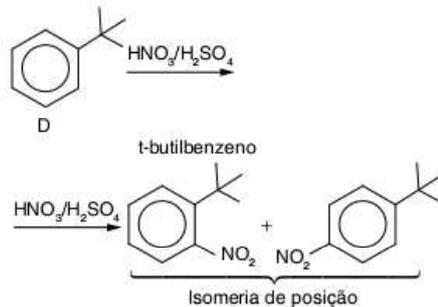
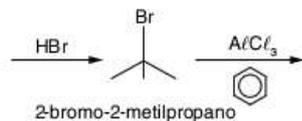


5. C



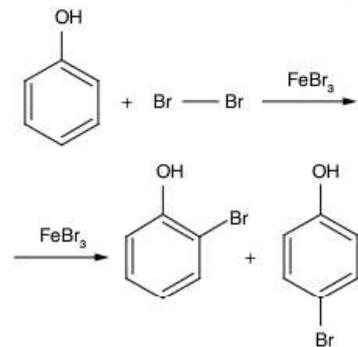
c) 2-bromo-2-metilpropano
 d) isobutilbenzeno

7. 2-metilpropan-2-ol



8. D

9. a) A equação química para a formação do 2-bromofenol e do 4-bromofenol, a partir do fenol e do Br_2 , na presença de FeBr_3 , é:



b) A: CH_3X (X = halogênio)

B: AlCl_3 (funciona como catalisador da reação)

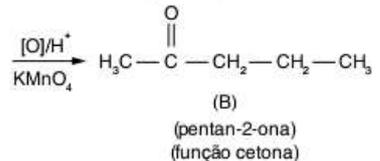
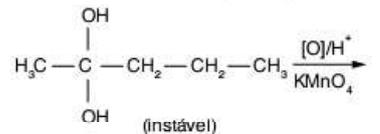
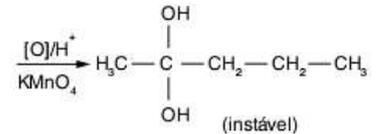
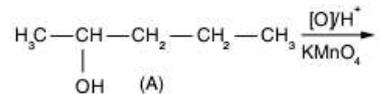
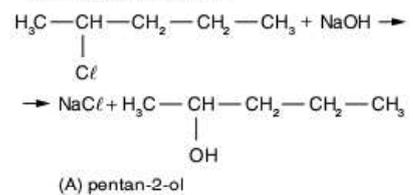
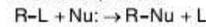
c) Para o reservatório em 1, é necessário calcular a quantidade de íons H^+ .

$[\text{OH}^-] = 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

$[\text{H}^+] = 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ pH = 8 (amarelo)

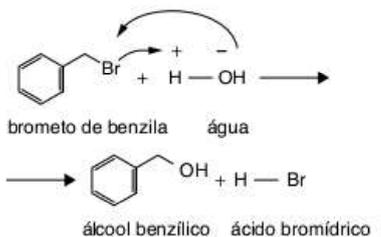
Reservatório 2: $[\text{H}_3\text{O}^+] = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ pH = 5 (incolor)

10. De acordo com o esquema apresentado no enunciado, temos:

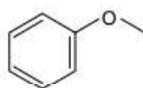


O nome do composto A é pentan-2-ol, e a função química do composto B é cetona.

11. Acontece uma reação de substituição nucleofílica no carbono saturado:

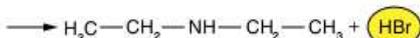
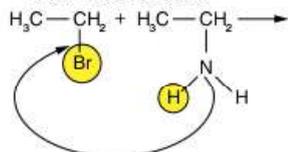


Éter isômero é o metoxibenzeno, cuja fórmula estrutural será:

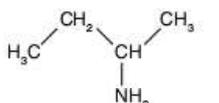
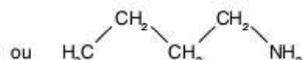
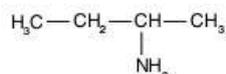


Por apresentarem fórmulas moleculares iguais (C₇H₈O) e funções químicas diferentes, são chamados isômeros, nesse caso, de função.

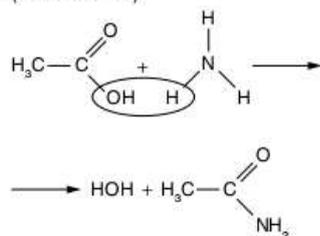
12. Equação química da reação entre o haleto de alquila e o composto nitrogenado de caráter básico mais acentuado:



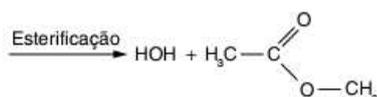
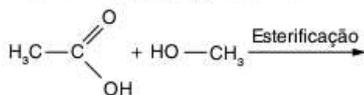
Fórmulas estruturais de duas aminas de cadeia carbônica normal, isômeras da amina secundária sintetizada:



13. Equação química completa da reação da amônia com o composto de caráter ácido mais acentuado dentre os disponíveis no laboratório (ácido acético):



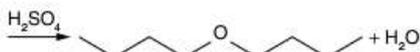
Considerando a substituição da amônia pelo metanol na equação geral, temos:



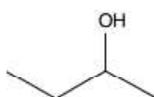
A hibridação do átomo de carbono do grupo funcional do éster é sp².

14. a) O nome do reagente de acordo com a IUPAC é butan-1-ol.

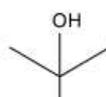
b) A desidratação intermolecular de álcoois origina éteres.



c) A fórmula molecular do reagente é C₄H₁₀O e seus dois isômeros é:



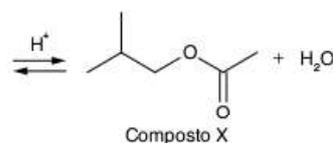
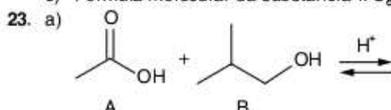
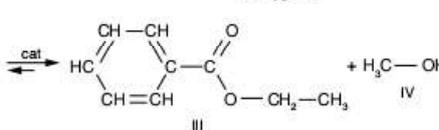
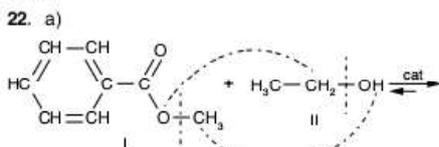
butan-2-ol



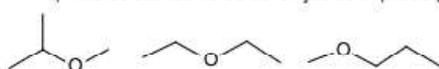
2-metilpropan-2-ol

15. B
16. B
17. C
18. B

19. B
20. A
21. E

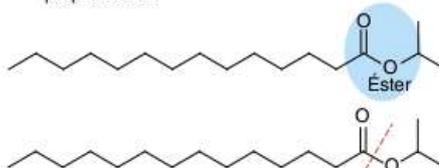


b) Éteres são isômeros de função de B (álcool):

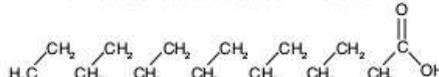


c) O reagente B é o 2-metilpropan-1-ol.

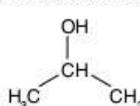
24. Função orgânica da molécula miristato de isopropila: éster.



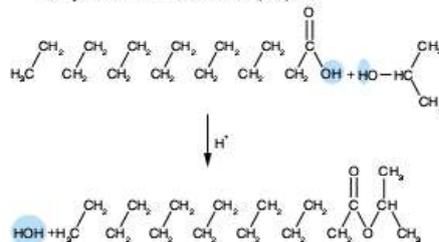
A fórmula estrutural do ácido mirístico é:



A fórmula estrutural do álcool isopropílico é:



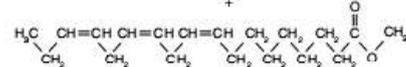
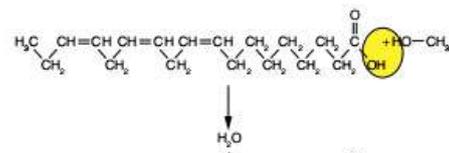
A equação a seguir representa a reação de obtenção do miristato de isopropila:



25. E

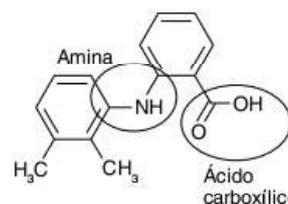
26. a) O grupo funcional carboxilato caracteriza a função éster, une os anéis aromáticos ao anel não aromático. O grupo que tem características ácidas é o fenol.

b) A equação da reação entre o ácido alfa-linoléico e o metanol é:



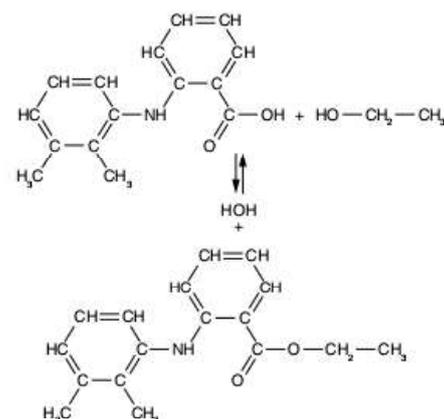
27. B

28. a) As funções são amina e ácido carboxílico.



As principais interações desses grupos com a água são as ligações de hidrogênio.

b) A reação descrita no texto é a esterificação:



29. D

30. a) A reação foi de saponificação, que tem como produto um sólido e, possivelmente, ocasionou no entupimento.

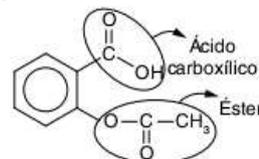
b) A elevação da temperatura aumenta a velocidade da reação pelo aumento dos choques efetivos.

31. C

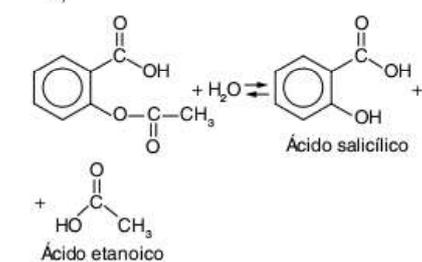
32. E

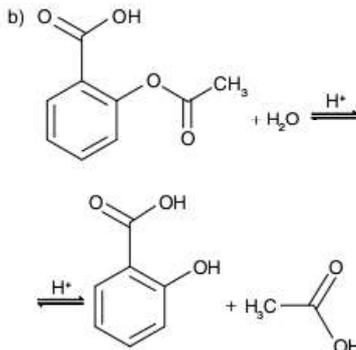
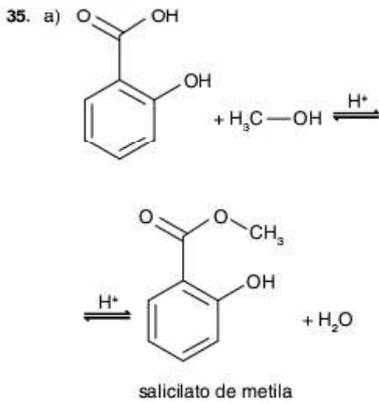
33. 26

34. a)

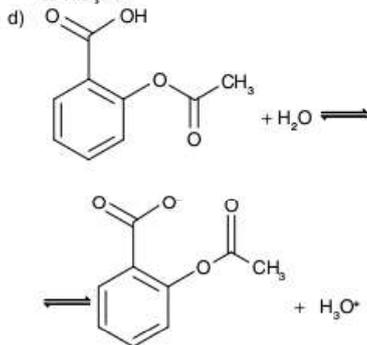


b)

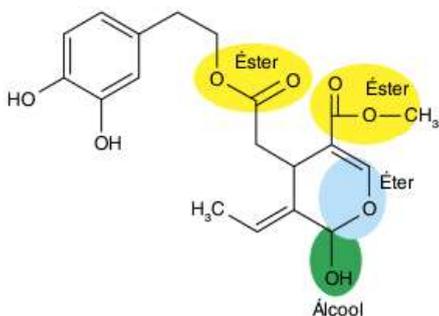




c) Uma alternativa seria aumentar as concentrações de reagentes ou retirar produtos da reação.



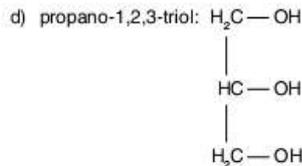
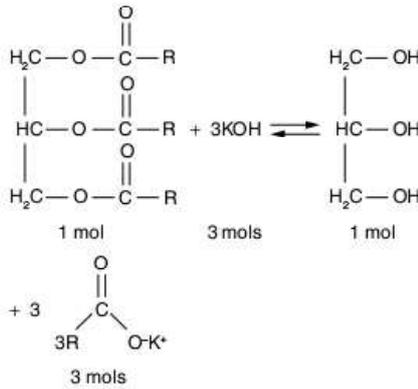
36. E
37. a) Além da função fenol é possível observar as funções éster, álcool e éter.



b) A fórmula molecular do hidroxitirosol é $C_8H_{10}O_3$ e o outro álcool que pode ser obtido é o metanol (CH_3-OH).

38. a) $K_2O + H_2O \rightarrow 2KOH$ (óxido básico + $H_2O \rightarrow$ base)

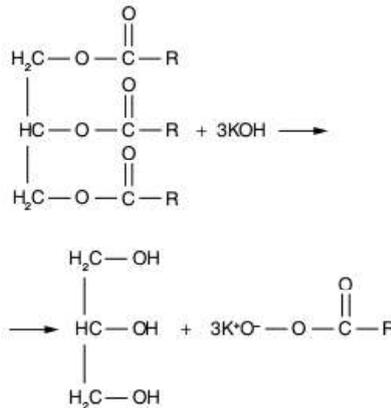
b/c) Formase 1 mol de glicerol. Assim, a massa formada é:
 $m = n \cdot M = 1 \cdot (3 \cdot 12 + 8 \cdot 1 + 3 \cdot 16) = 92 \text{ g}$



39. a) O composto em questão é o K_2O (óxido básico).

$K_2O_{(s)} + H_2O_{(l)} \rightarrow 2KOH_{(aq)}$
O pH da solução será maior que 7, já que o KOH é uma base (forte).

b) O KOH reage com a gordura, formando sabão, segundo a equação.



40. a) Dados:
Solubilidade do KOH em etanol a $25^\circ C = 40 \text{ g}$ em 100 mL.
Foi adicionado 1,5 g de KOH a 35 mL de etanol, agitando-se a mistura.

100 mL (etanol) ——— 40 g (KOH)

35 mL (etanol) ——— m_{KOH}

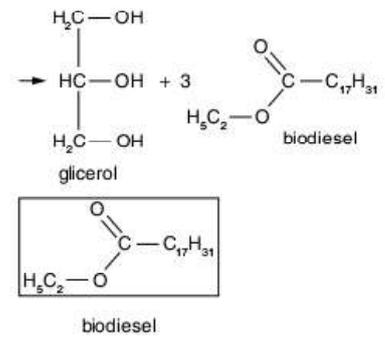
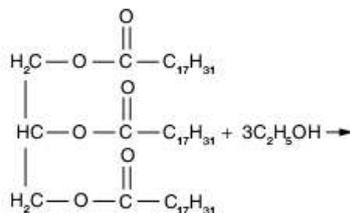
$m_{KOH} = 14 \text{ g}$ (valor máximo que pode ser dissolvido)

Foi colocado 1,5 g

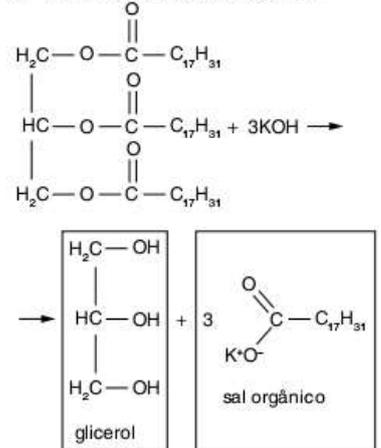
1,5 g < 14 g

Conclusão: toda a quantidade de KOH se dissolveu.

b) A seguir, a reação de transesterificação:



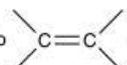
c) Completando o esquema, temos:

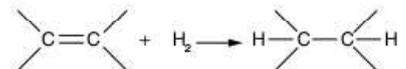


41. A

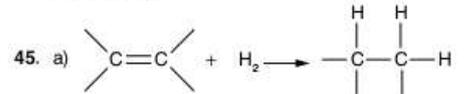
42. D

43. 52

44. Cada ligação  requer um mol de H_2 para saturar.

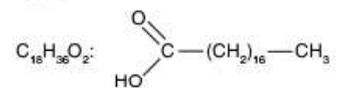


Então, para saturar a bixina, serão necessários 9 mols de H_2



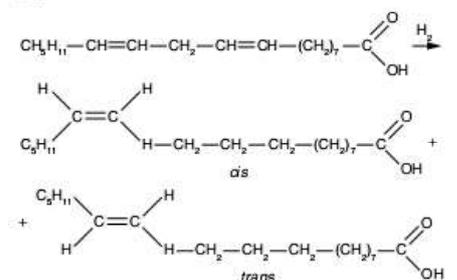
b) $C_{18}H_{32}O_2$

Caso o ácido fosse saturado, sua estrutura seria:



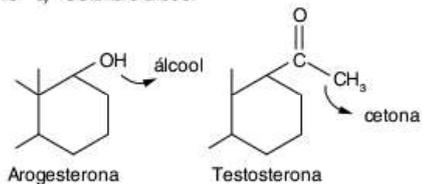
Como a fórmula do ácido linoleico é $C_{18}H_{32}O_2$ Isso significa que há duas insaturações (2 hidrogênios a menos por insaturação).

46.



47. D

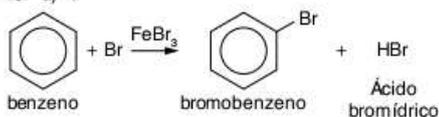
48. a) Cetona e álcool



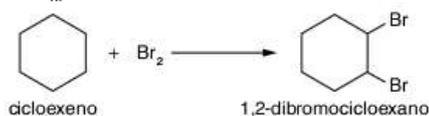
b) As ligações duplas entre carbonos sofrem adição de Br₂.



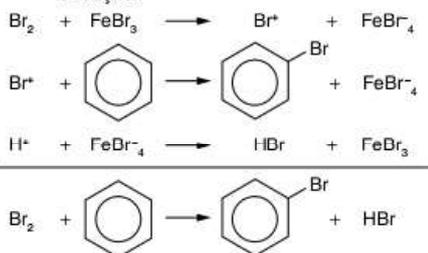
49. a) I.



II.

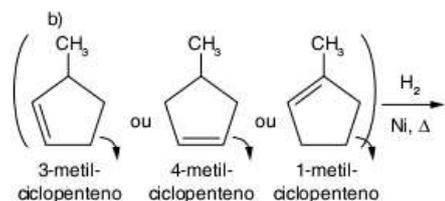
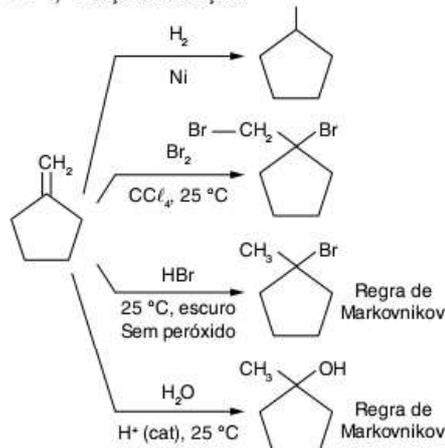


b) I. Substituição (BR substitui o H).
II. Br⁺ + benzeno → bromobenzeno + H⁺
c) O FeBr₃ é o catalisador. Sem ele, não ocorre a reação:

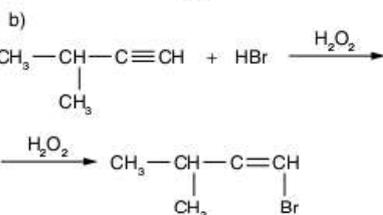
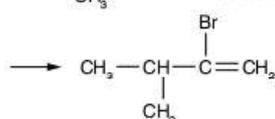
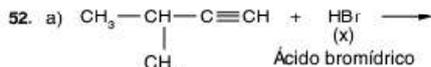


50. D

51. a) Reações de adição:



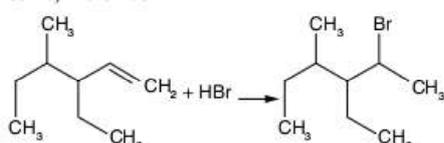
c) Isomeria de posição.



Regra de Karash: na presença de peróxido, a adição de HBr acontece ao contrário do que prevê a regra de Markovnikov.

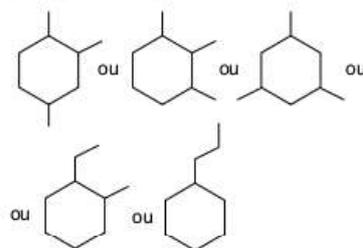
c) I. 3-metilbut-1-ino
II. 2-bromo-3-metilbut-1-eno
III. 1,2-dibromo-3-metilbutano

53. a) Teremos:



b) O nome, de acordo com a Iupac, é 3-etil-4-metil-hex-1-eno.

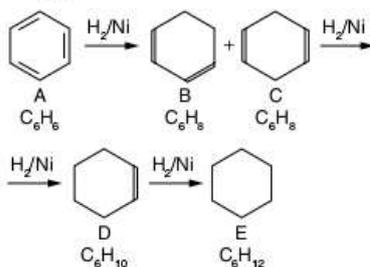
c) Algumas das possibilidades são:



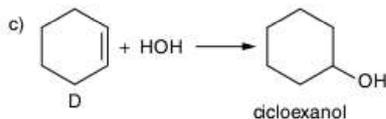
54. B

55. A

56. a) As fórmulas das substâncias representadas são:

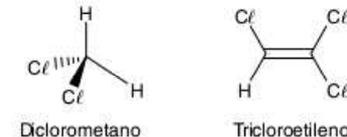


b) Com relação às estruturas B e C, podem-se observar as diferentes posições das insaturações, portanto são isômeros de posição.

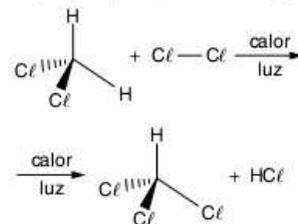


57. A

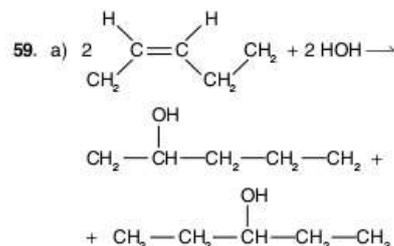
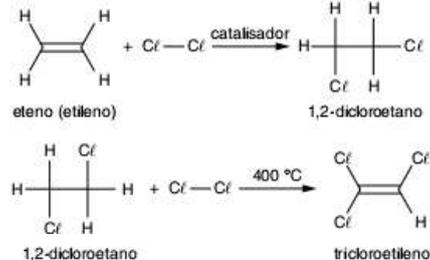
58. a) As fórmulas estruturais dos hidrocarbonetos citados no texto são:



b) A equação que representa a reação é:



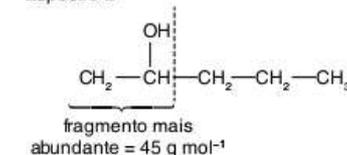
c) As equações das duas etapas descritas são:



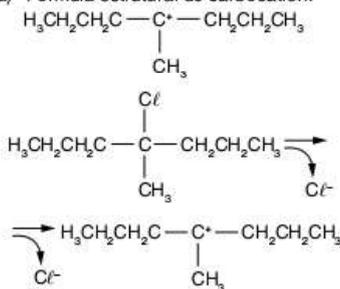
b) Espectro A



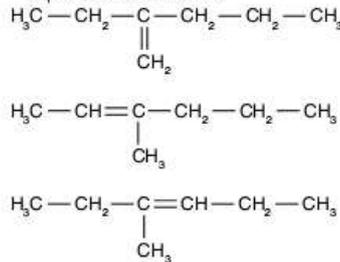
Espectro B



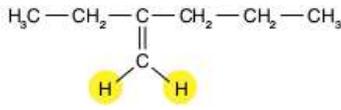
60. a) Fórmula estrutural do carbocátion:



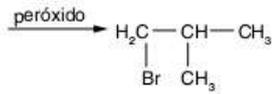
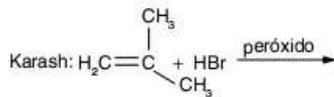
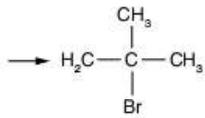
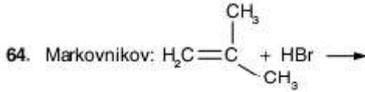
b) Fórmula estrutural de três alcenos que não são isômeros *cis-trans* entre si e que, reagindo com HCl, podem dar origem ao haleto de alquila do item anterior:



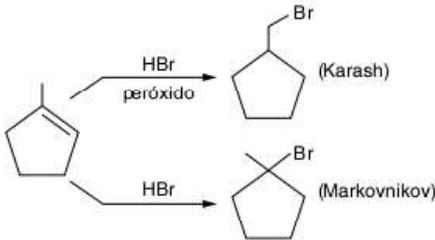
c) Fórmula estrutural do alceno do item anterior, que não apresenta isomeria *cis-trans*, pois o carbono da dupla ligação está ligado a dois ligantes iguais entre si, ou seja, a dois hidrogênios:



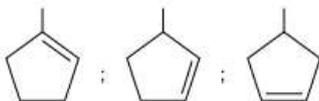
61. B
62. C
63. A



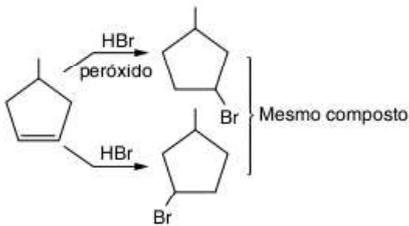
a)



b)

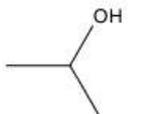


c)



65. 19
66. 11
67. B
68. D

69. a) Produto formado, notação em bastão:

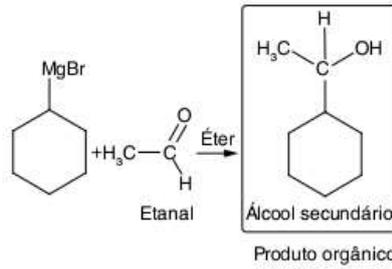


- b) A função presente no produto é o álcool.
c) O nome oficial Iupac é butan-2-ol.

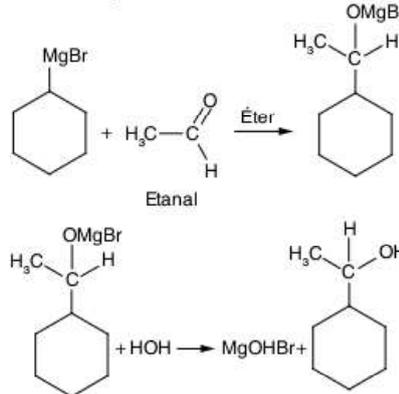
70. a) De acordo com o enunciado, para formar composto de Grignard, o reagente deve apresentar o bromo ligado diretamente a carbono saturado e não pode apresentar grupos fun-

donais que reajam com o composto formado, ou seja, carboxila, carbinol e amina. Nesse caso, os compostos I e IV se encaixam.

b) Teremos:



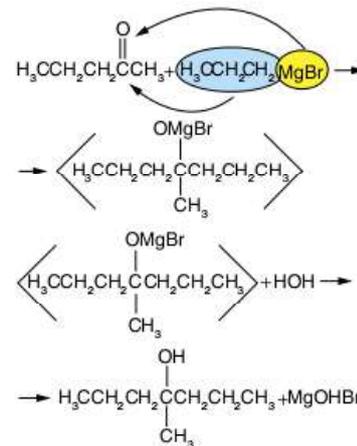
Observação teórica:



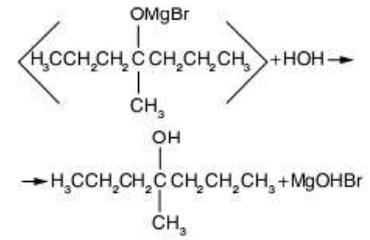
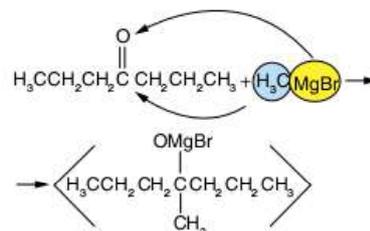
71. Tabela preenchida:

	Possibilidade 1	Possibilidade 2
Composto carbonílico	$\text{H}_3\text{CCH}_2\text{C}(=\text{O})\text{CH}_3$	$\text{H}_3\text{CCH}_2\text{C}(=\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$
Reagente de Grignard	$\text{H}_3\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{MgBr}$	H_3CMgBr
Haleto de alquila	$\text{H}_3\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{Br}$	H_3CBr

Possibilidade 1:



Possibilidade 2:



72. C
73. B
74. E
75. D
76. 39
77. C
78. D

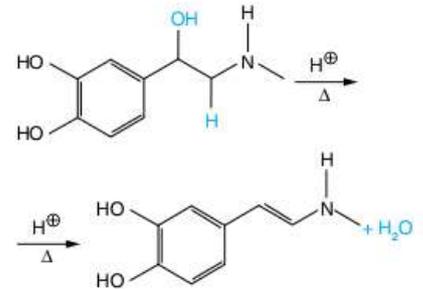
79. IOA = 2^n , em que n é o número de carbonos assimétricos da molécula.

No caso da adrenalina, n = 1:

$$2^n = 2^1 = 2$$

Portanto, 2 isômeros opticamente ativos.

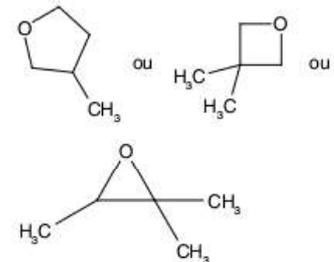
Reação de desidratação intramolecular:



80. a) O nome da substância é ciclopentanol.
b) A desidratação intramolecular de um álcool, em meio ácido, leva à formação de um alceno:



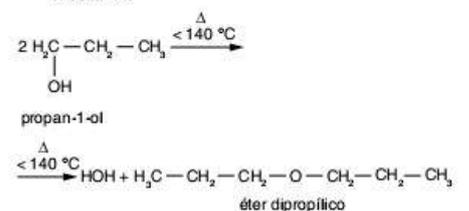
c) Teremos três possibilidades a serem consideradas:



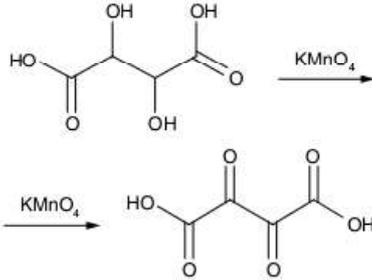
81. As reações têm como resultado os seguintes produtos:

Reator	Temperatura (°C)	Produto orgânico
A	<140 (Desidratação intermolecular)	X = éter dipropílico
B	>170 (Desidratação intramolecular)	Y = Propeno

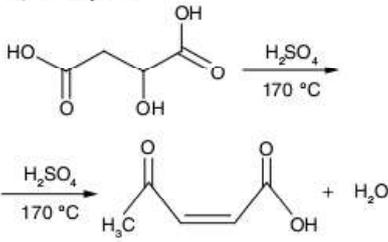
Reator A:



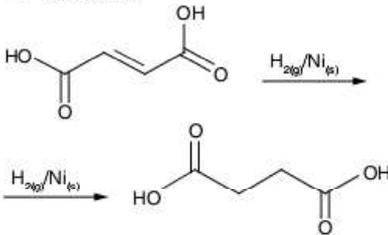
102. B
 103. 10
 104. a) A reação de oxidação do ácido tartárico é:



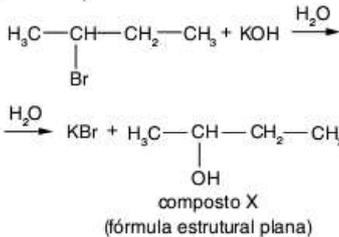
- b) O ácido fumárico apresenta isomeria geométrica, e os ácidos málico e tartárico, isomeria óptica.
 c) A reação é:



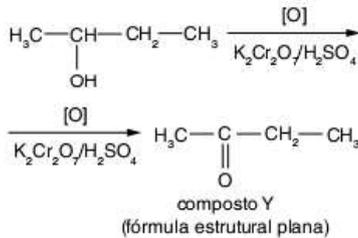
- d) A reação é:



105.
 • Reação do 2-bromobutano com o hidróxido de potássio aquoso:



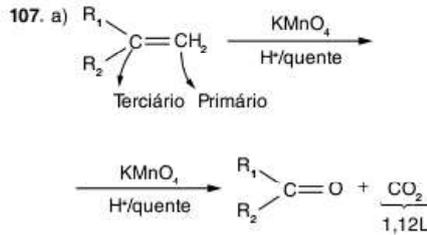
Substância X (butan-2-ol) tratada com a mistura oxidante $K_2Cr_2O_7/H_2SO_4$:



- Mecanismo ocorrido na reação de síntese do composto X em função das espécies reagentes: substituição nucleofílica.

- Número de isômeros ópticos ativos do 2-bromobutano:
 IOA = 2^n , em que n é o número de carbonos quirais.
 IOA = 2^1
 IOA = 2

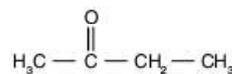
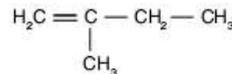
106. 26



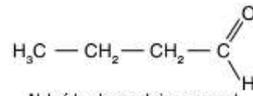
- b) Número de mols de CO_2 :
 1 mol ————— 22,4 L
 x ————— 1,12 L
 x = 0,05 mol de CO_2

Se 1 mol de alceno produz 1 mol de CO_2 ,
 0,05 mol de alceno foi oxidado.
 { 0,05 mol ————— 3,50 g
 { 1,00 mol ————— x
 x = 70 g/mol

Fórmula molecular: C_5H_{10}
 Fórmula estrutural plana:



Cetona formada

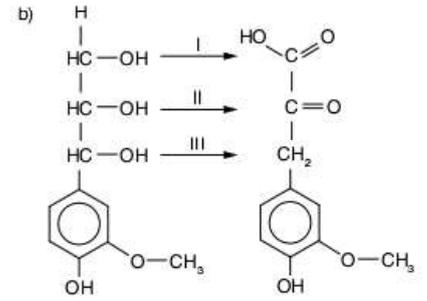
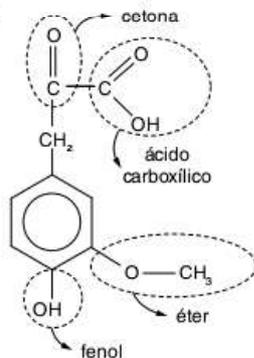


Aldeído de cadeia normal isômero de cetona formada

Nome oficial do aldeído: butanal.

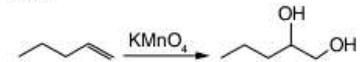
108. C

109. a)



- I. Oxidação álcool; ácido carboxílico.
 II. Oxidação álcool; cetona;
 III. Redução álcool; hidrocarboneto.

110. a)
 Pois:

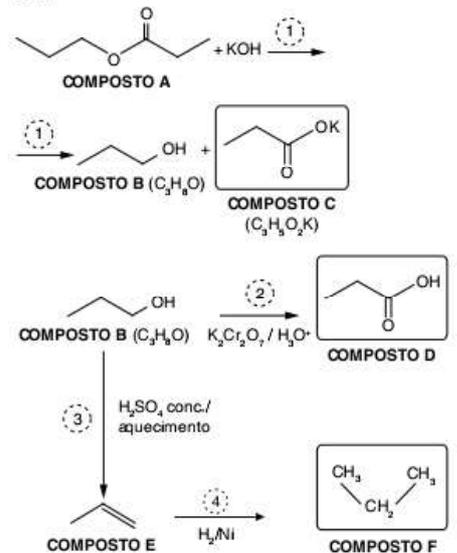


O consumo do $KMnO_4$ provoca o descolorimento da solução.

- b) Isomeria geométrica: H H 1,2-dimetilciclopropano

Só carbonos secundários: ciclo-pentano

111.



Reações	Tipos das reações	Nomes dos compostos
1	Saponificação ou Hidrólise básica	A – Propanoato de propila
		B – 1-propanol
		C – Propanoato de potássio
2	Oxidação em meio ácido	D – Ácido propanoico
3	Desidratação	E – Propeno
4	Hidrogenação catalítica	F – Propano

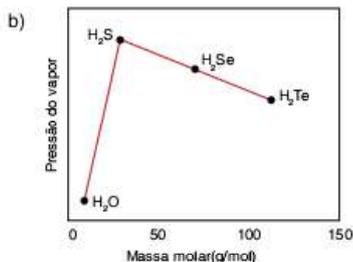
Frente 2

7

Propriedades coligativas

Revisando

- 1,6 L
 - As células do sangue tem maior pressão osmótica, por isso receberão água da solução injetada. A célula inchará devido à entrada de solvente.
- Temperatura de ebulição é a temperatura na qual a pressão de vapor do líquido é igual à pressão externa.



- A disposição das correntes é: $2 < 1 < 3$. De acordo com os princípios de crioscopia, o aumento da concentração de um soluto não volátil, como um sal, diminui a temperatura de congelamento da solução.
- Na cidade A. De acordo com o diagrama de fases, a pressão a ser exercida na água para que ocorra a liquefação é menor.
 - Como B está a aproximadamente 2.400 m de altitude, a pressão atmosférica é menor. Consequentemente a temperatura de fusão da água será maior que em A, e a temperatura de ebulição será menor que em A.
- De acordo com as equações dadas, temos:
Polietileno: polímero de adição.
Náilon-66: polímero de condensação.
 - A massa molar da amostra é 48.000 g/mol.
- O fenômeno químico descrito é a osmose. Como nos indivíduos diabéticos a passagem da glicose (soluto) para o interior da célula, através de sua membrana, é dificultada, teremos uma pressão osmótica maior no interior da célula e menor do lado de fora. Com isso o solvente fluirá do meio de maior pressão osmótica (menos concentrado ou hipotônico) para o meio de menor pressão osmótica (mais concentrado ou hipertônico). Ou seja, o solvente migrará do interior da célula para o exterior e será eliminado na urina.
- Amostra B. Por apresentar maior número de partículas dissolvidas.
Diluição: $V_1 = 1 \text{ L}$.
- As propriedades coligativas estão associadas ao número de partículas presentes em um certo volume de solução. Comparando volumes iguais:
 $\text{NaCl}_{(s)} \rightarrow \text{Na}^+_{(aq)} + \text{Cl}^-_{(aq)}$
1 mol 1 mol 1 mol
1 mol \rightarrow 2 mols de partículas
 $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6_{(s)} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6_{(aq)}$
1 mol \rightarrow 1 mol de partículas
Podemos notar que na solução de NaCl o número de partículas é maior, isto significa que a pressão de vapor do solvente é menor e que as forças de atração bipolo-íon são acentuadas, consequentemente a temperatura de ebulição desta solução é mais elevada do que da solução de glicose.

Nas mesmas condições de pressão, a temperatura de fusão da solução de NaCl será menor do que da solução de glicose, pois a presença de partículas em maior quantidade provoca um abaixamento na temperatura de fusão.

- $2\text{H}_3\text{CCOOH} + \text{CaCO}_3 \rightarrow [\text{H}_3\text{CCOO}^-]_2\text{Ca}^{2+} + \text{HOH} + \text{CO}_2$
 - O ovo sem casca mergulhado em água pura incha, devido ao fenômeno da osmose. O ovo é o meio hipertônico e a água é o meio hipotônico. A membrana que envolve o ovo é semipermeável. O solvente passa do meio hipotônico para o meio hipertônico através da membrana semipermeável. O ovo sem casca mergulhado em solução de sacarose murcha, pois nesse caso a solução é o meio hipertônico, enquanto o ovo é o meio hipotônico.

Exercícios propostos

- A
- B
- C
- Tomando a $P_{\text{atm}} = 760 \text{ mmHg}$, notamos que o líquido mais volátil é o I, já que entra em ebulição a uma temperatura mais baixa. Como a adição de soluto não volátil (como um sal) aumenta a t_e , notamos que II é solução de I, bem como IV é solução do líquido menos volátil, que é III.
 - II e IV, como explicado no item anterior.
- 10 °C.
 - Devido às pontes de hidrogênio existentes entre as moléculas do 1-butanol.
- E
- E
- A
- D
- C
- A
- B
- B
- O solvente puro tem maior PMV, por isso que $\text{H}_2\text{O}_{(l)}$ vai de I para II, através do ar que é a membrana semipermeável.
 - O ponto de congelamento no início é menor, pois possui maior n° de partículas dispersas. Com a diluição, o n° de partículas por unidade de volume vai diminuindo, e o ponto de congelamento vai aumentar.
- Temperatura de ebulição do $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ é 15 °C; temperatura de ebulição do HCCl_3 é 60 °C.
 - A adição de um soluto não volátil em um líquido puro diminui a pressão de vapor do mesmo (tonoscopia).
- D
- $$\text{CaCO}_3 + 2\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{OH}_{(aq)} \rightarrow \text{Ca}^{2+} \left[\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{O} \right]_2^{-1}_{(aq)} + \text{H}_2\text{O}_{(l)} + \text{CO}_{2(g)}$$

O carbonato de cálcio insolúvel é transformado em acetato de cálcio solúvel.
 - Osmose é a passagem do solvente através de uma membrana semipermeável do meio menos concentrado (hipotônico) para o meio mais concentrado (hipertônico). O fenômeno nos dois casos é osmótico. O ovo sem casca incha na água, porque a água é hipotônica em relação ao conteúdo dele.
Na salmoura, murcha, porque esta é hipertônica (maior pressão osmótica) em relação ao conteúdo do ovo.

- $\text{MM} = 2,40 \cdot 10^5 \text{ u}$
- C
- D
- D
- E
- B
- D
- A
- D
- E
- B
- D
- A
- B
- $M = 62,5 \text{ g/mol}$
 - Com base na fórmula molecular, a massa molar do ácido acético é 60 g/mol. O resultado encontrado no experimento em benzeno indica que duas moléculas de ácido acético estão unidas entre si por ligações de hidrogênio intermolecular, formando um dímero.
- $\pi = 771,9 \text{ kPa}$
 - Não, porque apresenta concentração menor.
- $m = 209,89 \text{ g}$
 - $T = -2,06 \text{ }^\circ\text{C}$
 - $X(\text{NaOH}) = 0,31$ ou 31%
- $X_{\text{(n-pentano)}} = 0,386$
 - $P_{\text{(total)}} = 289,35 \text{ torr}$
 - $X_{\text{(vapor)}} = 0,682$
- A menor t_c vale para a solução com maior efeito coligativo. Como $i_{\text{HCl}} > i_{\text{CH}_3\text{COOH}}$, portanto, a solução de HCl tem maior efeito coligativo.
 $\text{pH} = 2$
Ácido acético tem pH maior \rightarrow ácido mais fraco.
- Como $\pi = \sum nRTi$, então $\uparrow \pi \Rightarrow \uparrow i \Rightarrow \pi_2 > \pi_1 > \pi_3 = \pi_4$.
- F
- B
- E
- D
- B
- E
- B
- B

Exercícios complementares

- E
- D
- B
- D
- C
- A
- 17
- 180 u
- | | | | |
|-------------|---------|---------|----------|
| Indicação 1 | Amarelo | Verde | Azul |
| | | 6 | 7,6 |
| Indicação 2 | Amarelo | Laranja | Vermelho |
| | | 5,2 | 7 |
| Indicação 3 | Azul | Violeta | Vermelho |
| | | 3 | 5 |

↑
Solução
- Mantendo a temperatura de $-50 \text{ }^\circ\text{C}$ constante e aumentando a pressão de 1 a 10 atm, podemos observar no gráfico que o CO_2 permanece gasoso até a pressão de 5,5 atm, quando, nessa pressão, o CO_2 torna-se líquido, permanecendo nesse estado até a pressão de 9 atm, ponto em que ocorre a solidificação do CO_2 .
- A
- 21 mmHg
- O benzeno é mais volátil que o tolueno, pois tem menor ponto de ebulição ($80,21 \text{ }^\circ\text{C} < 110,8 \text{ }^\circ\text{C}$).

- b) Por ser mais volátil, o benzeno predominará na fase vapor.
13. C
14. C
15. a) Para entrar em ebulição, a pressão de vapor do líquido deve ser igual à pressão atmosférica local. Ao nível do mar a água pura ferve a 100 °C, pois sua $PV = P_{atm}$.
b) $1,5 \text{ atm} = 1.140 \text{ mmHg}$. Sendo a pressão interior da panela igual a 1.140 mmHg, a água deve ferver a 115 °C.
16. E
17. D
18. E
19. C
20. D
21. C
22. A
23. E
24. A
25. F; V; V; V
26. E
27. a) $P \cong 7,62 \text{ atm}$ (solução isotônica).
b) Solução de glicose: curva A. Sendo um soluto não eletrolítico, apresenta menor número de partículas dissolvidas e, portanto, maior pressão de vapor.
28. D
29. 0,93 °C
30. E
31. D
32. C
33. E
34. C
35. A
36. C
37. B
38. D
39. E
40. D
41. C
42. E
43. Na solução de KOH, na qual a dissociação é maior (lembre-se de que NH_4OH é uma base fraca).
44. C
45. A
46. a) $T_4 < T_2 < T_1 = T_3$
b) Porque o NaCl produz um efeito crioscópico maior do que o produzido pela sacarose.
47. C
48. A
49. C

- b) O número de oxidação do elemento μ no reagente é igual a 3+. No produto, o número de oxidação é igual a 0 (zero).
3. Equação II: $\text{CO}_{(g)}$
Equação III: $\text{H}_{2(g)}$
 $2\text{C}_{(s)} + 2\text{H}_2\text{O}_{(g)} \rightarrow \text{CH}_{4(g)} + \text{CO}_{2(g)}$
 $\Delta H = +16 \text{ kJ}$
4. a) 
b) Molécula X: H_2SO_4
Elemento central: S
NOx: + 6
5. a) Hidroxila fenólica e carboxila.
b) Fórmula molecular do produto orgânico:
 $\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_5: 7x + 4(+1) + 5(-2) = 0; x = \frac{6}{7}$
Agente oxidante: FeSO_4 .
6. a) Elemento que sofre redução: fósforo
 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$
Nº de oxidação do fósforo no reagente = + 5;
Nº de oxidação do fósforo no produto = zero.
Variação do Nox do P = 5.
b) 1 mol de $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ reage com 3 mols de SiO_2 e 5 mols de C.
8 mols de $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ reagirão com 24 mols de SiO_2 e 40 mols de C.
Logo, o reagente limitante é o SiO_2 . Assim, 18 mols de SiO_2 produzirão 6 mols de P_2 .
7. A equação química será dada por:
 $2\text{N}_2\text{H}_4 + \text{N}_2\text{O}_4 \rightarrow 3\text{N}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$
No N_2H_4 o número de oxidação do nitrogênio é - 2.
No N_2 o número de oxidação do nitrogênio é 0.
Isso significa que o nitrogênio sofre oxidação, logo, o N_2H_4 é o agente redutor.
A estrutura de Lewis para o N_2H_4 pode ser representada por:
 $\text{H} \cdot \ddot{\text{N}} \cdot \ddot{\text{N}} \cdot \text{H}$
 $\quad \quad \quad | \quad |$
 $\quad \quad \quad \text{H} \quad \text{H}$
8. a) HNO_3 - ácido nítrico;
 NH_4OH - hidróxido de amônio.
b) Nox do urânio no U_3O_8 : $+\frac{16}{3}$.
Nox do urânio no $(\text{NH}_4)_2\text{U}_2\text{O}_7$: + 6.
9. a) $2\text{PbS}_{(s)} + 8\text{H}_2\text{O}_{2(aq)} \rightarrow 2\text{PbSO}_{4(s)} + 8\text{H}_2\text{O}_{(l)}$
b) Agente redutor: PbS.
Agente oxidante: H_2O_2
c) $V = 2,43 \text{ mL}$

Exercícios propostos

1. B
2. D
3. C
4. a) +5
b) NH_4NO_3
5. E
6. D
7. B
8. a) São iguais e valem 0,095 g.
b) Nox = +5
9. D
10. D
11. A
12. A
13. a) Ítrio \rightarrow +3
Bário \rightarrow +2
Cobre \rightarrow +2
b) Soma dos Nox do Cu = +7
Nox comum \rightarrow +2
Nox incomum \rightarrow +3
14. E
15. B
16. A

17. D
18. B
19. a) $\text{Cl}_2 + 2\text{Br}^- \rightarrow 2\text{Cl}^- + \text{Br}_2$
b) Oxidante: Cl_2
Redutor: Br
20. F; V; V; V
21. B
22. C
23. A
24. B
25. E
26. a) $2\text{Al} + 3\text{CuCl}_2 \rightarrow 2\text{AlCl}_3 + 3\text{Cu}$
b) Oxidante: CuCl_2
Redutor: Al
27. A
28. E
29. a) 674,1 kg
b) C e CO
c) $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{CO}_3$
30. E
31. D
32. D
33. C
34. D
35. a) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$; etanol ou álcool etílico.
b) Nox do Cr: de +6 para +3; $x = 1$ e $y = 3$.
36. 49
37. 54
38. I.
a) $6\text{KClO}_3 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$
 $\rightarrow 2\text{HClO}_4 + 4\text{ClO}_2 + 3\text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$
b) Redutor: KClO_3
c) Oxidante: KClO_3
II.
a) $2\text{KMnO}_4 + 16\text{HCl} \rightarrow$
 $\rightarrow 2\text{KCl} + 2\text{MnCl}_2 + 8\text{H}_2\text{O} + 5\text{Cl}_2$
b) Redutor: HCl
c) Oxidante: KMnO_4
39. Equação da reação:
 $3\text{SO}_2 + 1\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 1\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$
 $\rightarrow 1\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + 1\text{K}_2\text{SO}_4 + 1\text{H}_2\text{O}$
O balanceamento é feito pelo método de oxirredução.
40. D
41. A
42. a) $\text{FeTiO}_3 + \text{CO} \rightarrow \text{Fe} + \text{TiO}_2 + \text{CO}_2$
b) $2\text{FeTiO}_3 + 7\text{Cl}_2 + 6\text{C} \rightarrow 2\text{TiCl}_4 + 2\text{FeCl}_3 + 6\text{CO}$
 $\quad \quad \quad | \quad \quad |$
 $\quad \quad \quad +2 \quad \quad 0 \quad \quad 0 \quad \quad -1 \quad \quad +3 \quad -1 \quad \quad +2$

	Elementos	Variação do número de oxidação
sofre oxidação	Fe	+2 para +3 = 1
	C	0 para +2 = 2
sofre redução	Cl	0 para -1 = 1

- c) Teremos:
 $1\text{FeTiO}_3 + \text{CO} \rightarrow 1\text{Fe} + \text{TiO}_2 + \text{CO}_2$
1 mol 56 g
 $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \dots\dots\dots \text{M}$
 $\text{M} = 56 \cdot 10^3 \text{ g ou } 5,6 \cdot 10^4 \text{ g}$
43. C
44. a) $x = 3$ e $y = 3$
agente oxidante: $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$
agente redutor: $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$
b) Forma-se 0,4 mol de Cr^{3+} no processo.
45. E
46. A
47. A
- Exercícios complementares
1. B
2. C
3. E

8 Oxirredução

Revisando

1. a) Quando os índios fervem o pó com a água quente estão realizando uma extração ou dissolução fracionada das substâncias envolvidas.
b) Com a utilização da água quente haverá uma elevação da temperatura, a solubilidade do corante será favorecida e ocorrerá um aumento no número de choques entre os reagentes. Consequentemente, a velocidade de dissolução aumentará.
c) Sim. O suco de jenipapo ivá é incolor e depois que seca fica preto (oxidação em presença do ar), isso indica que ocorre uma transformação química evidenciada pela mudança de cor.
2. a) O elemento é o ferro. Como o seu número atômico é 26, o número de nêutrons do isótopo de massa atômica 56 é: $56 - 26 = 30$.

27. a) $H^+ \rightarrow$ ácido: recebe par de elétrons no H_3O^+ .
 $H_2O \rightarrow$ base: cede par de elétrons no H_3O^+
 b) $Cl^- \rightarrow$ base: cede par de elétrons no BCl_4^-
 $BCl_3 \rightarrow$ ácido: recebe par de elétrons no BCl_4^-
28. a) H^+ : ácido de Lewis (receptor de par de e^-).
 NH_3 : base de Lewis (doadora de par de e^-).
 b) Cu^{2+} : ácido de Lewis (receptor de par de e^-).
 OH^- : base de Lewis (doadora de par de e^-).
29. A
 30. E
 31. C
 32. B
 33. E
34. a) $\begin{array}{c} H \\ | \\ :N:H \\ | \\ H \end{array}$
 b) Básicas, já que possui pares de elétrons disponíveis à cessão.
35. 29
36. a) $C_6H_5COOH_{(aq)} \rightarrow C_6H_5COO^-_{(aq)} + H^+$
 b) Baixos pHs indicam meios bastante ácidos, o que desloca o equilíbrio anterior no sentido do ácido não ionizado. Esse fato parece indicar que a forma não ionizada é a responsável pelo efeito inibidor sobre os microrganismos.
37. V; V; F; V; V
 38. E
 39. C
 40. C
 41. B
42. a) Sabemos que o ânion ClO^- provém de um ácido fraco e sofre hidrólise, tornando o meio básico: $ClO^-_{(aq)} + H-OH \rightarrow HClO + OH^-_{(aq)}$. Isso é explicado na primeira equação, mas utilizando uma forma antiga para descrever o fenômeno, escrevendo a hidrólise de ambas as espécies, Ca^{2+} e ClO^- . Vejamos:
 $Ca(OC_2)_2(s) + 2H_2O(l) \rightarrow 2HOC_2(aq) + Ca(OH)_2(aq)$
 Agora temos que considerar que o ácido produzido é fraco ($HClO$) e a base é forte ($Ca(OH)_2$); dessa forma, o meio fica básico, em um resultado similar ao encontrado acima.
 *Obs.: A segunda reação, que descreve o poder oxidante do ácido hipocloroso: $HOC_2(aq) + H^+_{(aq)} + 2e^- \rightarrow Cl^-_{(aq)} + H_2O(l)$, contribui para tornar o meio básico, já que captura cátions H^+ .
 b) Como o meio fica básico, deve-se utilizar um ácido para neutralizar a solução, ou melhor, torná-la quase neutra, com $pH = 7,4$. Para isso, utilizamos o ácido clorídrico:
 $HCl(aq) \rightarrow H^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}$
 $H^+_{(aq)} + OH^-_{(aq)} \rightarrow H_2O(l)$
43. C
 44. V; V; F; F; F
 45. A
 46. D
 47. 23
48. a) $Al_2(SO_4)_3 + 6H_2O \rightleftharpoons 2Al(OH)_3 \downarrow + 6H^+ + 3SO_4^{2-}$
 b) Al_2O_3 é um óxido de caráter básico e, portanto, reage com água produzindo $Ca(OH)_2$:
 $CaO + H_2O \rightarrow Ca(OH)_2$
 O hidróxido de cálcio formado reage com ácido sulfúrico:
 $Ca(OH)_2 + H_2SO_4 \rightarrow CaSO_4 + 2H_2O$
 Os íons H^+ resultantes da hidrólise são neutralizados pelos íons OH^- . Portanto, a adição de cal provoca diminuição da acidez.
49. A
 50. B
 51. D
 52. C

53. a) $OH^-_{(aq)}$ reage com $H^+_{(aq)}$, deslocando o equilíbrio no sentido da formação de $Fe(OH)_3$.
 b) Devem ser ácidas, para que o equilíbrio esteja deslocado no sentido do $Fe^{3+}_{(aq)}$.
54. a) $NH_4^+_{(aq)} \rightarrow H^+_{(aq)} + NH_3(aq)$
 b) $K = \frac{[H^+][NH_3]}{[NH_4^+]}$
 c) $[NH_4^+] = [NH_3] = X$
 $K = \frac{([H^+][NH_3])}{[NH_4^+]} = \frac{([H^+] \cdot X)}{X}$
 $K = [H^+] = 1 \cdot 10^{-9}$
 $pH = -\log 10^{-9}$, então: $pH = 9$.
 d) K (item c) $> K_w$
 $NH_4Cl + HOH \rightarrow H^+ + Cl^- + NH_4OH$
 (base fraca)
 A solução é ácida por causa da presença de H^+ .
55. a) Acetato de sódio \rightarrow básico
 Cloreto de sódio \rightarrow neutro
 Cloreto de amônio \rightarrow ácido
 $CH_3COONa_{(s)} + H_2O(l) \rightarrow CH_3COOH_{(aq)} + Na^+_{(aq)} + OH^-_{(aq)}$
 $NH_4Cl_{(s)} + H_2O(l) \rightarrow NH_4OH_{(aq)} + H^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}$
 b) Hidrólise do sal ou salina.
56. a) $R^+R''NH_2^+ Cl^-_{(aq)} \rightleftharpoons R^+R''NH_2^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}$
 b) Com a dissolução desse medicamento em água, ocorre a formação de um ácido forte e de uma base fraca; portanto, o meio fica ácido.
 c) 0,60 g/L.
57. a) $CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3H_2$
 $\Delta H = H(\text{produtos}) - H(\text{reagentes})$
 $\Delta H = -110 \text{ kJ} - (-317 \text{ kJ}) = +207 \text{ kJ}$
 b) Hidrolisando o K_2CO_3 , observamos caráter básico: $CO_3^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HCO_3^- \rightleftharpoons OH^-$ (I)
 O CO_2 tem caráter ácido:
 $CO_2 + H_2O \rightleftharpoons H_2CO_3 \rightleftharpoons H^+ + HCO_3^-$ (II)
 Somando (I) e (II), temos:
 $CO_3^{2-} + CO_2 + H_2O \rightarrow 2HCO_3^-$
 O CO_2 é absorvido.
58. D
 59. E
60. a) $Pb(NO_3)_2(aq) + 2KCl(aq) \rightarrow PbCl_2(s) + 2KNO_3(aq)$
 $or Pb^{2+}_{(aq)} + 2NO_3^-_{(aq)} + 2K^+_{(aq)} + 2Cl^-_{(aq)} \rightarrow PbCl_2(s) + 2K^+_{(aq)} + 2NO_3^-_{(aq)}$
 As espécies no bquer são:
 $NO_3^-_{(aq)}$, $K^+_{(aq)}$ e $PbCl_2(s)$
 Temos ainda pequenas quantidades de Pb^{2+} e Cl^- , decorrentes da baixa solubilidade do $PbCl_2$ sólido.
 b) Cloreto de chumbo II.
 c) $PbCl_2(s) \rightarrow Pb^{2+}_{(aq)} + 2Cl^-_{(aq)}$
 $K_{ps} = [Pb^{2+}] \cdot [Cl^-]^2$
61. B
 62. A
63. a) $CaSO_4(s) \rightarrow Ca^{2+}_{(aq)} + SO_4^{2-}_{(aq)}$
 $\Rightarrow K_{ps} = [Ca^{2+}][SO_4^{2-}]$
 $\Rightarrow K_{ps} = (5,0 \cdot 10^{-3})^2 = 2,5 \cdot 10^{-5}$
 b) $5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot L^{-1} \cdot 0,5 \text{ L} = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$
 c) $2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot 136 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 0,34 \text{ g}$.
64. a) Em A (fase aquosa), temos $Ca^{2+}_{(aq)}$ e $OH^-_{(aq)}$
 Em B (fase sólida), temos $Ca(OH)_2(s)$.
 b) $Ca(OH)_2(s) \rightarrow Ca^{2+}_{(aq)} + 2OH^-_{(aq)}$
 c) Solubiliza-se $x \rightarrow x + 2x \Rightarrow K_c = x \cdot (2x)^2 = 4x^3$.
 d) $x = (6,5 \cdot 10^{-6}/4)^{1/3} = 0,012 \text{ mol/L}$
65. a) Na fase aquosa, temos $Ag^+_{(aq)}$ e $PO_4^{3-}_{(aq)}$, na fase sólida, $Ag_3PO_4(s)$.
 b) $Ag_3PO_4(s) \rightarrow 3Ag^+_{(aq)} + PO_4^{3-}_{(aq)}$
 c) Solubiliza-se $x \rightarrow 3x + x \Rightarrow x \Rightarrow K_{ps} = (3x)^3 \cdot x = 27x^4$.
 d) $x = (2,8 \cdot 10^{-18}/27)^{1/4} = 1,8 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$
66. A concentração no sangue = $4 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L} \ll 2 \cdot 10^{-3}$ (dose letal). Não há risco.
 67. $[PO_4^{3-}] = 3,5 \cdot 10^{-9} \text{ mol/L}$
68. a) Como $Q_{ps} < K_{ps}$, não ocorre precipitação.
 b) $[Ca^{2+}] = 6 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$
69. D
 70. D
 71. D

72. D
 73. O sólido formado é o cloreto de prata, pois é favorecida a formação do sal com menor PS.
 74. a) $[Ba^{2+}] = \sqrt{K_{ps}} = 4,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$
 b) Considere o equilíbrio em fase heterogênea: $BaSO_4(s) \rightarrow Ba^{2+}_{(aq)} + SO_4^{2-}_{(aq)}$
 A adição de SO_4^{2-} diminui a concentração de íons Ba^{2+} , pois desloca o equilíbrio para a formação do sólido.
75. a) 55,6 L
 b) Seria insuficiente. São necessários $3,3 \cdot 10^{25} \text{ L}$.

76. a)

$CaF_2(s)$	\rightleftharpoons	$Ca^{2+}_{(aq)}$	$+ 2F^-_{(aq)}$
Dissolveu	X	-o-	-o-
Produziu	-o-	x	2x

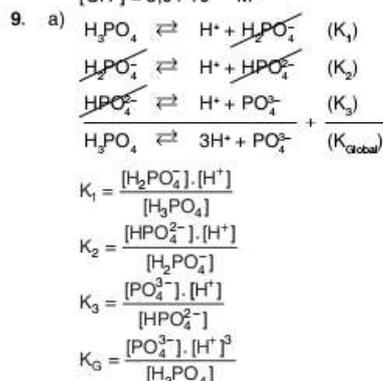
- $K_{ps} = [Ca^{2+}][F^-]^2$
 $3,2 \cdot 10^{-11} = x(2x)^2$
 $x = 2,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$
 $[F^-] = 2 \cdot 2,0 \cdot 10^{-4} = 4,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$
 $4,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L} \cdot 19 \text{ g/mol} = 7,6 \cdot 10^{-3} \text{ g/L}$
 Como 1 L de água tem massa de 1 kg ou 1.000 g:
 $7,6 \cdot 10^{-3} \text{ g} \rightarrow 10^3 \text{ g}$
 $x \rightarrow 10^6 \text{ g}$
 $x = 7,6 \text{ g}$
 Possuir 7,6 g em 1 milhão de gramas corresponde a 7,6 ppm, concentração superior a 1 ppm.
- b) O íon alumínio sofre hidrólise:
 $Al^{3+} + H_2O \rightleftharpoons H^+ + [Al(OH)]^{2+}$
 Se escrevermos a equação de forma moderna e correta, devemos começar considerando que o íon alumínio sofre, inicialmente, hidratação:
 $Al^{3+} + 6H_2O \rightleftharpoons [Al(H_2O)_6]^{3+}$
 Escrevendo a equação de hidrólise também de forma moderna (com liberação de H_3O^+):
 $[Al(H_2O)_6]^{3+} + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + [Al(H_2O)_5(OH)]^{2+}$
 A ionização do ácido fluorídrico é representada por:
 $HF_{(aq)} + H_2O_{(aq)} \rightleftharpoons H_3O^+_{(aq)} + F^-_{(aq)}$
 Como a hidrólise do Al^{3+} introduz íons H_3O^+ à água, o equilíbrio descrito desloca-se para a direita, diminuindo a concentração de ânions fluoreto.
 Por fim, escrevendo a equação de dissolução com dissociação da fluorita na água, teremos: $CaF_2(s) \rightleftharpoons Ca^{2+}_{(aq)} + 2F^-_{(aq)}$
 Com a diminuição da concentração de fluoreto (F^-) em água, o equilíbrio desloca-se para a direita, no sentido da dissolução da fluorita.
77. $[Ag^+] = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$
78. a) $4,22 \cdot 10^2 \text{ mol} \cdot L^{-1}$
 b) A equação balanceada para a neutralização é:
 $H_2SO_4(aq) + Ba(OH)_2(aq) \rightarrow BaSO_4(s) + 2H_2O(l)$
 No ponto de equivalência, todo o hidróxido de bário será convertido em sulfato de bário, o que significa que haverá uma diminuição na condutividade da solução e, portanto, diminuição da intensidade do brilho da lâmpada, por causa da diminuição de íons em solução. Logo após a adição do primeiro excesso de ácido sulfúrico, irá se observar um novo aumento da luminosidade. O ponto onde a luz se apaga e volta a brilhar poderá ser usado como indicativo de que o ponto de equivalência foi atingido.
79. A

Exercícios complementares

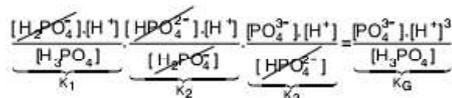
1. C
 2. a) $pH = 9$

b) A acidez do limão tende a neutralizar o meio básico, diminuindo a concentração de íons OH⁻ e deslocando o equilíbrio para o lado direito. Isso provoca a diminuição da concentração da metilamina, que é a substância responsável pelo odor característico do peixe.

3. D
 4. $x = 6,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$
 5. D
 6. C
 7. C
 8. a) $K_a = 8,0 \cdot 10^{-7}$
 b) $[\text{CH}_3\text{COO}^-] = 2,0 \cdot 10^{-4} \text{ M}$
 c) $\text{pH} = 3,70$
 d) $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{CH}_3\text{COO}^-] = 2,0 \cdot 10^{-4} \text{ M}$
 $[\text{CH}_3\text{COOH}] = (0,05 - 2,0 \cdot 10^{-4}) = 0,05 \text{ M}$
 $[\text{OH}^-] = 5,0 \cdot 10^{-11} \text{ M}$



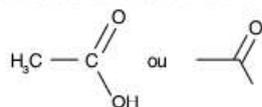
b)



10. a) $[\text{H}^+] = 2,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$
 b) $\text{pH} = 2,7$
 c) $K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{R-COO}^-]}{[\text{R-COOH}]}$
 d) $[\text{H}^+] = 0,1 \text{ mol/L}$
 e) O ácido monocarboxílico, por ser mais fraco, deve estar em maior quantidade e, portanto, neutraliza mais NaOH.

11. E
 12. E
 13. I, II, III, IV
 14. B
 15. B

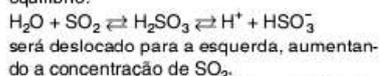
16. Fórmula estrutural do ácido etanoico:



$\text{pH} = 2$

17. a) Sabe-se que a constante de equilíbrio aumenta com o aumento da temperatura. Com base no gráfico II, percebemos que K_w (constante de ionização da água) é igual a 10^{-14} , ($\text{pH} + \text{pOH} = 14$); logo, a temperatura correspondente é 25°C . Para o gráfico I, temos uma constante de ionização igual a 10^{-12} ($\text{pH} + \text{pOH} = 12$), isso significa que a temperatura é superior a 25°C . Para o gráfico III, temos uma constante de ionização igual a 10^{-15} ($\text{pH} + \text{pOH} = 15$), isso significa que a temperatura é inferior a 25°C .
 b) Para uma amostra de água pura, $\text{pH} = \text{pOH}$. De acordo com o gráfico III, isso ocorre para o pH de 7,5.

18. a) $\text{H}_2\text{O} + \text{SO}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{SO}_3 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HSO}_3^-$
 b) A diminuição do pH implica o aumento da concentração de H⁺. Consequentemente, o equilíbrio:



- c) Sabemos que: $K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}$ (25°C e 1 atm).

Se $[\text{OH}^-] = 1,0 \cdot 10^{-10} \text{ M}$, substituindo esse valor na equação anterior, teremos:
 $[\text{H}^+] \cdot 1,0 \cdot 10^{-10} = 10^{-14}$

$$[\text{H}^+] = 10^{-4} \Rightarrow \text{pH} = 4$$

De acordo com a tabela dada, de 1,5 até 6,5 (pH), o composto predominante na solução é o íon hidrogenossulfito hidratado (HSO₃⁻).

19. E
 20. B
 21. B
 22. E
 23. E
 24. E

25. a) $\text{HSO}_4^- / \text{SO}_4^{2-}$ e $\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3$
 b) $\text{N}_2\text{H}_5^+ / \text{N}_2\text{H}_4$ e $\text{HSO}_4^- / \text{SO}_4^{2-}$
 c) $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} / \text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-$ e $\text{CH}_3\text{NH}_2 / \text{CH}_3\text{NH}^+$
 d) $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} / [\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}]^{2+}$ e $\text{H}_2\text{O} / \text{OH}^-$

26. D
 27. A
 28. C
 29. D
 30. V; F; F; V; F

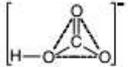
31. C
 32. B
 33. B
 34. A
 35. a) $\text{pH} = 4,0$
 b)

Bicarbonato como base	$\text{HCO}_3^- (\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} (\text{l}) \rightarrow \text{H}_2\text{CO}_3 (\text{aq}) + \text{OH}^- (\text{aq})$
Bicarbonato como ácido	$\text{HCO}_3^- (\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} (\text{l}) \rightarrow \text{CO}_3^{2-} (\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+ (\text{aq})$

- c) A mudança de estado físico (sólido para gasoso) é a sublimação. A geometria molecular do dióxido de carbono ($\text{O} = \text{C} = \text{O}$) é linear.
 d) Teremos:
 $V_{\text{CO}_2} = 0,8 \text{ L ou } 800 \text{ mL}$

36. C
 37. C
 38. A
 39. a) Em pH 7,6, para qualquer pressão de O₂, o gráfico aponta maior % de O₂ transportado.
 b) Como o NH₄⁺ sofre hidrólise ácida:
 $\text{NH}_4^+ (\text{aq}) + \text{HOH} (\text{l}) \rightarrow \text{NH}_3 (\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+ (\text{aq})$
 Deve ser indicado para diminuir o pH do sangue durante a alcalose.

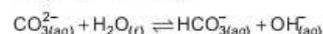
40. A
 41. E

42. a) 
 $\text{HCO}_3^- + \text{HOH} \rightarrow \text{H}_2\text{CO}_3 + \text{OH}^-$
 b) CO₂: Dióxido de carbono.
 NaOH: Hidróxido de sódio.

43. A
 44. C
 45. B
 46. 17
 47. E
 48. B
 49. a) De acordo com o enunciado, essa reação na presença de íons, como cromo, zinco, ou ferro, e sais, como NaCl/O, KI, ocorre de forma

significativa, evidenciada pela emissão de luz azul. Assim, pode-se concluir que essas espécies químicas atuam como catalisadores. Portanto, essas espécies químicas aumentam a velocidade da reação significativamente. Exames definitivos da presença de sangue são geralmente catalíticos e envolvem muitas vezes o uso de um oxidante, como a água oxigenada, um meio básico e um indicador que muda de cor (ou luminescente). A molécula de hemoglobina presente no sangue tem em sua estrutura um átomo central de ferro, complexo denominado Heme. A água oxigenada e o luminol são os principais agentes da reação química, mas para que produzam um brilho, precisam de um catalisador para acelerar o processo. A mistura assim evidencia a presença desse catalisador, no caso o íon ferro contido na hemoglobina.

- b) Deve-se utilizar o carbonato de sódio (Na₂CO₃) para substituir o NaOH, pois a hidrólise dos íons carbonato resultará em um meio básico, que pode ser representado pela reação química a seguir:



50. E
 51. C
 52. $\text{pH} = 4,63$; ácido.
 53. $\text{pH} = 9,52$; básico.
 54. C
 55. $K_a = 0,92$ e $\text{pH} = 9,23$
 56. a) A partir do gráfico, a solubilidade igual a 0,2 mol/L corresponde a $\text{pH} \gg 3,5$. A partir desse pH começa a precipitação. Quando o pH chegar a 4, todo o alumínio terá precipitado, já que a solubilidade nessas condições é zero.
 b) Com o pH entre 2 e 3, teremos apenas Fe(OH)₃ precipitado.
 c) O pH da água pura é 7. A solubilidade de ambas é, segundo o gráfico, zero.

57. C
 58. B
 59. a) A dose letal para o indivíduo de 60 kg é:

$$\frac{25 \text{ mg}}{\text{kg}} \cdot 60 \text{ kg} = 1.500 \text{ mg}$$

A equação de solubilidade é:
 $\text{BaSO}_4 (\text{s}) = \text{Ba}^{2+} (\text{aq}) + \text{SO}_4^{2-} (\text{aq})$

A expressão do K_{ps} é:
 $K_{ps} = [\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}]$ que resulta:

$$1,10 \cdot 10^{-10} = x^2 \Rightarrow x = 1,10 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$$

A quantidade em gramas de Ba²⁺ em 0,2 L da solução é:

$$\frac{10^{-5} \text{ mol}}{\text{L}} \cdot \frac{137 \text{ g}}{\text{mol}} \cdot 0,2 \text{ L} = 0,274 \cdot 10^{-3} \text{ g, ou}$$

0,274 mg, muito abaixo do limite letal de 1.500 mg.

- b) Cálculo da dose letal:

$$\frac{25 \text{ mg}}{\text{kg}} \cdot 40 \text{ kg} = 1.000 \text{ mg} = 1 \text{ g}$$

Como a solubilidade do Ba²⁺ é de 10^{-5} mol/L , teremos:

$$\frac{1 \text{ L}}{10^{-5} \text{ mol}} \cdot \frac{1 \text{ mol}}{137 \text{ g}} \cdot 1 \text{ g} = 730 \text{ L}$$

60. Escrevendo a equação de dissolução do sulfato de cálcio: $K_{ps} = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}]$
 A chave da questão agora é: enquanto há água, as concentrações vão aumentando, mas mantêm sempre a proporção:
 $6 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L de Ca}^{2+} / 2 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L de SO}_4^{2-}$. Se, ao iniciar-se a cristalização, $[\text{SO}_4^{2-}] = x$, $[\text{Ca}^{2+}] = 3x$.

