



Ricardo Feltre

Engenheiro Químico pela Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.
Doutor em Engenharia Química pela Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.
Professor de Química em cursos pré-vestibulares e em cursos superiores.

QUÍMICA

Volume **2**



OTTO FROGGE / CORBIS - STOCK PHOTOS

Físico-Química

Livro não-consumível

Componente curricular: Química

Ilustrações: Adilson Secco, Alessandro Passos da Costa, Nelson Matsuda



6ª edição
São Paulo, 2004

 **Moderna**



Título original: *QUÍMICA*

© Ricardo Feltre, 2004

 **Moderna**

Coordenação editorial: José Luiz Carvalho da Cruz
Edição de texto: Alexandre da Silva Sanchez, Flávia Schiavo, Regina Gimenez
Colaboradora: Soraya Saadeh (Manual do Professor)
Revisão técnica: Murilo Sérgio da Silva Julião, Soraya Saadeh
Revisão editorial: Cláudia Bortolado
Preparação de texto: Regina Gimenez
Assistência editorial: Joel de Jesus Paulo, Rosane Cristina Thahira, Regiane de Cássia Thahira
Coordenação de design e projetos visuais: Sandra Botelho de Carvalho Homma
Projeto gráfico: Marta Cerqueira Leite, Sandra Botelho de Carvalho Homma
Capa: Luiz Fernando Rubio
Foto: Navio enferrujado
© Otto Rogge/Corbis-Stock Photos
Coordenação de produção gráfica: André Monteiro, Maria de Lourdes Rodrigues
Coordenação de revisão: Estevam Vieira Léo Jr.
Revisão: Lápiz Litteris Denise de Almeida Editoração, Lumi Casa de Edição Ltda.
Coordenação de arte: Wilson Gazzoni Agostinho
Edição de arte: Wilson Gazzoni Agostinho
Editoração eletrônica: Setup Bureau Editoração Eletrônica
Coordenação de pesquisa iconográfica: Ana Lucia Soares
Pesquisa iconográfica: Vera Lucia da Silva Barrionuevo
As imagens identificadas com a sigla CID foram fornecidas pelo Centro de Informação e Documentação da Editora Moderna.
Coordenação de tratamento de imagens: Américo Jesus
Tratamento de imagens: Luiz C. Costa
Saída de filmes: Helio P. de Souza Filho, Marcio H. Kamoto
Coordenação de produção industrial: Wilson Aparecido Troque
Impressão e acabamento:

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
(Câmara Brasileira do Livro, SP, Brasil)

Feltre, Ricardo, 1928- .
Química / Ricardo Feltre. — 6. ed. —
São Paulo : Moderna, 2004.

Obra em 3 v.
Conteúdo: V. 1. Química geral — v. 2.
Físico-química — v. 3. Química orgânica
Bibliografia.

1. Química (Ensino médio) 2. Físico-química
(Ensino médio) — Problemas, exercícios etc.
I. Título.

04-2879

CDD-540.7

Índices para catálogo sistemático:

1. Química : Ensino médio 540.7

Reprodução proibida. Art. 184 do Código Penal e Lei 9.610 de 19 de fevereiro de 1998.

Todos os direitos reservados

EDITORA MODERNA LTDA.

Rua Padre Adelino, 758 - Belenzinho
São Paulo - SP - Brasil - CEP 03303-904
Vendas e Atendimento: Tel. (0_ _11) 6090-1500
Fax (0_ _11) 6090-1501
www.moderna.com.br
2005

Impresso no Brasil

1 3 5 7 9 10 8 6 4 2



APRESENTAÇÃO

Em seus três volumes, esta obra procura contribuir para o ensino da Química entre os alunos do Ensino Médio. Nela são apresentados os conhecimentos básicos da Química e suas aplicações mais importantes. Continuamos nos guiando para a simplificação da teoria, na articulação desta com os fatos do cotidiano e na diversificação dos exercícios.

Para atingir essa finalidade, cada capítulo da obra foi dividido em tópicos que visam tornar a exposição teórica gradual e didática. No final de cada tópico, propusemos algumas perguntas cuja finalidade é a revisão das idéias principais aí desenvolvidas, seguindo-se também uma série de exercícios sobre o que foi discutido.

Em todos os capítulos foram colocados, em muitas oportunidades, boxes com curiosidades e aplicações da Química, pequenas biografias de cientistas, sugestões de atividades práticas e leituras. A intenção dessas seções foi proporcionar maior articulação dessa ciência com outras, como a Matemática, a Física e a Biologia, e também com os avanços tecnológicos.

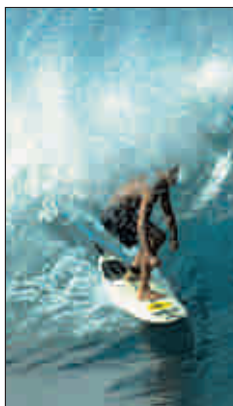
Agradecemos aos professores e aos alunos que prestigiam nossa obra e reiteramos que críticas e sugestões serão sempre bem recebidas.

O autor



SUMÁRIO

Capítulo 1 SOLUÇÕES



1. Dispersões, 2
 - 1.1. Introdução, 2
 - 1.2. Classificação das dispersões, 2
 - 1.3. Principais características dos sistemas dispersos, 3

2. Soluções, 4
 - 2.1. Introdução, 4
 - 2.2. Classificações das soluções, 4
 - 2.3. Mecanismo da dissolução, 4
 - 2.4. Regra de solubilidade, 7
 - 2.5. O fenômeno da saturação de uma solução, 7
 - 2.6. Curvas de solubilidade, 8
 - 2.7. Solubilidade de gases em líquidos, 9
 - Box: Mergulho submarino, 11
 - Atividades práticas, 11
 - Revisão, 12
 - Exercícios, 12 ■ Exercícios complementares, 15

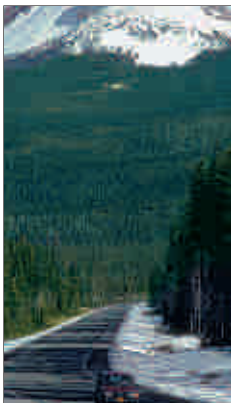
3. Concentração das soluções, 16
 - 3.1. Concentração comum ou, simplesmente, concentração (C), 17
 - Revisão, 19
 - Exercícios, 19 ■ Exercícios complementares, 21
 - 3.2. Título ou fração em massa (ζ), 21
 - Revisão, 22
 - Exercícios, 23
 - 3.3. Concentração em mols por litro ou molaridade (M), 24
 - Revisão, 25
 - Exercícios, 25 ■ Exercícios complementares, 27
 - Exercícios, 28 ■ Exercícios complementares, 29
 - 3.4. Fração em mols ou fração molar (x), 29
 - Revisão, 29
 - Exercícios, 30
 - 3.5. Concentração molal ou molalidade (W), 30
 - Revisão, 31
 - Exercícios, 31
 - 3.6. Outros tipos de concentração, 32
 - Revisão, 32
 - Exercícios, 33



- 4. Diluição das soluções, 33
 - Revisão, 35
 - Exercícios, 35 Exercícios complementares, 38
- 5. Misturas de soluções, 39
 - 5.1. Mistura de duas soluções de um mesmo soluto, 39
 - Revisão, 40
 - Exercícios, 40 Exercícios complementares, 41
 - 5.2. Mistura de duas soluções de solutos diferentes que não reagem entre si, 42
 - Exercícios, 42
 - 5.3. Mistura de duas soluções de solutos diferentes que reagem entre si, 43
 - Exercícios, 45 Exercícios complementares, 45
- 6. Análise volumétrica ou volumetria, 46
 - Atividades práticas, 48
 - Revisão, 48
 - Exercícios, 48 Exercícios complementares, 51
 - Leitura, 52 Questões sobre a leitura, 53
 - Desafios, 54

Capítulo 2

PROPRIEDADES COLIGATIVAS



- 1. A evaporação dos líquidos puros, 59
 - 1.1. Pressão máxima de vapor de um líquido puro, 59
 - 1.2. Influência da temperatura na pressão máxima de vapor, 60
 - Box: A umidade do ar, 60
 - 1.3. Influência da natureza do líquido, 60
 - 1.4. Influência da quantidade de líquido ou de vapor presentes, 61
 - Revisão, 61
 - Exercícios, 61
- 2. A ebulição dos líquidos puros, 62
 - 2.1. Introdução, 62
 - 2.2. A influência da pressão externa na temperatura de ebulição, 63
 - 2.3. Comparando líquidos diferentes, 64
 - Revisão, 65
 - Exercícios, 65
- 3. O congelamento dos líquidos puros, 66
 - 3.1. O congelamento da água pura, 66
 - 3.2. As mudanças de estado das substâncias puras, 68
 - Revisão, 69
 - Exercícios, 69





4. Soluções de solutos não-voláteis e não-iônicos, 70
 - *Box*: O caso do café requentado, 71
5. A Lei de Raoult, 72
 - Atividades práticas, 73
 - Revisão, 73
 - Exercícios, 74 ■ Exercícios complementares, 76
6. Osmometria, 77
 - 6.1. Conceitos gerais, 77
 - 6.2. Leis da osmometria, 80
 - 6.3. Classificação das soluções, 81
 - 6.4. Determinação de massas moleculares, 81
 - 6.5. A pressão osmótica e os seres vivos, 81
 - 6.6. Conclusões, 83
 - Atividades práticas, 83
 - Revisão, 83
 - Exercícios, 84 ■ Exercícios complementares, 84
7. As propriedades coligativas nas soluções iônicas, 85
 - Revisão, 87
 - Exercícios, 87 ■ Exercícios complementares, 89
 - Leitura, 90 ■ Questões sobre a leitura, 92
 - Desafios, 92

Capítulo 3

TERMOQUÍMICA



1. A energia e as transformações da matéria, 95
 - 1.1. Conceitos gerais, 95
 - 1.2. Calorimetria, 96
 - *Box*: Alimentação e obesidade, 98
 - Atividades práticas — Pesquisa, 99
 - Revisão, 99
 - Exercícios, 99 ■ Exercícios complementares, 100
2. Por que as reações químicas liberam ou absorvem calor?, 101
 - 2.1. Energia interna, 101
 - 2.2. Entalpia, 102
 - *Box*: Latas inteligentes, 104
 - Revisão, 105
 - Exercícios, 105 ■ Exercícios complementares, 106
3. Fatores que influem nas entalpias (ou calores) das reações, 107
 - 3.1. Influência das quantidades de reagentes e de produtos, 107
 - 3.2. Influência do estado físico dos reagentes e dos produtos da reação, 107

- 3.3. Influência do estado alotrópico, 109
- 3.4. Influência da dissolução/diluição, 110
 - *Box*: Compressas de emergência, 110
- 3.5. Influência da temperatura na qual se efetua a reação química, 111
- 3.6. Influência da pressão, 111
- 4. Equação termoquímica, 111
 - Revisão, 112
 - Exercícios, 112 ■ Exercícios complementares, 114
- 5. Casos particulares das entalpias (ou calores) das reações, 115
 - 5.1. Estado padrão dos elementos e dos compostos químicos, 115
 - 5.2. Entalpia (ou calor) padrão de formação de uma substância (ΔH_f°), 116
 - 5.3. Entalpia (ou calor) de combustão de uma substância, 117
 - *Box*: Hidrogênio — Combustível do futuro?, 118
 - 5.4. Entalpia (ou calor) de neutralização, 119
 - 5.5. Energia de ligação, 120
 - 5.6. Generalizações, 121
 - Atividades práticas, 122
 - Revisão, 122
 - Exercícios, 123 ■ Exercícios complementares, 126
- 6. Lei de Hess, 128
 - 6.1. Conseqüências da lei de Hess, 129
 - Revisão, 130
 - Exercícios, 131 ■ Exercícios complementares, 135
 - Leitura, 137 ■ Questões sobre a leitura, 139
 - Desafios, 140

Capítulo 4

CINÉTICA QUÍMICA



- 1. Velocidade das reações químicas, 144
 - 1.1. Introdução, 144
 - 1.2. Conceito de velocidade média de uma reação química, 144
 - 1.3. A velocidade e a estequiometria das reações, 146
 - 1.4. Conceitos de velocidade instantânea e cinética química, 147
 - Revisão, 148
 - Exercícios, 148 ■ Exercícios complementares, 150
- 2. Como as reações ocorrem?, 150
 - 2.1. Condições fundamentais, 150
 - 2.2. A teoria das colisões, 150
 - Revisão, 151
 - Exercícios, 152
- 3. O efeito das várias formas de energia sobre a velocidade das reações químicas, 153
 - 3.1. O efeito da temperatura na velocidade das reações, 153
 - 3.2. O efeito da eletricidade na velocidade das reações, 156

3.3. O efeito da luz na velocidade das reações, 156

■ *Box*: Fotoquímica, 157

■ Revisão, 158

■ Exercícios, 158 ■ Exercícios complementares, 159

4. O efeito da concentração dos reagentes na velocidade das reações químicas, 160

4.1. Introdução, 160

4.2. A lei cinética da velocidade das reações, 161

4.3. O mecanismo das reações, 163

4.4. Ordem e molecularidade das reações, 164

■ Revisão, 164

■ Exercícios, 165 ■ Exercícios complementares, 167

5. O efeito dos catalisadores nas velocidades das reações químicas, 169

5.1. Introdução, 169

5.2. Conceitos fundamentais, 169

5.3. Mecanismo da catálise, 170

5.4. Ação do catalisador, 171

5.5. Principais catalisadores, 172

■ Atividades práticas, 173

■ Revisão, 174

■ Exercícios, 174 ■ Exercícios complementares, 175

■ Leitura, 176 ■ Questões sobre a leitura, 177

■ Desafios, 177

Capítulo 5

EQUILÍBRIOS QUÍMICOS HOMOGÊNEOS



1. Estudo geral dos equilíbrios químicos, 181

1.1. Conceito de reações reversíveis, 181

1.2. Conceito de equilíbrio químico, 182

1.3. Equilíbrios homogêneos e equilíbrios heterogêneos, 184

1.4. Grau de equilíbrio, 184

1.5. Constante de equilíbrio, 185

■ Revisão, 189

■ Exercícios, 189 ■ Exercícios complementares, 196

1.6. Constante de equilíbrios em termos de pressões parciais, 197

■ *Box*: O controle das reações químicas, 198

■ Revisão, 198

■ Exercícios, 199 ■ Exercícios complementares, 200

2. Deslocamento do equilíbrio, 201

2.1. Introdução, 201

2.2. Influência das concentrações dos participantes do equilíbrio, 202

2.3. Influência da pressão total sobre o sistema, 204

■ *Box*: O deslocamento que se vê, 205

■ *Box*: O deslocamento que se sente, 206



- 2.4. Influência da temperatura, 206
- 2.5. Influência do catalisador, 207
- 2.6. Resumo, 208
 - Atividades práticas, 208
 - Revisão, 209
 - Exercícios, 209 Exercícios complementares, 212
 - Leitura, 214 Questões sobre a leitura, 215
 - Desafios, 215

Capítulo 6

EQUILÍBRIOS IÔNICOS EM SOLUÇÕES AQUOSAS



- 1. Equilíbrios iônicos em geral, 219
 - 1.1. Conceitos iniciais, 219
 - 1.2. Lei da diluição de Ostwald, 220
 - 1.3. Efeito do íon comum, 221
 - 1.4. Efeito de íons não comuns, 222
 - Revisão, 223
 - Exercícios, 223 Exercícios complementares, 224
- 2. Equilíbrio iônico na água/pH e pOH, 225
 - 2.1. Introdução, 225
 - 2.2. Equilíbrio iônico na água/produto iônico da água, 226
 - Revisão, 228
 - Exercícios, 228
 - 2.3. Os conceitos de pH e de pOH, 228
 - Box: Revisão matemática — logaritmos, 229
 - Revisão, 231
 - Exercícios, 232 Exercícios complementares, 236
 - 2.4. A medida do pH na prática, 237
 - Atividades práticas, 239
 - Revisão, 239
 - Exercícios, 239
 - 2.5. Solução-tampão, 240
 - Box: Um tampão vital — Nosso sangue, 242
 - Atividade prática, 242
 - Revisão, 243
 - Exercícios, 243
- 3. Hidrólise de sais
 - 3.1. Conceitos fundamentais, 244
 - 3.2. Casos fundamentais, 244
 - 3.3. Grau e constante de hidrólise, 246
 - 3.4. Curvas de titulação, 247
 - Revisão, 248
 - Exercícios, 248 Exercícios complementares, 251
 - Leitura, 253 Questões sobre a leitura, 253
 - Desafios, 254

Capítulo 7

EQUILÍBRIOS HETEROGÊNEOS



1. Introdução, 259
2. Aplicação da lei da ação das massas aos equilíbrios heterogêneos, 259
 - Revisão, 260
 - Exercícios, 260 Exercícios complementares, 262
3. Deslocamento do equilíbrio heterogêneo, 262
 - 3.1. Influência da temperatura, 262
 - 3.2. Influência da pressão total sobre o sistema, 263
 - 3.3. Influência da adição ou retirada de um participante do equilíbrio, 263
 - Revisão, 264
 - Exercícios, 265 Exercícios complementares, 267
4. Produto de solubilidade (K_{ps}), 267
 - 4.1. Introdução, 267
 - 4.2. O conceito de produto de solubilidade, 268
 - Box: Um erro em um exame clínico, 269
 - 4.3. Previsão das reações de precipitação, 270
 - 4.4. Efeito do íon comum, 270
 - Revisão, 271
 - Exercícios, 271 Exercícios complementares, 274
 - Leitura, 275 Questões sobre a leitura, 277
 - Desafios, 278

Capítulo 8

ELETROQUÍMICA – OXI-REDUÇÃO E PILHAS ELÉTRICAS



1. Introdução, 282
2. Reações de oxidação-redução, 283
 - 2.1. Conceitos de oxidação, redução, oxidante e redutor, 283
 - 2.2. Conceito de número de oxidação ($N_{ox.}$), 283
 - 2.3. Números de oxidação usuais, 285
 - 2.4. Cálculo dos números de oxidação, 285
 - Revisão, 286
 - Exercícios, 286
3. O acerto dos coeficientes ou balanceamento das equações de oxidação-redução, 287
 - Revisão, 291
 - Exercícios, 291 Exercícios complementares, 293
4. A pilha de Daniell, 294
 - 4.1. Introdução, 294
 - 4.2. A montagem e o funcionamento da pilha de Daniell, 295
 - 4.3. Outras montagens da pilha de Daniell, 297
 - Box: O nascimento das pilhas elétricas, 298
 - Atividades práticas, 299
 - Revisão, 300
 - Exercícios, 300 Exercícios complementares, 301

5. A força eletromotriz (fem) das pilhas, 302
 - 5.1. A natureza dos metais formadores da pilha, 303
 - 5.2. As concentrações das soluções empregadas, 303
 - 5.3. A temperatura da pilha, 303
6. Eletrodo-padrão de hidrogênio, 303
7. Tabela dos potenciais-padrão de eletrodo, 305
8. Cálculo da força eletromotriz (fem) das pilhas, 306
 - Revisão, 308
 - Exercícios, 308
 - Exercícios complementares, 310
9. Previsão da espontaneidade das reações de oxi-redução, 311
 - Revisão, 313
 - Exercícios, 313
 - Exercícios complementares, 314
10. As pilhas em nosso cotidiano, 315
 - 10.1. Introdução, 315
 - 10.2. Acumulador ou bateria de automóvel ou bateria de chumbo, 316
 - 10.3. Pilha de Leclanché, 317
 - 10.4. Pilhas alcalinas, 318
 - 10.5. Pilha de mercúrio, 318
 - 10.6. Pilha de níquel-cádmio, 319
 - 10.7. Pilha de lítio ou pilha de lítio-iodo, 319
 - Box: O perigoso descarte das pilhas e baterias, 320
 - 10.8. Pilha ou célula de combustível, 321
 - Revisão, 322
 - Exercícios, 322
 - Exercícios complementares, 323
11. Corrosão, 324
12. As reações de oxi-redução e os fenômenos biológicos, 326
 - Atividades práticas, 327
 - Revisão, 327
 - Exercícios, 327
 - Leitura, 328
 - Questões sobre a leitura, 329
 - Desafios, 330

Capítulo 9

ELETROQUÍMICA – ELETRÓLISE



1. Introdução, 334
2. Eletrólise ígnea, 335
3. Eletrólise em solução aquosa com eletrodos inertes, 337
4. Prioridade de descarga dos íons, 338
5. Eletrólise em solução aquosa com eletrodos ativos (ou reativos), 342
6. Comparando o funcionamento das pilhas com a eletrólise, 346
 - Atividades práticas, 347
 - Revisão, 347
 - Exercícios, 348
 - Exercícios complementares, 349
7. Aplicações da eletrólise, 351



8. A estequiometria das pilhas e da eletrólise, 352

■ *Box*: Um pouco de física, 353

■ Revisão, 354

■ Exercícios, 355 ■ Exercícios complementares, 359

■ Leitura, 360 ■ Questões sobre a leitura, 361

■ Desafios, 362

Capítulo 10

REAÇÕES NUCLEARES



1. O início da era nuclear/A descoberta da radioatividade, 365

2. Os efeitos das emissões radioativas, 366

3. Recordando alguns conceitos sobre a estrutura atômica, 368

4. A natureza das radiações e suas leis, 369

4.1. As emissões α , 369

4.2. As emissões β , 370

4.3. As emissões γ , 371

4.4. Conclusões, 371

■ Revisão, 372

■ Exercícios, 372 ■ Exercícios complementares, 373

5. Cinética das desintegrações radioativas, 374

■ Revisão, 375

■ Exercícios, 375 ■ Exercícios complementares, 377

6. Famílias radioativas naturais, 378

7. Reações artificiais de transmutação, 378

7.1. Histórico, 378

7.2. Tipos de reação de transmutação, 380

7.3. Elementos transurânicos, 380

■ Revisão, 382

■ Exercícios, 382 ■ Exercícios complementares, 383

8. Fissão nuclear, 383

8.1. Histórico, 383

8.2. A produção do urânio, 385

8.3. A bomba atômica, 387

8.4. Reatores atômicos ou nucleares, 387

9. Fusão nuclear, 390

■ Revisão, 391

■ Exercícios, 391 ■ Exercícios complementares, 392

10. Aplicações das reações nucleares, 392

11. Perigos e acidentes nucleares, 394

11.1. O acidente de Three-Mile Island, 394

11.2. O acidente de Chernobyl, 394

11.3. O acidente de Goiânia, 395

■ Revisão, 395

■ Exercícios, 395 ■ Exercícios complementares, 396

■ Leitura, 396 ■ Questões sobre a leitura, 398

■ Desafios, 398



Respostas, 401
Lista de siglas, 410
Sugestões de leitura para os alunos, 413
Museus brasileiros ligados à Ciência, 414
Bibliografia, 417

ÍNDICE DAS LEITURAS

- A escassez e a poluição das águas (capítulo 1), 52
- Osmose reversa (capítulo 2), 90
- A produção e o consumo de energia (capítulo 3), 137
- Catalisadores automotivos (capítulo 4), 176
- A síntese de Haber-Bosch (capítulo 5), 214
- Acidez estomacal (capítulo 6), 253
- A formação de estalactites e estalagmites (capítulo 7), 275
- O carro elétrico (capítulo 8), 328
- A história do alumínio (capítulo 9), 360
- O lixo nuclear (capítulo 10), 396

ÍNDICE DAS BIOGRAFIAS

- François Marie Raoult (capítulo 2), 72
- Jacobus Henricus Vant Hoff (capítulo 2), 80
- Germain Henry Hess (capítulo 3), 128
- Cato Maximilian Guldberg e Peter Waage (capítulo 5), 187
- Henry Louis Le Chatelier (capítulo 5), 202
- Wilhelm Ostwald (capítulo 6), 220
- Michael Faraday (capítulo 9), 353
- Robert Andrews Millikan (capítulo 9), 353
- Pierre Curie e Marie Sklodowska Curie (capítulo 10), 366
- Jean-Frédéric Joliot Curie e Irène Joliot Curie (capítulo 10), 379
- Glenn Theodore Seaborg (capítulo 10), 381
- Enrico Fermi (capítulo 10), 383

ELEMENTOS QUÍMICOS

(As massas atômicas entre parênteses são dos isótopos mais estáveis dos elementos radioativos.)

(De acordo com as últimas recomendações da IUPAC.)

Elemento	Símbolo	Número Atômico	Massa Atômica
Actínio	Ac	89	(227)
Alumínio	Al	13	26,9815
Amerício	Am	95	(243)
Antimônio	Sb	51	121,75
Argônio	Ar	18	39,948
Arsênio	As	33	74,9216
Astato	At	85	(210)
Bário	Ba	56	137,34
Berquélio	Bk	97	(247)
Berílio	Be	4	9,0122
Bismuto	Bi	83	209
Bóhrrio	Bh	107	(262,1)
Boro	B	5	10,811
Bromo	Br	35	79,909
Cádmio	Cd	48	112,40
Cálcio	Ca	20	40,08
Califórnio	Cf	98	(251)
Carbono	C	6	12,01115
Cério	Ce	58	140,12
Césio	Cs	55	132,905
Chumbo	Pb	82	207,19
Cloro	Cl	17	35,453
Cobalto	Co	27	58,93
Cobre	Cu	29	63,55
Criptônio	Kr	36	83,80
Cromo	Cr	24	51,996
Cúrio	Cm	96	(247)
Darmstácio	Ds	110	(269)
Disprósio	Dy	66	162,50
Dúbnio	Db	105	(262)
Einstêinio	Es	99	(252)
Enxofre	S	16	32,064
Érbio	Er	68	167,26
Escândio	Sc	21	44,956
Estanho	Sn	50	118,69
Estrôncio	Sr	38	87,62
Európio	Eu	63	151,96
Férmio	Fm	100	(257)
Ferro	Fe	26	55,847
Flúor	F	9	18,9984
Fósforo	P	15	30,9738
Frâncio	Fr	87	(223)
Gadolínio	Gd	64	157,25
Gálio	Ga	31	69,72
Germânio	Ge	32	72,59
Háfnio	Hf	72	178,49
Hássio	Hs	108	(265)
Hélio	He	2	4,0026
Hidrogênio	H	1	1,00797
Hólmio	Ho	67	164,930
Índio	In	49	114,82
Iodo	I	53	126,9044
Írídio	Ir	77	192,2
Ítérbio	Yb	70	173,04
Ítrio	Y	39	88,905
Lantânio	La	57	138,91

Elemento	Símbolo	Número atômico	Massa atômica
Laurêncio	Lr	103	(260)
Lítio	Li	3	6,941
Lutécio	Lu	71	174,97
Magnésio	Mg	12	24,312
Meitnério	Mt	109	(269)
Manganês	Mn	25	54,9380
Mendelévio	Md	101	(258)
Mercúrio	Hg	80	200,59
Molibdênio	Mo	42	95,94
Neodímio	Nd	60	144,24
Neônio	Ne	10	20,183
Netúnio	Np	93	(237)
Nióbio	Nb	41	92,906
Níquel	Ni	28	58,69
Nitrogênio	N	7	14,0067
Nobélio	No	102	(259)
Ósmio	Os	76	190,2
Ouro	Au	79	196,967
Oxigênio	O	8	15,9994
Paládio	Pd	46	106,4
Platina	Pt	78	195,09
Plutônio	Pu	94	(244)
Polônio	Po	84	(209)
Potássio	K	19	39,098
Praseodímio	Pr	59	140,907
Prata	Ag	47	107,870
Promécio	Pm	61	(145)
Protactínio	Pa	91	(231)
Rádio	Ra	88	(226)
Radônio	Rn	86	(222)
Rênio	Re	75	186,2
Ródio	Rh	45	102,905
Roentgênio	Rg	111	(272)
Rubídio	Rb	37	85,47
Rutênio	Ru	44	101,07
Rutherfordório	Rf	104	(261)
Samário	Sm	62	150,35
Seabórgio	Sg	106	(263,1)
Selênio	Se	34	78,96
Silício	Si	14	28,086
Sódio	Na	11	22,9898
Tálio	Tl	81	204,37
Tantálio	Ta	73	180,948
Tecnécio	Tc	43	(98)
Telúrio	Te	52	127,60
Térbio	Tb	65	158,924
Titânio	Ti	22	47,90
Tório	Th	90	232,0
Túlio	Tm	69	168,934
Tungstênio	W	74	183,85
Urânio	U	92	238
Vanádio	V	23	50,942
Xenônio	Xe	54	131,38
Zinco	Zn	30	65,38
Zircônio	Zr	40	91,22

Reprodução proibida. Art. 184 do Código Penal e Lei 9.610 de 19 de fevereiro de 1998.

**Tópicos do capítulo**

- 1 Dispersões
- 2 Soluções
- 3 Concentração das soluções
- 4 Diluição das soluções
- 5 Misturas de soluções
- 6 Análise volumétrica ou volumetria

Leitura: *A escassez e a poluição das águas*

A água do mar é um bom exemplo de uma solução de vários sais.

Apresentação do capítulo

Por que vamos estudar as soluções? Porque são muito comuns e importantes em nosso cotidiano. O ar que respiramos é uma solução de vários gases, em que predominam N_2 e O_2 .

A água do mar (que cobre $\frac{3}{4}$ da superfície terrestre) é uma solução de vários sais. As águas dos mares, dos rios e dos lagos contêm ar dissolvido, sem o qual os peixes morreriam (veja que nos aquários existem borbulhadores, para manter a aeração da água). Muitos de nossos alimentos são soluções — o leite, o café, o chá, etc.; além disso, freqüentemente procuramos melhorar o sabor dos alimentos, dissolvendo açúcar no café, sal no molho das saladas, etc.

Um aspecto muito importante a conhecer em uma solução é a proporção entre a quantidade da substância dissolvida (soluto) e a quantidade da que a está dissolvendo (solvente).

No dia-a-dia, você pode preparar um molho para salada “mais salgado” ou “menos salgado”; pode preparar um café “mais forte” ou “mais fraco” (na Química, um café mais forte seria chamado de mais concentrado).

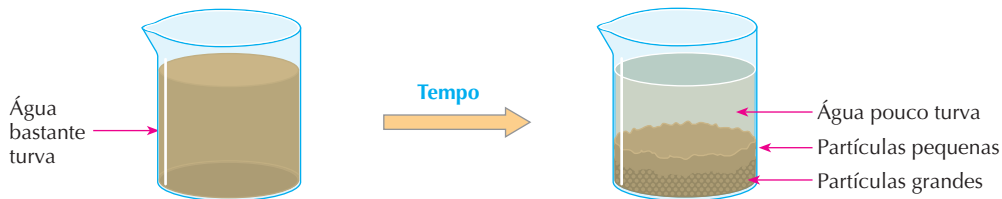
1 DISPERSÕES

1.1. Introdução

Ao se misturarem duas substâncias, pode resultar ou em uma **mistura homogênea** ou em uma **mistura heterogênea**. Por exemplo:



Dizemos que o **sal se dissolveu**, enquanto a **areia não se dissolveu na água**. No entanto, entre o caso extremo de **dissolução perfeita** (como a do sal na água) e o de **separação total** (como a areia da água), existem casos intermediários importantes. Imagine que você recolha um pouco de água de enxurrada em um copo e deixe esse sistema em repouso por um certo tempo. O que irá ocorrer?



Lentamente, as partículas de terra vão se depositando no fundo do copo; sedimentam primeiro as partículas maiores e, em seguida, as partículas de tamanhos gradativamente menores; mesmo assim, a água poderá ficar turva durante vários dias — indicando, nesse caso, que partículas ainda menores permanecem em suspensão nessa água. Desse fato resulta a seguinte definição:

Dispersões são sistemas nos quais uma substância está disseminada, sob a forma de pequenas partículas, em uma segunda substância.

A primeira substância chama-se **disperso** ou **fase dispersa**; e a segunda, **dispersante**, **dispergente** ou **fase de dispersão**.

1.2. Classificação das dispersões

É feita de acordo com o diâmetro médio das partículas dispersas:

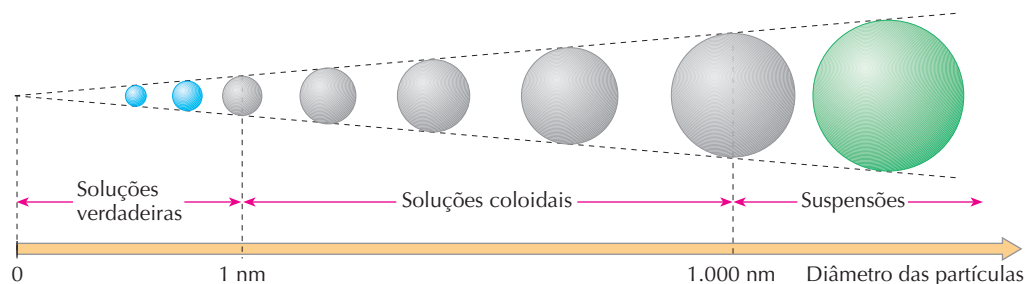
Nome da dispersão	Diâmetro médio das partículas dispersas
Soluções verdadeiras	Entre 0 e 1 nm (nanometro)
Soluções coloidais	Entre 1 e 1.000 nm
Suspensões	Acima de 1.000 nm

Lembramos que, no Sistema Internacional de Unidades (SI), o prefixo **nano (n)** significa 10^{-9} . Assim:

$$1 \text{ nm (nanometro)} = 10^{-9} \text{ m (metro)}$$



Esquemáticamente, temos:



Os sistemas dispersos são muito comuns em nosso cotidiano:



O ar sempre contém umidade (vapor de água), que não é vista à luz do farol de um carro porque forma, com o ar, uma solução verdadeira.



A neblina, porém, pode ser vista sob a ação da luz, porque as gotículas de água, no ar, constituem uma solução coloidal.



A queima incompleta do óleo *diesel*, no motor de ônibus e caminhões, produz partículas de carvão que ficam em suspensão no ar, formando a fumaça negra.

Reprodução proibida. Art.184 do Código Penal e Lei 9.610 de 19 de fevereiro de 1998.

1.3. Principais características dos sistemas dispersos

	Soluções verdadeiras	Soluções coloidais	Suspensões
Exemplos	Açúcar na água	Gelatina na água	Terra suspensa em água
Natureza das partículas dispersas	Átomos, íons ou moléculas	Aglomerados de átomos, íons ou moléculas ou mesmo moléculas gigantes ou íons gigantes	Grandes aglomerados de átomos, íons ou moléculas
Tamanho médio das partículas	De 0 a 1 nm	De 1 a 1.000 nm	Acima de 1.000 nm
Visibilidade das partículas (homogeneidade do sistema)	As partículas não são visíveis com nenhum aparelho (sistema homogêneo)	As partículas são visíveis ao ultramicroscópio (sistema heterogêneo)	As partículas são visíveis ao microscópio comum (sistema heterogêneo)
Sedimentação das partículas	As partículas não se sedimentam de modo algum	As partículas sedimentam-se por meio de ultracentrífugas	Há sedimentação espontânea ou por meio de centrífugas comuns
Separação por filtração	A separação não é possível por nenhum tipo de filtro	As partículas são separadas por meio de ultrafiltros	As partículas são separadas por meio de filtros comuns (em laboratório, com papel de filtro)
Comportamento no campo elétrico	Quando a solução é molecular, ela não permite a passagem da corrente elétrica. Quando a solução é iônica, os cátions vão para o pólo negativo, e os ânions para o pólo positivo, resultando uma reação química denominada eletrólise	As partículas de um determinado colóide têm carga elétrica de mesmo sinal; por isso todas elas migram para o mesmo pólo elétrico	As partículas não se movimentam pela ação do campo elétrico

2 SOLUÇÕES

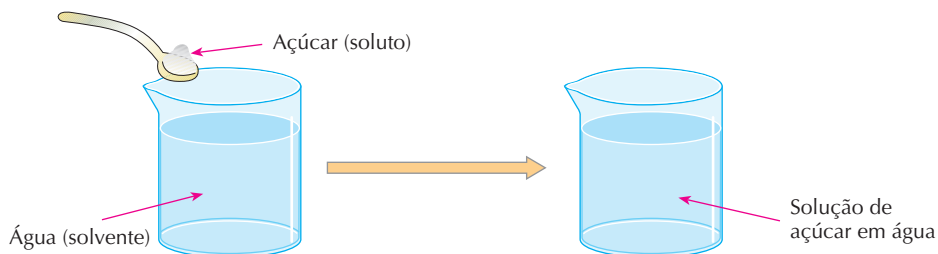
2.1. Introdução

De acordo com o que foi visto no item anterior, as soluções verdadeiras (que de agora em diante chamaremos simplesmente de soluções) podem ser assim definidas:

Soluções são misturas homogêneas de duas ou mais substâncias.

Nas soluções, o componente que está presente em **menor** quantidade recebe o nome de **soluto** (é o disperso), enquanto o componente **predominante** é chamado de **solvente** (é o dispersante).

Por exemplo, quando dissolvemos açúcar em água, o açúcar é o soluto, e a água, o solvente.



As soluções são muito importantes em nosso dia-a-dia: o ar que respiramos é uma solução (mistura) de gases; a água do mar (que cobre $\frac{3}{4}$ da superfície terrestre) é uma solução que contém vários sais; muitos produtos, como bebidas, materiais de limpeza, remédios, etc. são soluções; muitas reações químicas, feitas em laboratórios e em indústrias, são realizadas em solução; em nosso corpo (que contém cerca de 65% em massa de água), o sangue, o suco gástrico, a urina são líquidos que contêm em solução um número enorme de substâncias que participam de nosso metabolismo. As soluções, enfim, têm grande importância científica, industrial e biológica.

2.2. Classificações das soluções

Há várias classificações para as soluções. Por exemplo, algumas soluções podem ser eletrolíticas e não-eletrolíticas, conforme conduzam ou não a corrente elétrica. No momento, o que mais nos interessa é classificar as soluções segundo o seu estado físico. Fala-se então em **soluções sólidas**, **líquidas** e **gasosas**.



Muitas ligas metálicas são **soluções sólidas**. É o caso do ouro comum, que é uma liga de ouro e cobre.



As **soluções líquidas** são muito comuns. O vinagre, por exemplo, é uma solução de ácido acético em água.



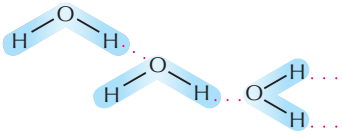
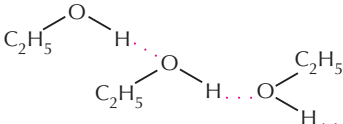
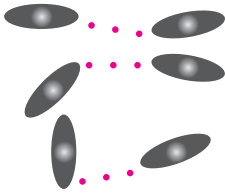
Os gases sempre se misturam perfeitamente entre si, resultando uma **solução (ou mistura) gasosa**. O ar é uma mistura em que predominam N_2 e O_2 .

Das soluções líquidas, estudaremos neste capítulo as que são mais importantes para a Química, a saber: **soluções de sólidos em líquidos** e **soluções de gases em líquidos**.

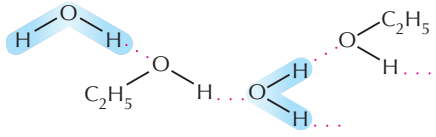
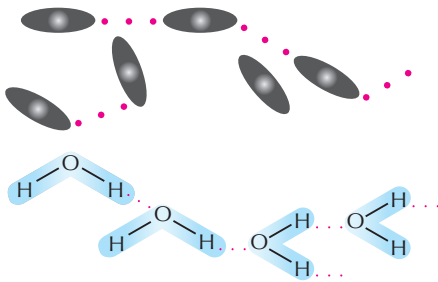
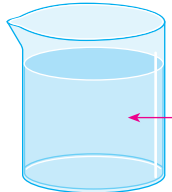
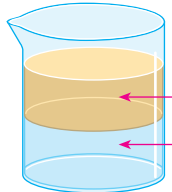
2.3. Mecanismo da dissolução

Por que certas substâncias se misturam tão intimamente, a ponto de formar soluções, enquanto outras não se misturam? Exemplo: por que a água se mistura com o álcool comum, e não com a gasolina? Isso ocorre devido às forças intermoleculares que unem as partículas formadoras de cada substância. Acompanhe a problemática da dissolução nos três exemplos importantes dados a seguir.

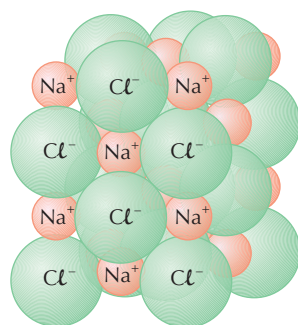
1º exemplo — Caso da água (H₂O), do álcool comum (C₂H₅OH) e da gasolina (C₈H₁₈)

<p>Na água pura existem moléculas H₂O, polares:</p>  <p>As moléculas de H₂O estão ligadas por fortes pontes de hidrogênio.</p>	<p>No álcool comum há moléculas C₂H₅OH, também polares:</p>  <p>As moléculas de C₂H₅OH estão ligadas por pontes de hidrogênio mais fracas que as da água.</p>	<p>Na gasolina há moléculas C₈H₁₈, apolares:</p>  <p>Entre as moléculas de C₈H₁₈ existem ligações de Van der Waals, que são bem mais fracas do que as pontes de hidrogênio.</p>
---	--	---

Misturando-se água e álcool e água e gasolina, teremos duas situações:

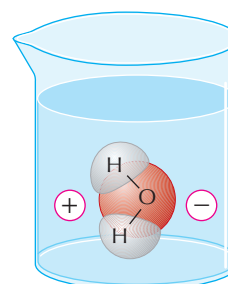
<p>Juntando-se água e álcool, forma-se uma solução; as ligações entre as moléculas de água e as ligações entre as moléculas de álcool se rompem, permitindo, assim, novas ligações, também do tipo pontes de hidrogênio:</p>  <p>As moléculas de água e de álcool ficam ligadas por pontes de hidrogênio.</p>	<p>Juntando água e gasolina, não se forma uma solução; as moléculas de água não encontram “pontos de polaridade” nas moléculas de gasolina, onde possam se unir; conseqüentemente, as moléculas de água continuam reunidas entre si e separadas das de gasolina:</p>  <p>A água e a gasolina formam duas camadas, e a água, que é mais densa, fica na camada inferior.</p>
 <p>Água e álcool</p>	 <p>Gasolina Água</p>

2º exemplo — Dissolução do sal comum em água



(representação sem escala e com uso de cores-fantasia)

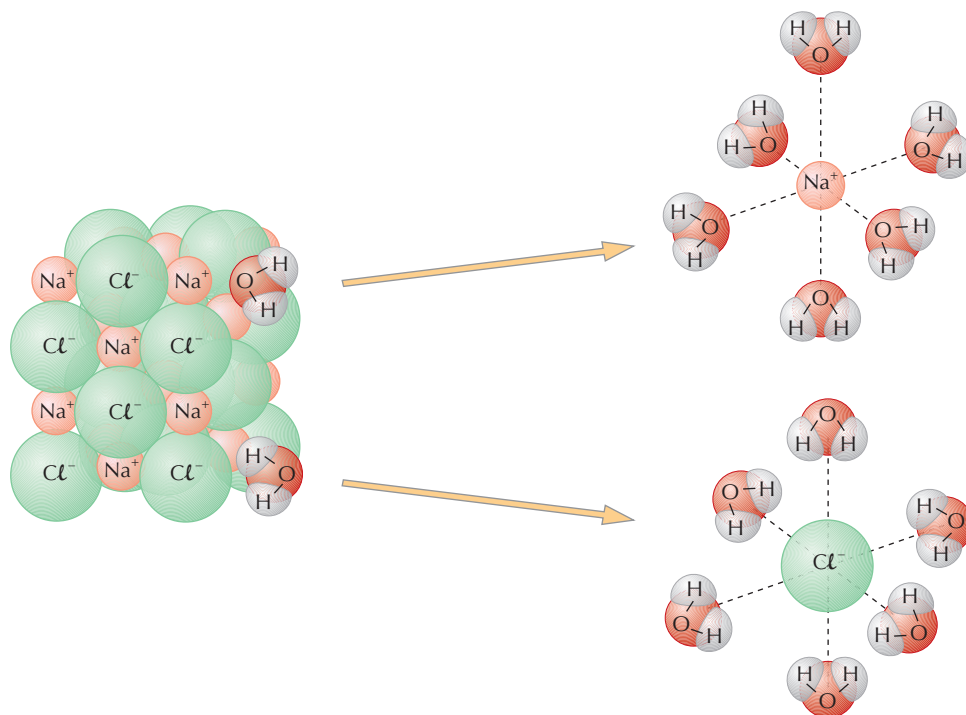
O cloreto de sódio é uma substância sólida, formada pelos íons Na⁺ e Cl⁻.



A água é uma substância líquida, formada por moléculas de H₂O, muito polares.

Colocando-se sal de cozinha na água, a “extremidade negativa” de algumas moléculas de água tende a atrair os íons Na⁺ do reticulado cristalino do sal; e a “extremidade positiva” de outras moléculas

de água tende a atrair os íons Cl^- do reticulado. Desse modo, a água vai desfazendo o reticulado cristalino do NaCl , e os íons Na^+ e Cl^- entram em solução, cada um deles envolvido por várias moléculas de água. Esse fenômeno é denominado **solvatação dos íons**.

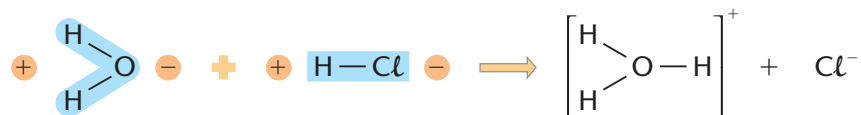


Note na representação (sem escala e com uso de cores-fantasia) que há um confronto entre as forças de coesão dos íons Na^+ e Cl^- no estado sólido e as forças de dissolução e solvatação dos íons, exercida pela água. Evidentemente, se as forças de coesão predominarem, o sal será menos solúvel; se as forças de dissolução e solvatação forem maiores, o sal será mais solúvel.

É interessante notar que muitas soluções são coloridas e isso se deve aos seus íons. Assim, por exemplo, são coloridas as soluções com os cátions: Cu^{2+} (azul), Fe^{3+} (amarelo), Ni^{2+} (verde), etc.; e também as soluções com os ânions: MnO_4^- (violeta), $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (laranja), etc.

3º exemplo — Dissolução do gás clorídrico em água

O gás clorídrico é uma substância gasosa formada por moléculas polares (HCl). Ao serem dissolvidas em água, as moléculas de HCl são atraídas pelas moléculas de água e se rompem, de acordo com o esquema abaixo:



Isso significa que há uma reação química, pois se formam novas partículas: H_3O^+ e Cl^- . Essas partículas vão se dispersando pela solução, rodeadas por moléculas de água, como foi explicado no exemplo da dissolução de sal comum em água. Note que também aqui ocorre o fenômeno da solvatação dos íons.

Nesse exemplo encontramos também um confronto entre as forças de ligação dentro de cada molécula e as forças de atração entre as moléculas; quanto mais fortes forem estas últimas, maior número de moléculas do soluto se romperá, o que equivale a dizer que o **soluto fica mais ionizado** ou também que se trata de um **eletrólito mais forte**.

Note ainda uma diferença importante:

- no exemplo da dissolução do NaCl , a água apenas separa os íons Na^+ e Cl^- já existentes; esse fenômeno é chamado de **dissociação iônica** do NaCl ;
- no exemplo da dissolução do HCl , a água reage quimicamente com o HCl , provocando a formação dos íons H_3O^+ e Cl^- ; esse fenômeno recebe o nome de **ionização** do HCl .

2.4. Regra de solubilidade

Exemplos como os anteriores levaram os cientistas a uma generalização:

Uma **substância polar** tende a se dissolver num **solvente polar**. Uma **substância apolar** tende a se dissolver num **solvente apolar**.

Assim sendo, entende-se por que muitas **substâncias inorgânicas** (ácidos, sais, etc., que são **polares**) dissolvem-se na água, que é um solvente **polar**. Pelo contrário, as **substâncias orgânicas** (que são, em geral, **apolares**) dissolvem-se em **solventes orgânicos** (também **apolares**); a parafina, por exemplo, não se dissolve na água, mas dissolve-se em gasolina.

Essa regra costuma ser abreviada, dizendo-se que:

Semelhante dissolve semelhante.

É interessante notar que a água dissolve muitas substâncias; por esse motivo, costuma ser chamada de **solvente universal**. Esse fato é muito importante, pois a vida vegetal e animal em nosso planeta depende do chamado **ciclo da água**, que é o “caminho” que a água percorre na natureza — chuvas, rios, mares, subsolo, evaporação, formação de nuvens, novas chuvas e assim por diante.

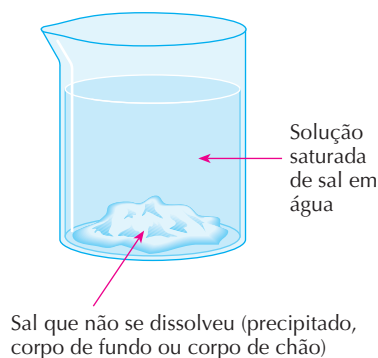
Por dissolver muitas substâncias, inclusive as indesejadas, a água torna-se poluída com facilidade.

2.5. O fenômeno da saturação de uma solução

Juntando-se gradativamente sal comum à água, em temperatura constante e sob agitação contínua, verifica-se que, em dado momento, o sal não se dissolve mais. No caso particular do NaCl , isso ocorre quando há aproximadamente 360 g de sal por litro de água. Daí em diante, toda quantidade adicional de sal que for colocada no sistema irá depositar-se (ou **precipitar**) no fundo do recipiente; dizemos então que ela se tornou uma **solução saturada** ou que atingiu o **ponto de saturação**.

O ponto de saturação depende do **soluto**, do **solvente** e das **condições físicas** (a temperatura sempre influi, e a pressão é especialmente importante em soluções que contêm gases).

O ponto de saturação é definido pelo coeficiente (ou grau) de solubilidade.



Coefficiente de solubilidade (ou **grau de solubilidade**) é a quantidade necessária de uma substância (em geral, em gramas) para saturar uma quantidade padrão (em geral, 100 g, 1.000 g ou 1 L) de solvente, em determinadas condições de temperatura e pressão.

Por exemplo, os coeficientes de solubilidade em água, a 0 °C:

- para o NaCl é igual a 357 g/L;
- para o AgNO_3 , vale 1.220 g/L;
- para o CaSO_4 , é igual a 2 g/L.

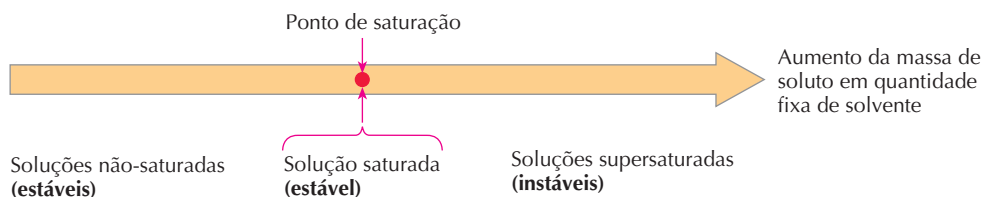
Quando o coeficiente de solubilidade é praticamente nulo, dizemos que a substância é **insolúvel** naquele solvente; é o caso do cloreto de prata, cujo grau de solubilidade em água é 0,014 g/L. Em se tratando de dois líquidos, dizemos que são **imiscíveis**; é o caso de água e óleo.

Quando duas substâncias se dissolvem em qualquer proporção (coeficiente de solubilidade infinito), dizemos que elas são **totalmente miscíveis**; é o caso da mistura de água com álcool.

Em função do ponto de saturação, classificamos as soluções em:

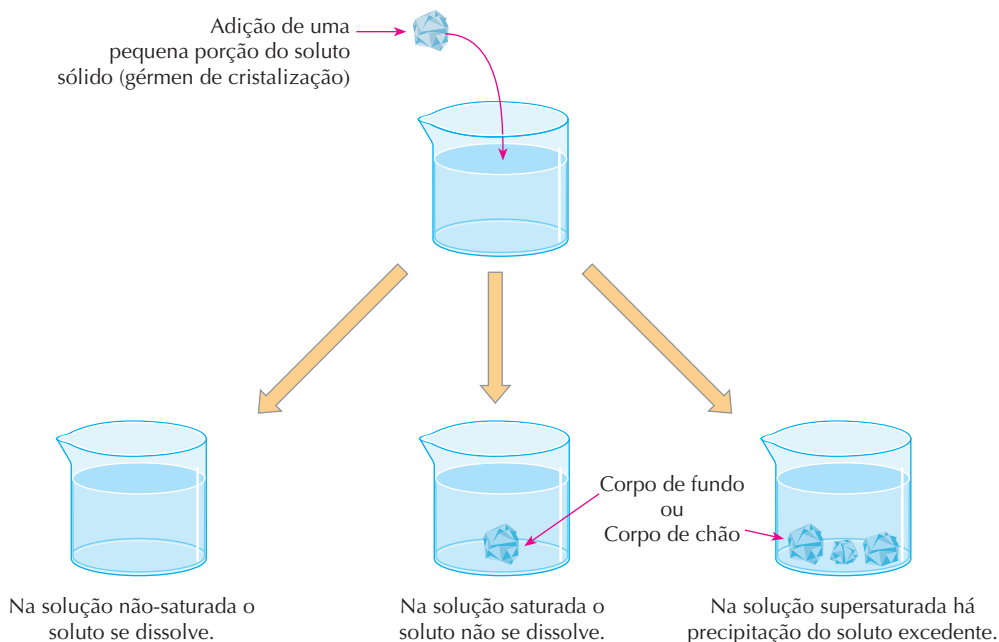
- **não-saturadas** (ou **insaturadas**): contêm menos soluto do que o estabelecido pelo coeficiente de solubilidade;
- **saturadas**: atingiram o coeficiente de solubilidade;
- **supersaturadas**: ultrapassaram o coeficiente de solubilidade.

Essa classificação pode ser representada esquematicamente do seguinte modo:



Note que o ponto de saturação representa um **limite de estabilidade**. Conseqüentemente, as soluções supersaturadas só podem existir em condições especiais e, quando ocorrem, são **sempre instáveis**.

Na prática, é muito fácil distinguir as soluções — não-saturada, saturada e supersaturada. Acompanhe o esquema abaixo:

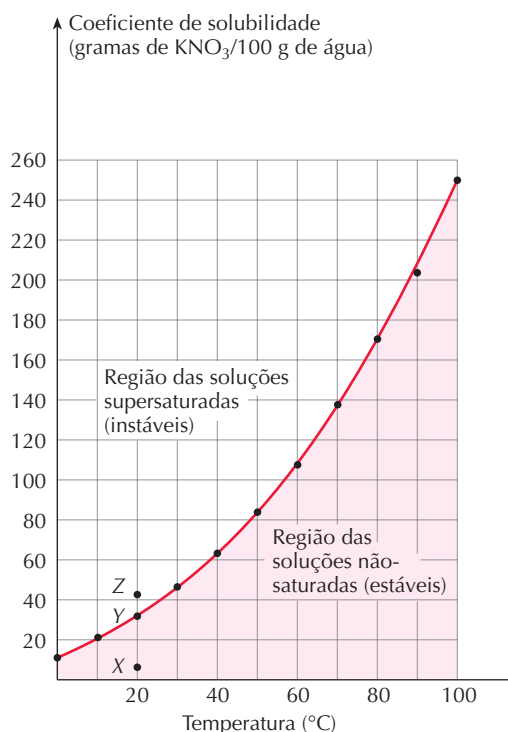


2.6. Curvas de solubilidade

Curvas de solubilidade são os gráficos que apresentam a variação dos **coeficientes de solubilidade** das substâncias em função da **temperatura**.

Consideremos, por exemplo, a tabela seguinte, que mostra os coeficientes de solubilidade do nitrato de potássio (em gramas de KNO_3 por 100 g de água) em várias temperaturas. Desses dados resulta a **curva de solubilidade do nitrato de potássio em água**, apresentada ao lado.

Solubilidade do KNO_3 em água	
Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	Gramas de KNO_3 /100 g de água
0	13,3
10	20,9
20	31,6
30	45,8
40	63,9
50	85,5
60	110
70	138
80	169
90	202
100	246

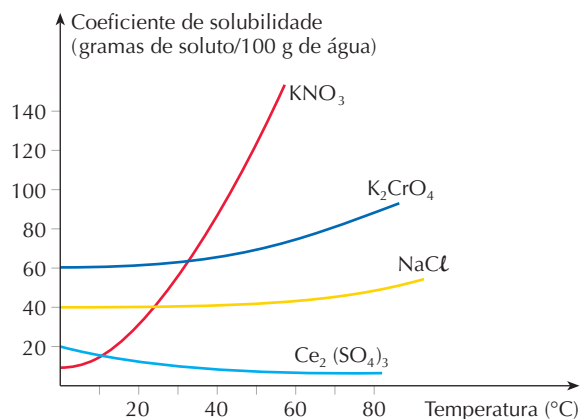




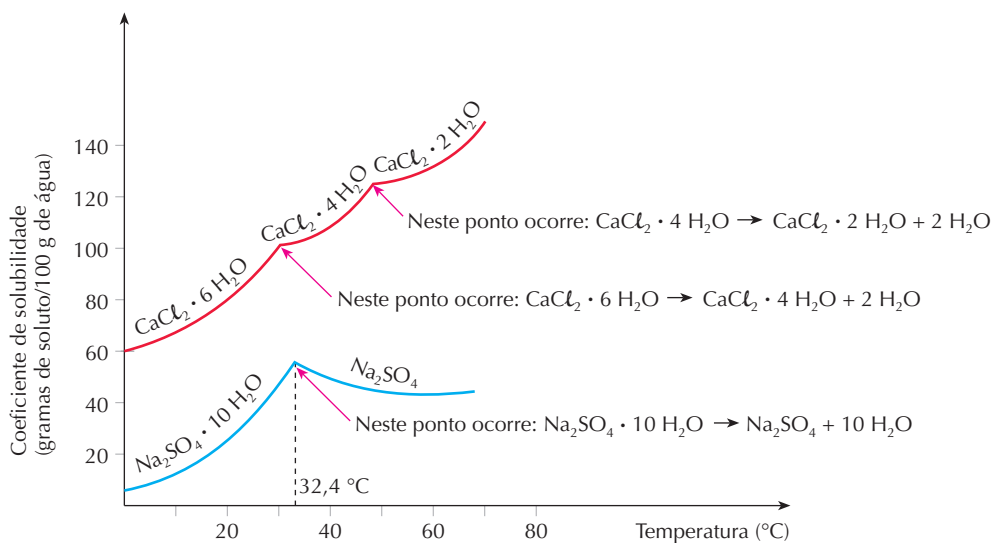
No gráfico da página anterior notamos que, a 20 °C, o ponto X representa uma **solução não-saturada**; Y, uma **solução saturada**; Z, uma **solução supersaturada**. Podemos concluir que, na prática, só poderemos usar as soluções que estão “abaixo” da curva de solubilidade, pois acima dessa curva as soluções seriam supersaturadas e, portanto, todo o excesso do soluto tenderia a precipitar.

As curvas de solubilidade têm grande importância no estudo das **soluções de sólidos em líquidos**, pois nesse caso a temperatura é o único fator físico que influi perceptivelmente na solubilidade. Damos a seguir mais alguns exemplos de curvas de solubilidade de substâncias sólidas em água.

Como podemos verificar no gráfico ao lado, para a maior parte das substâncias, a **solubilidade aumenta com a temperatura**; isso em geral ocorre quando o soluto se dissolve com absorção de calor (dissolução endotérmica). Pelo contrário, as substâncias que se dissolvem com liberação de calor (dissolução exotérmica) tendem a ser menos solúveis a quente.



Há certas substâncias cujas curvas de solubilidade apresentam “pontos de inflexão”; um ponto de inflexão sempre indica uma mudança de estrutura do soluto, como assinalamos neste gráfico:



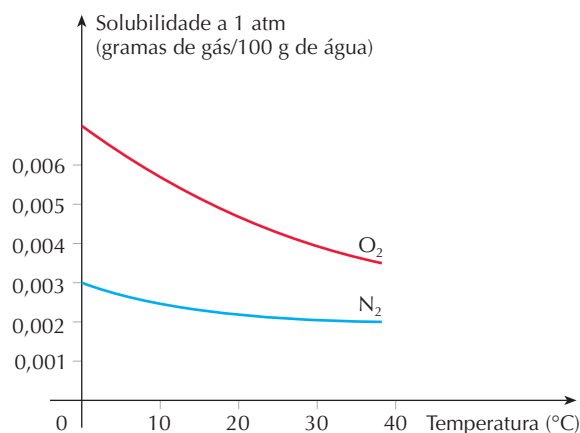
Reprodução proibida. Art.184 do Código Penal e Lei 9.610 de 19 de fevereiro de 1998.

2.7. Solubilidade de gases em líquidos

Os gases são, em geral, pouco solúveis em líquidos. Assim, por exemplo, 1 L de água dissolve apenas cerca de 19 mL de ar em condições ambientes.

A solubilidade dos gases em líquidos depende consideravelmente da **pressão** e da **temperatura**.

Aumentando-se a temperatura, o líquido tende a “expulsar” o gás; conseqüentemente, a **solubilidade do gás diminui**, como se vê no gráfico ao lado. Os peixes, por exemplo, não vivem bem em águas quentes, por falta de oxigênio dissolvido na água.



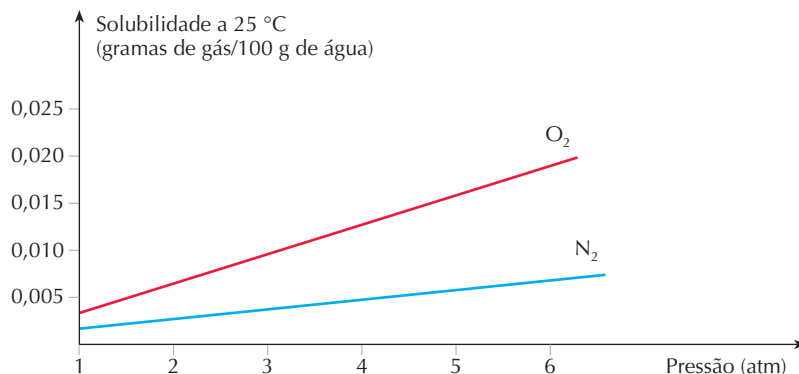
Influência da temperatura da água na vida dos peixes	Peixe	Truta	Perca	Carpa	Bagre
	Temperatura máxima suportada (°C)		15	24	32





Aumentando-se a pressão sobre o gás, estaremos, de certo modo, empurrando o gás para dentro do líquido, o que equivale a dizer que **a solubilidade do gás aumenta**. Quando o gás **não reage** com o líquido, a influência da pressão é expressa pela **lei de Henry**, que estabelece:

Em temperatura constante, a solubilidade de um gás em um líquido é diretamente proporcional à pressão sobre o gás.



Ou, matematicamente:

$$S = kP$$

Nessa expressão, k é uma constante de proporcionalidade que depende da natureza do gás e do líquido e, também, da própria temperatura.

O aumento da pressão sobre o gás, para fazer com que ele se dissolva em um líquido, é a técnica usada pelos fabricantes de refrigerantes — o gás carbônico (CO_2) é dissolvido sob pressão no refrigerante, e a garrafa é fechada. Abrindo-se a garrafa, principalmente se ela for agitada e o conteúdo não estiver gelado, o líquido vazará com muita espuma. Isso ocorre porque a pressão dentro da garrafa diminui, e o excesso de CO_2 , antes dissolvido no refrigerante, escapa rapidamente, arrastando líquido e produzindo a espuma que sai pela boca da garrafa. Verifica-se fato idêntico quando se abre uma garrafa de champagne; nesse caso, porém, o CO_2 é produzido pela fermentação própria da bebida.



EDUARDO SANTALIESTRA

A espuma que sai da garrafa com água gaseificada é formada pelo gás carbônico, que, ao escapar, arrasta consigo parte do líquido.

Um outro caso a considerar é aquele em que **o gás reage com o líquido**. Nessa circunstância, as solubilidades são, em geral, bastante elevadas. Por exemplo, é possível dissolver cerca de 450 L de gás clorídrico (HCl), por litro de água, em condições ambientes, devido à reação:



De modo idêntico, dissolvem-se cerca de 600 L de gás amoníaco (NH_3) por litro de água em condições ambientes, pela reação:





MERGULHO SUBMARINO

Imaginemos um mergulhador iniciando sua descida no mar, carregando, nas costas, cilindros de aço cheios de ar. Ao nível do mar, a pressão é 1 atm. E, como o ar contém aproximadamente 20% de O_2 e 80% de N_2 , podemos dizer que a pressão parcial do oxigênio é aproximadamente 0,2 atm e a do nitrogênio é 0,8 atm.

A cada 10 m de descida, a pressão aumenta aproximadamente 1 atm. Desse modo, a 40 m de profundidade, a pressão será 1 atm (da superfície) mais 4 atm (da descida), totalizando 5 atm — consequentemente, teremos 1 atm de pressão para o O_2 e 4 atm para o N_2 . A essa profundidade, o mergulhador estará respirando o ar dos cilindros a 5 atm de pressão; logo, haverá mais ar dissolvido em seu sangue — de acordo com a lei de Henry.

Vamos considerar os efeitos das elevadas pressões parciais de O_2 e de N_2 sobre o corpo humano. A pressão parcial do oxigênio não pode ser muito alta (recomenda-se abaixo de 1,6 atm), porque o oxigênio em excesso acelera o metabolismo; como defesa do organismo, o ritmo respiratório diminui; com isso, diminui também a eliminação do CO_2 , o que provoca o envenenamento do mergulhador. A pressão parcial elevada no nitrogênio, por sua vez, causa a chamada “embriaguez do nitrogênio”, que faz o mergulhador perder a noção da realidade. Por essas razões, mergulhos mais profundos são feitos com misturas de oxigênio e hélio. Se a subida do mergulhador for muito rápida, a descompressão faz com que os gases dissolvidos se separem rapidamente do sangue, resultando na formação de bolhas na corrente sanguínea (exatamente como acontece quando se abre uma garrafa de refrigerante). Esse fenômeno pode causar:

- coceira, devido à formação de microbolhas sob a superfície da pele (“pulga do mergulhador”);
- fortes dores nas articulações (conhecidas pelo termo inglês *bends*);
- ruptura de alvéolos pulmonares, devido à expansão gasosa nos pulmões;
- e até mesmo morte por embolia cerebral, caso as bolhas presentes na corrente sanguínea prejudiquem e/ou impeçam a chegada do sangue ao cérebro.



ATIVIDADES PRÁTICAS

ATENÇÃO: Nunca cheire nem experimente substância alguma utilizada nestas atividades.

Os experimentos 1 e 3 devem ser realizados com a supervisão de um adulto, pois o etanol (álcool comum) não deve ser manipulado perto de chamas ou faíscas. Ele pode se inflamar e causar queimaduras, incêndios e explosões.

1ª

Materiais

- 1 copo • água • óleo • vinagre • álcool

Procedimento

• Junte em um copo, dois a dois, pequenas quantidades de água, óleo, vinagre e álcool. • Anote no caderno as observações feitas a cada mistura.

Pergunta

- 1) Quais são os pares que se misturam e quais os que não se misturam? Explique.

2ª

Materiais

- 1 recipiente limpo contendo 1 L de água potável, filtrada e fervida. • sal de cozinha • açúcar • 1 colher de chá • 1 colher de café.

Procedimento

• Acrescente, ao litro de água, 1 colher (de café) de sal de cozinha e 1 colher (de chá) de açúcar. • Misture bem.

Perguntas

- 1) Faça um esquema do preparo da solução realizada.
- 2) No frasco contendo o soro caseiro, coloque um rótulo identificando a solução preparada. O que você escreveria no rótulo?

3ª

Materiais

- 2 cilindros graduados (proveta) de 100 mL • bastão de vidro • água • açúcar • álcool

Procedimento

• Coloque 50 mL de água no cilindro graduado. • Adicione 3 colheres (de sopa) de açúcar e misture bem até a completa dissolução. • Observe o volume da solução resultante e anote no caderno. • Lave bem o material. • Coloque 40 mL de água no cilindro graduado. • Meça 40 mL de álcool em outra proveta e adicione-os aos 40 mL de água do primeiro cilindro. • Observe o volume da solução resultante e anote no caderno.

Perguntas

- 1) Ao adicionar o açúcar, o volume da solução resultante é maior, menor ou igual ao volume de água inicial?
- 2) Ao adicionar os 40 mL de álcool nos 40 mL de água, o que ocorreu com o volume final da solução?
- 3) Tente explicar as diferenças observadas nos dois experimentos.

REVISÃO

Responda em seu caderno

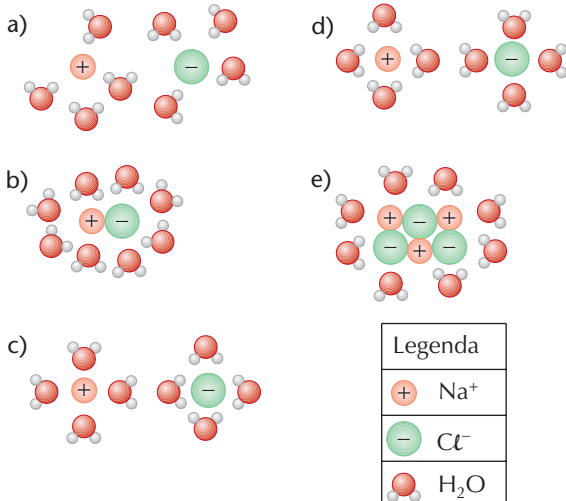
- O que é dispersão?
- Como as dispersões se classificam?
- O que são soluções?
- O que é soluto e solvente?
- Em que tipo de solvente uma substância polar se dissolve? E uma substância apolar?
- O que é coeficiente de solubilidade?
- O que é curva de solubilidade?
- O que ocorre com a dissolução de um gás em um líquido se elevarmos a pressão? E se elevarmos a temperatura?



EXERCÍCIOS

Registre as respostas em seu caderno

- 1 (Fuvest-SP) Entre as figuras abaixo, identifique a que melhor representa a distribuição das partículas de soluto e de solvente numa solução aquosa diluída de cloreto de sódio.



- 2 (UFMG) Escolha a substância preferível para limpar um tecido sujo de graxa.

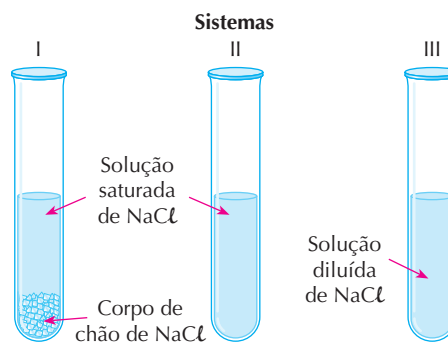
- gasolina.
- vinagre.
- etanol.
- água.

- 3 (Fuvest-SP) Um químico leu a seguinte instrução num procedimento descrito no seu guia de laboratório: "Dissolva 5,0 g do cloreto em 100 mL de água, à temperatura ambiente..."

Dentre as substâncias abaixo, qual pode ser a mencionada no texto?

- Cl₂
- CCl₄
- NaClO
- NH₄Cl
- AgCl

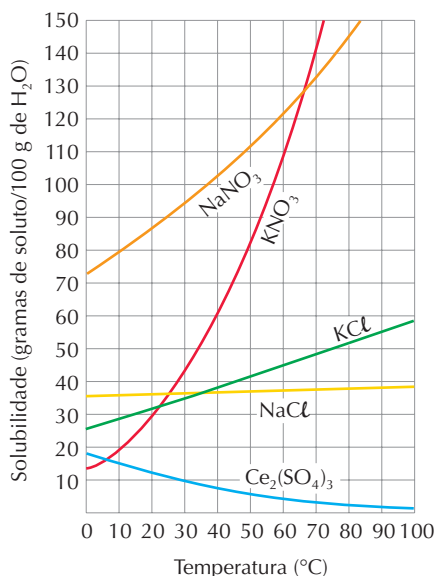
- 4 (UFG-GO) Os sistemas, a seguir, contêm soluções aquosas de NaCl em três diferentes situações, mantidas a temperatura constante:



- Indique qual(is) sistema(s) está(ão) em equilíbrio. Justifique sua resposta.
 - O que ocorrerá, em cada sistema, se for adicionada uma quantidade muito pequena de NaCl sólido?
- 5 (U. Anhembi Morumbi-SP) Se dissolvermos totalmente uma certa quantidade de sal em solvente e por qualquer perturbação uma parte do sal se depositar, qual a solução que teremos no final?
- saturada com corpo de fundo.
 - supersaturada com corpo de fundo.
 - insaturada.
 - supersaturada sem corpo de fundo.
 - saturada sem corpo de fundo.
- 6 (PUC-RJ) Observe a figura ao lado, que representa a solubilidade, em g por 100 g de H₂O, de 3 sais inorgânicos em determinada faixa de temperatura.
-
- Identifique a afirmativa correta.
- A solubilidade dos 3 sais aumenta com a temperatura.
 - O aumento de temperatura favorece a solubilização do Li₂SO₄.
 - A solubilidade do KI é maior que as solubilidades dos demais sais, na faixa de temperatura dada.
 - A solubilidade do NaCl varia com a temperatura.
 - A solubilidade de 2 sais diminui com a temperatura.

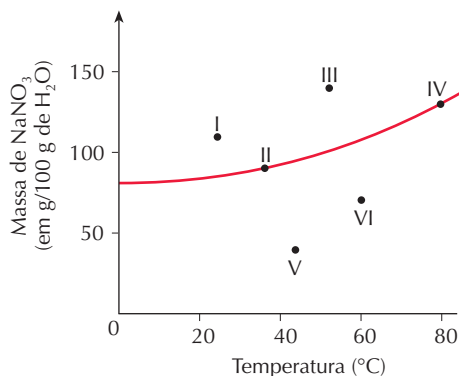


- 7 (PUC-Campinas-SP) Considerando o gráfico abaixo, adicionam-se, separadamente, 40,0 g de cada um dos sais em 100 g de H_2O .



À temperatura de 40 °C, que sais estão totalmente dissolvidos na água?

- a) KNO_3 e $NaNO_3$
 b) $NaCl$ e $NaNO_3$
 c) KCl e KNO_3
 d) $Ce_2(SO_4)_3$ e KCl
 e) $NaCl$ e $Ce_2(SO_4)_3$
- 8 (UFMG) Seis soluções aquosas de nitrato de sódio ($NaNO_3$), numeradas de I a VI, foram preparadas, em diferentes temperaturas, dissolvendo-se diferentes massas de $NaNO_3$ em 100 g de água. Em alguns casos, o $NaNO_3$ não se dissolveu completamente. O gráfico abaixo representa a curva de solubilidade de $NaNO_3$, em função da temperatura, e seis pontos, que correspondem aos sistemas preparados.



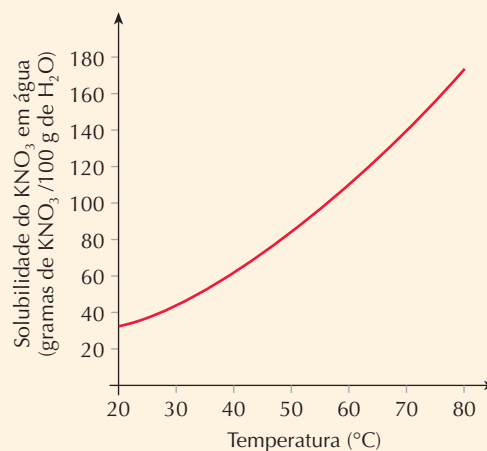
A partir da análise desse gráfico, identifique os dois sistemas em que há precipitado.

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

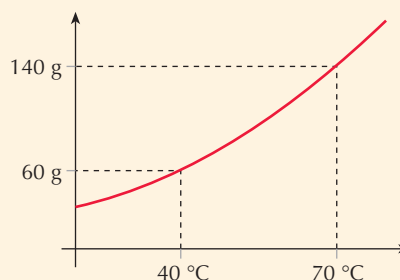
Exercício resolvido

- 9 (Unicamp-SP) Uma solução saturada de nitrato de potássio (KNO_3) constituída, além do sal, por 100 g de água, está à temperatura de 70 °C. Essa solução é resfriada a 40 °C, ocorrendo precipitação de parte do sal dissolvido. Calcule:
- a) a massa do sal que precipitou;
 b) a massa do sal que permaneceu em solução.

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



Resolução

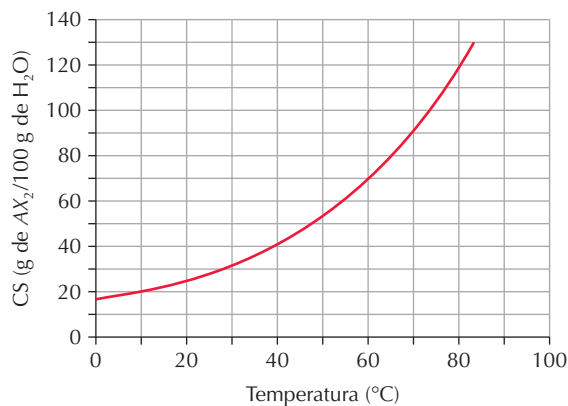


Do gráfico dado, tiramos as solubilidades do KNO_3 em 100 g de água:

- a 70 °C → 140 g de KNO_3
- a 40 °C → 60 g de KNO_3

Reduzindo a temperatura de 70 °C para 40 °C, precipitarão $140\text{ g} - 60\text{ g} = 80\text{ g}$ de KNO_3 , permanecendo 60 g em solução.

- 10 (FMTM-MG) O gráfico apresenta a curva de solubilidade de um sal AX_2 .



Quando uma solução aquosa saturada de AX_2 a 70 °C contendo 50 g de água é resfriada para 10 °C, quais são, em gramas, a massa de sal cristalizada e a massa que permanece em solução?

- a) 25 e 20
 b) 30 e 15
 c) 35 e 10
 d) 35 e 15
 e) 40 e 10

EXERCÍCIOS COMPLEMENTARES

Registre as respostas em seu caderno

- 17 (UFRN) Misturando-se 100 mL de etanol com 100 mL de água observa-se que o volume da solução resultante é menor que 200 mL. Escolha a alternativa correta
- transformação de matéria em energia, como previsto pela teoria da relatividade.
 - erro experimental, pois tal fato contraria a lei de Proust, das proporções definidas.
 - erro experimental, pois tal fato contraria a lei de Lavoisier, da conservação da matéria.
 - variação da massa, permanecendo o estado físico líquido.
 - aparecimento de forças atrativas entre os componentes da solução.

- 18 (UFPR) Considere as experiências descritas a seguir, efetuadas na mesma temperatura.

I. Um litro de água é adicionado lentamente, sob agitação, a 500 g de sal de cozinha. Apenas parte do sal é dissolvido.

II. 500 g de sal de cozinha são adicionados aos poucos, sob agitação, a um litro de água.

Sobre as experiências acima e levando em conta os conhecimentos sobre o processo da solubilidade, é correto afirmar:

- Em I e II a massa de sal dissolvida é a mesma.
 - Apenas em I forma-se uma solução saturada sobre a fase sólida.
 - A massa de sal dissolvida nas experiências não depende da temperatura.
 - Em II a mistura resultante é homogênea.
 - Em I e II resulta um estado de equilíbrio entre uma fase sólida e uma fase líquida.
 - A massa inicial de sal pode ser recuperada, nas duas experiências, por meio de um processo de destilação.
- 19 (PUC-SP) Um estudante pretende separar os componentes de uma amostra contendo três sais de chumbo II: $Pb(NO_3)_2$, $PbSO_4$ e PbI_2 . Após analisar a tabela de solubilidade abaixo,

Substâncias	Solubilidade em água	
	fria	quente
Iodeto de chumbo II	insolúvel	solúvel
Nitrato de chumbo II	solúvel	solúvel
Sulfato de chumbo II	insolúvel	insolúvel

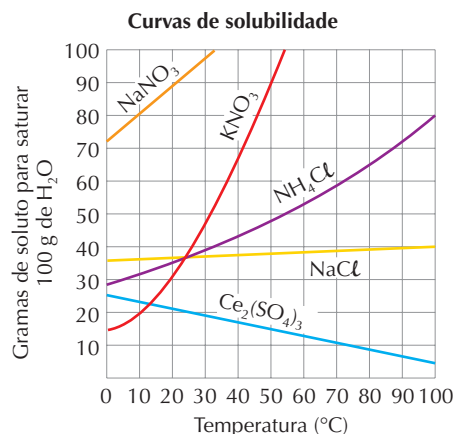
ele propôs o seguinte procedimento:

“Adicionar água destilada em ebulição à mistura, agitando o sistema vigorosamente. Filtrar a suspensão resultante, ainda quente. Secar o sólido obtido no papel de filtro; este será o sal A. Recolher o filtrado em um béquer, deixando-o esfriar em banho de água e gelo. Proceder a uma nova filtração e secar o sólido obtido no papel de filtro; este será o sal B. Aquecer o segundo filtrado até a evaporação completa da água; o sólido resultante será o sal C.”

Identifique os sais A, B, e C, respectivamente.

- $Pb(NO_3)_2$, $PbSO_4$ e PbI_2
- PbI_2 , $PbSO_4$ e $Pb(NO_3)_2$
- $PbSO_4$, $Pb(NO_3)_2$ e PbI_2
- $PbSO_4$, PbI_2 e $Pb(NO_3)_2$
- $Pb(NO_3)_2$, PbI_2 e $PbSO_4$

- 20 (UnB-DF) Analise o gráfico abaixo. Julgue os itens seguintes, identificando os corretos.



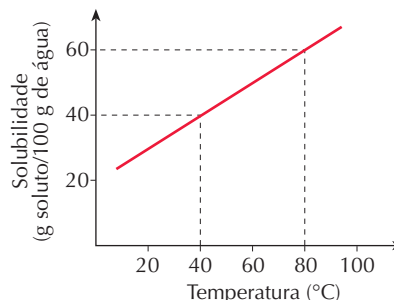
- A substância mais solúvel em água a 10 °C é KNO_3 .
- A substância que apresenta menor variação da solubilidade entre 30 °C e 80 °C é o cloreto de sódio.
- A solubilidade de qualquer sólido aumenta com a elevação da temperatura da solução.
- A mistura de 20 g de NH_4Cl com 100 g de água a 50 °C resultará em uma solução insaturada.
- Uma solução preparada com 80 g de KNO_3 em 100 g de água, a 40 °C, apresentará sólido no fundo do recipiente.

- 21 (UFRGS-RS) A solubilidade da soda cáustica ($NaOH$) em água, em função da temperatura, é dada na tabela abaixo.

Temperatura (°C)	20	30	40	50
Solubilidade (gramas/100 g de H_2O)	109	119	129	145

Considerando soluções de $NaOH$ em 100 g de água, escolha a alternativa correta.

- a 20 °C, uma solução com 120 g de $NaOH$ é concentrada.
 - a 20 °C, uma solução com 80 g de $NaOH$ é diluída.
 - a 30 °C, uma solução com 11,9 g de $NaOH$ é concentrada.
 - a 30 °C, uma solução com 119 g de $NaOH$ é supersaturada.
 - a 40 °C, uma solução com 129 g de $NaOH$ é saturada.
- 22 (UFPE) Uma solução saturada de NH_4Cl foi preparada a 80 °C utilizando-se 200 g de água. Posteriormente, essa solução sofre um resfriamento sob agitação até atingir 40 °C. Determine a massa de sal depositada nesse processo. A solubilidade do NH_4Cl varia com a temperatura, conforme mostrado no gráfico.



23 (Osec-SP) A solubilidade do $K_2Cr_2O_7$, a $20\text{ }^\circ\text{C}$, é $12\text{ g}/100\text{ g}$ de água e, a $60\text{ }^\circ\text{C}$, é $43\text{ g}/100\text{ g}$ de água. Sabendo que uma solução foi preparada dissolvendo-se 20 g do sal em 100 g de água a $60\text{ }^\circ\text{C}$ e que depois ela foi resfriada a $20\text{ }^\circ\text{C}$, podemos concluir que:

- a) todo sal continuou na solução.
- b) todo sal passou a formar um corpo de chão.
- c) 8 g do sal foi depositado no fundo do recipiente.
- d) 12 g do sal foi depositado no fundo do recipiente.
- e) 31 g do sal passou a formar um corpo de chão.

24 (Fuvest-SP) Certo refrigerante é engarrafado, saturado com dióxido de carbono (CO_2) a $5\text{ }^\circ\text{C}$ e 1 atm de CO_2 e então fechado. Um litro desse refrigerante foi mantido algum tempo em ambiente à temperatura de $30\text{ }^\circ\text{C}$. Em seguida, a garrafa foi aberta ao ar (pressão atmosférica = 1 atm) e agitada até praticamente todo o CO_2 sair. Nessas condições ($30\text{ }^\circ\text{C}$ e 1 atm), qual o volume aproximado de CO_2 liberado? (Dados: massa molar do $\text{CO}_2 = 44\text{ g/mol}$; volume molar dos gases a 1 atm e $30\text{ }^\circ\text{C} = 25\text{ L/mol}$; solubilidade do CO_2 no refrigerante a $5\text{ }^\circ\text{C}$ e sob 1 atm de $\text{CO}_2 = 3,0\text{ g/L}$)

- a) $0,40$ litros
- b) $0,85$ litros
- c) $1,7$ litros
- d) $3,0$ litros
- e) $4,0$ litros

25 (ITA-SP) Quando submersos em “águas profundas”, os mergulhadores necessitam voltar lentamente à superfície para evitar a formação de bolhas de gás no sangue. a) Explique o motivo da **não** formação de bolhas de gás no sangue quando o mergulhador desloca-se de regiões próximas à superfície para as regiões de “águas profundas”. b) Explique o motivo da **não** formação de bolhas de gás no sangue quando o mergulhador desloca-se muito lentamente de regiões de “águas profundas” para as regiões próximas da superfície. c) Explique o motivo da **formação** de bolhas de gás no sangue quando o mergulhador desloca-se muito rapidamente de regiões de “águas profundas” para as regiões próximas da superfície.

3 CONCENTRAÇÃO DAS SOLUÇÕES

Você já sabe, por exemplo, que em uma dada quantidade de água podemos dissolver quantidades menores ou maiores de sal comum, desde que, evidentemente, não ultrapassemos o ponto de saturação da solução. Aliás, até pelo paladar podemos distinguir quando a água está “menos salgada” ou “mais salgada” (tome muito **cuidado**, pois não se deve “provar” qualquer solução desconhecida).

“Medir as coisas” é muito importante — em nosso dia-a-dia, no comércio, na indústria e, principalmente, na ciência. E iniciamos este capítulo dizendo que, em particular, é importante conhecer a quantidade de soluto existente em uma certa quantidade de solução. De fato, diariamente lemos ou ouvimos frases do tipo:

- o teor alcoólico do vinho é 12% ;
- não devemos dirigir um automóvel quando houver, em nossa corrente sanguínea, mais de $0,2\text{ g}$ de álcool por litro de sangue;
- o teor normal de glicose, em nosso sangue, situa-se entre 75 e 110 mg/dL (valores acima dessa faixa indicam tendência à diabetes);
- o teor normal de cálcio no sangue situa-se entre $8,5$ e $10,5\text{ mg/dL}$;
- o ar contém $0,94\%$ de argônio em volume;

De modo geral, usamos o termo **concentração** de uma solução para nos referirmos a qualquer relação estabelecida entre a **quantidade do soluto** e a **quantidade do solvente** (ou da **solução**). Lembrando que essas quantidades podem ser dadas **em massa** (g , kg , etc.), **em volume** (m^3 , L , mL , etc.) ou **em mols**, teremos então várias maneiras de expressar concentrações. É o que vamos estudar a seguir, adotando a seguinte convenção:

- **índice 1**, para as quantidades relativas ao **soluto**;
- **índice 2**, para as quantidades relativas ao **solvente**;
- **sem índice**, para as quantidades relativas à própria **solução**.



O bafômetro mede a concentração de álcool no sangue por meio do ar expirado.

SÉRGIO CASTRO/AE

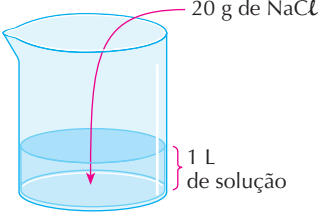
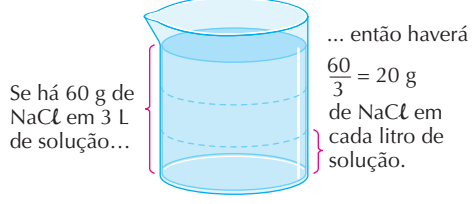
Reprodução proibida. Art. 184 do Código Penal e Lei 9.610 de 19 de fevereiro de 1998.

3.1. Concentração comum ou, simplesmente, concentração (C)

A definição mais simples é:

Concentração é a quantidade, em gramas, de soluto existente em 1 litro de solução.

Perceba o significado físico dessa definição comparando os dois exemplos seguintes:

<p>Havendo 20 g de NaCl em 1 litro de solução:</p>  <p>Neste caso, diremos que a concentração será:</p> $C = \frac{20}{1} \text{ ou } C = 20 \text{ g/L}$	<p>Havendo 60 g de NaCl em 3 litros de solução:</p>  <p>A concentração, neste caso, será também:</p> $C = \frac{60}{3} \text{ ou } C = 20 \text{ g/L}$
--	--

Generalizando o cálculo feito no segundo exemplo, temos:

$$C = \frac{\text{Massa do soluto (gramas)}}{\text{Volume do solvente (litros)}} \Rightarrow C = \frac{m_1}{V} \quad \text{Unidade: gramas por litro (g/L)}$$

Assim sendo, também podemos definir concentração da seguinte maneira:

Concentração é o quociente entre a massa do soluto e o volume da solução.

Note que essa definição é válida mesmo para os casos em que as unidades forem diferentes das usuais — a massa pode ser dada em **mg**, o volume em **mL**, etc. Por isso, cuidado com as unidades mencionadas em cada problema.

Considerando ainda que $VC = m_1$, dizemos que o **produto do volume pela concentração** de uma solução nos dá a **massa do soluto**, desde que as unidades de V e C sejam compatíveis; por exemplo: $\frac{\text{g}}{\text{L}} \times \text{L} = \text{g}$. Esta conclusão é importante para a resolução de certos problemas.

Como se prepara uma solução de concentração definida?

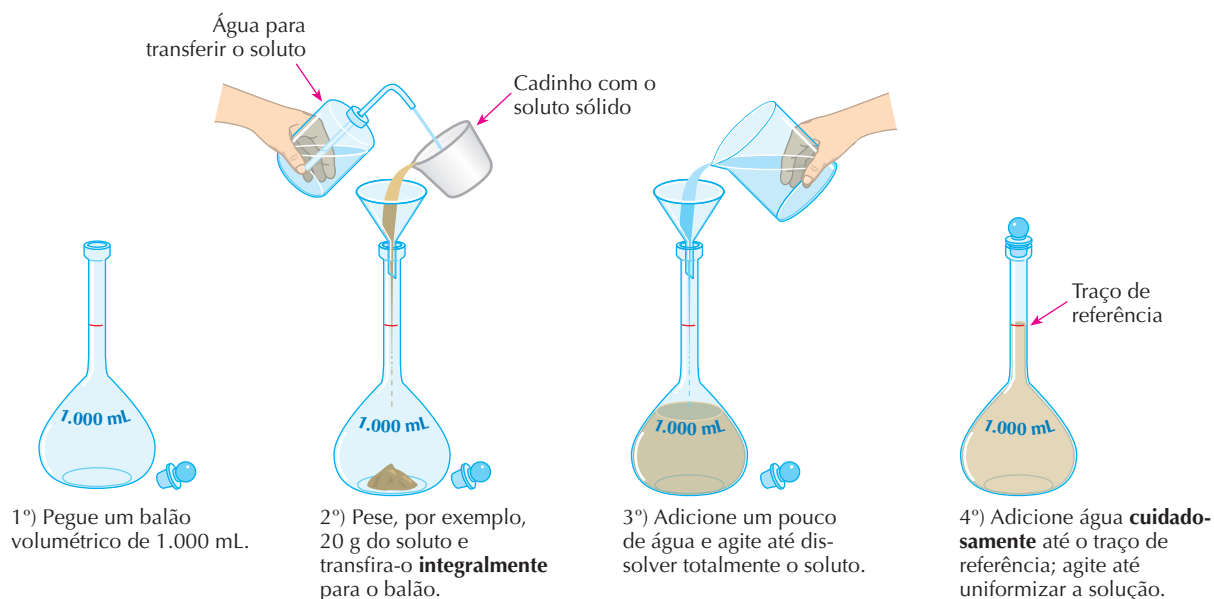
Inicialmente devemos notar que, no preparo das soluções, pode haver expansão, contração ou manutenção de volume. Por exemplo, adicionando-se 20 g de soluto a 1 L de água, **pode ocorrer que o volume final seja maior que 1 L**; teríamos, então, 20 g de soluto em **mais de 1 L de solução**. Por esse motivo, se quisermos preparar 1 L de solução, com **concentração 20 g/L**, deveremos proceder como indicado abaixo.

O primeiro passo será pesar o soluto com a maior precisão possível. Para esse fim existem balanças especiais nos laboratórios. Normalmente, a seqüência é a seguinte: pesamos um cadinho vazio; colocamos um pouco do soluto no cadinho; pesamos o conjunto; e, por diferença, obtemos a massa do soluto.



GARCIA-FELAYO / CID

O passo seguinte será dissolver o soluto e atingir um volume definido de solução. A seqüência usual é a que mostramos neste esquema:



Desse modo, teremos a solução final com o soluto na concentração de 20 g/L. É evidente que qualquer erro ou imprecisão na medida da massa ou do volume irá refletir-se na concentração obtida.

Não confunda concentração (C) com densidade (d) da solução

Confronte as definições:

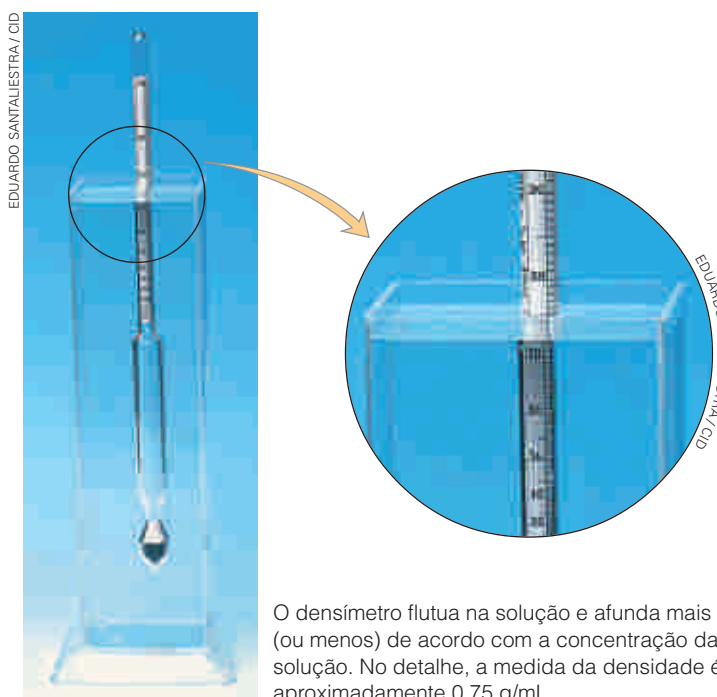
$$C = \frac{\text{Massa do soluto}}{\text{Volume da solução}} \Rightarrow C = \frac{m_1}{V} \quad \text{Unidade (em geral): gramas por litro (g/L)}$$

$$d = \frac{\text{Massa da solução}}{\text{Volume da solução}} \Rightarrow d = \frac{m}{V} \quad \text{Unidade (em geral): gramas por mililitro (g/mL)}$$

A densidade da solução relaciona, portanto, a massa com o volume da própria solução. Ela indica a massa da solução correspondente a uma unidade de volume (por exemplo: 1 mililitro).

A densidade da solução não é uma forma de expressar a concentração da solução. No entanto, a densidade aparece com frequência em problemas que envolvem a concentração das soluções, pois:

- a densidade de uma solução depende de sua concentração;
- e, na prática, é facilmente medida por um densímetro.



Por esses motivos, são muito comuns tabelas que relacionam densidades com concentrações de soluções. Por exemplo, para soluções aquosas de ácido sulfúrico, temos:

Densidade a 20 °C (g/mL)	Concentração (g/L)	Porcentagem em massa de H ₂ SO ₄ na água
1,0680	106,6	10%
1,1418	228,0	20%
1,2213	365,7	30%

É muito usual a utilização de densidades em aplicações práticas, como por exemplo:

- o leite de vaca de boa qualidade deve ter densidade entre 1,028 e 1,033 g/mL;
- em exames de urina, o resultado normal se situa entre 1,010 e 1,030 g/mL;
- a gasolina de boa qualidade deve ter densidade entre 0,700 e 0,750 g/mL.

REVISÃO

Responda em seu caderno

- Qual é a definição mais simples de concentração de uma solução?
- De que outra forma se pode definir a concentração de uma solução?
- O que é densidade de uma solução?



EXERCÍCIOS

Registre as respostas em seu caderno

Exercício resolvido

- 26 Calcule a concentração, em g/L, de uma solução de nitrato de potássio, sabendo que ela encerra 60 g do sal em 300 cm³ de solução.

Resolução

- Pelo próprio significado de concentração, temos:

$$\left. \begin{array}{l} 300 \text{ cm}^3 \text{ ————— } 60 \text{ g de KNO}_3 \\ 1.000 \text{ cm}^3 (1 \text{ L}) \text{ ————— } C \end{array} \right\} C = 200 \text{ g/L}$$

- ou pela fórmula:

$$C = \frac{m_1}{V} = \frac{60}{0,3} \Rightarrow C = 200 \text{ g/L}$$

- 27 (Mackenzie-SP) Qual a concentração, em g/L, da solução obtida ao se dissolverem 4 g de cloreto de sódio em 50 cm³ de água?
 a) 200 g/L b) 20 g/L c) 0,08 g/L d) 12,5 g/L e) 80 g/L
- 28 (Mackenzie-SP) Têm-se cinco recipientes contendo soluções aquosas de cloreto de sódio.

1	2	3	4	5
V = 2 L m _{sal} = 0,5 g	V = 3 L m _{sal} = 0,75 g	V = 5 L m _{sal} = 1,25 g	V = 8 L m _{sal} = 2,0 g	V = 10 L m _{sal} = 2,5 g

É correto afirmar que:

- o recipiente 5 contém a solução menos concentrada.
- o recipiente 1 contém a solução mais concentrada.
- somente os recipientes 3 e 4 contêm soluções de igual concentração.
- as cinco soluções têm a mesma concentração.
- o recipiente 5 contém a solução mais concentrada.

- 29 Calcule a massa de ácido nítrico necessária para a preparação de 150 mL de uma solução de concentração 50 g/L.
- 30 (UCB-DF) Um frasco de 1,0 L apresenta o seguinte rótulo:

NaOH
C = 20 g/L
M = 40 g/mol

- Se a massa do hidróxido de sódio dissolvida for 8,0 g, o volume dessa solução será:
- a) 8,0 L b) 4,0 L c) 200 mL d) 400 mL e) 800 mL
- 31 (Mackenzie-SP) A massa dos quatro principais sais que se encontram dissolvidos em 1 litro de água do mar é igual a 30 g. Num aquário marinho, contendo $2 \cdot 10^6 \text{ cm}^3$ dessa água, a quantidade de sais nela dissolvidos é:
- a) $6,0 \cdot 10^1 \text{ kg}$ c) $1,8 \cdot 10^2 \text{ kg}$ e) $8,0 \cdot 10^6 \text{ kg}$
b) $6,0 \cdot 10^4 \text{ kg}$ d) $2,4 \cdot 10^8 \text{ kg}$
- 32 (Fuvest-SP) Considere duas latas do mesmo refrigerante, uma na versão "diet" e outra na versão comum. Ambas contêm o mesmo volume de líquido (300 mL) e têm a mesma massa quando vazias. A composição do refrigerante é a mesma em ambas, exceto por uma diferença: a versão comum contém certa quantidade de açúcar, enquanto a versão "diet" não contém açúcar (apenas massa desprezível de um adoçante artificial). Pesando-se duas latas fechadas do refrigerante, foram obtidos os seguintes resultados:

Amostra	Massa (g)
Lata com refrigerante comum	331,2 g
Lata com refrigerante "diet"	316,2 g

Por esses dados, pode-se concluir que a concentração, em g/L, de açúcar no refrigerante comum é de, aproximadamente:

a) 0,020 b) 0,050 c) 1,1 d) 20 e) 50

Exercício resolvido

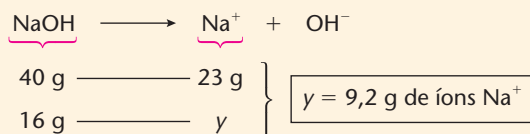
- 33 Qual é a massa dos íons Na^+ existentes em 200 mL de solução de NaOH de concentração igual a 80 g/L?

Resolução

Na solução dada, temos:

$$\left. \begin{array}{l} 1 \text{ L} = 1.000 \text{ mL} \text{ ————— } 80 \text{ g de NaOH} \\ 200 \text{ mL} \text{ ————— } x \end{array} \right\} x = 16 \text{ g de NaOH}$$

E, por cálculo estequiométrico, chegamos a:



- 34 (Vunesp) A massa de cloreto de crômio (III) hexaidratado, necessária para se preparar 1 L de uma solução que contém 20 mg de Cr^{3+} por mililitro, é igual a:
- a) 0,02 g b) 20 g c) 52 g d) 102,5 g e) 266,5 g
- (Massas molares, em g/mol: Cr = 52; cloreto de crômio hexaidratado = 266,5)

Exercício resolvido

- 35 (Fuvest-SP) Um analgésico em gotas deve ser ministrado na quantidade de 3 mg por quilograma de massa corporal, não podendo contudo exceder 200 mg por dose. Cada gota contém 5 mg de analgésico. Quantas gotas deverão ser ministradas a um paciente de 80 kg? Indique seu raciocínio.

Resolução

Se o paciente pesa 80 kg e deve receber 3 mg de analgésico por quilograma de massa corporal, concluímos que sua dose deveria ser $80 \text{ kg} \cdot 3 \text{ mg/kg} = 240 \text{ mg}$ de analgésico. No entanto, no enunciado se diz que a dose não deve exceder 200 mg. Conseqüentemente, o máximo de analgésico a ser ministrado corresponde a 200 mg : 5 mg, ou seja, 40 gotas.

- 36 (Fuvest-SP) O limite máximo de "ingestão diária aceitável" (IDA) de ácido fosfórico, aditivo em alimentos, é de 5 mg/kg de massa corporal. Calcule o volume de refrigerante, contendo ácido fosfórico na concentração de 0,6 g/L, que uma pessoa de 60 kg deve ingerir para atingir o limite máximo de IDA.

EXERCÍCIOS COMPLEMENTARES

Registre as respostas em seu caderno

- 37 (PUC-RJ) Após o preparo de um suco de fruta, verificou-se que 200 mL da solução obtida continham 58 mg de aspartame. Qual é a concentração de aspartame no suco preparado?
- a) 0,29 g/L
b) 2,9 g/L
c) 0,029 g/L
d) 290 g/L
e) 0,58 g/L
- 38 (UFRGS-RS) Um aditivo para radiadores de automóveis é composto de uma solução aquosa de etilenoglicol. Sabendo que em um frasco de 500 mL dessa solução existem cerca de 5 mols de etilenoglicol ($C_2H_6O_2$), qual a concentração comum dessa solução, em g/L?
- a) 0,010 c) 3,1 e) 620
b) 0,62 d) 310
- 39 (U. São Judas-SP) O oxalato de cálcio, CaC_2O_4 , é encontrado nas folhas de espinafre, nas sementes do tomate, e é um dos constituintes das pedras formadas nos rins (cálculo renal). Uma amostra (alíquota) de 25 cm^3 de uma solução aquosa de oxalato de cálcio contém 0,2625 g desse sal. Qual é a concentração comum de CaC_2O_4 nessa solução? (Massas atômicas: C = 12 u; O = 16 u; Ca = 40 u)
- a) 0,0105 g/L
b) 0,00656 g/mL
c) 10,5 g/L
d) 21 g/dm³
e) 31,5 g/cm³
- 40 (UFSM-RS) O derramamento de óleo nos cursos d'água forma uma película que dificulta a absorção de oxigênio, o que provoca a destruição de algas e plânctons, prejudicando a alimentação dos peixes. De acordo com alguns órgãos ambientais, o limite máximo de óleo na água é 30 mg/L. Com base nesse parâmetro, quantos gramas de óleo poderão estar presentes em 1 m³ de água, sem comprometer o ecossistema?
- a) 0,03 c) 3 e) 300
b) 0,3 d) 30
- 41 (Uneb-BA) O "soro caseiro" consiste em uma solução aquosa de cloreto de sódio (3,5 g/L) e de sacarose (11 g/L); respectivamente, quais são a massa de cloreto de sódio e a de sacarose necessárias para preparar 500 mL de soro caseiro?
- a) 17,5 g e 55 g
b) 175 g e 550 g
c) 1.750 mg e 5.500 mg
d) 17,5 mg e 55 mg
e) 175 mg e 550 mg
- Sugestão:** Aqui temos dois solutos na mesma solução; calcule a massa de cada soluto como se o outro não existisse.
- 42 (UFG-GO) As instruções da bula de um medicamento usado para reidratação estão resumidas no quadro a seguir.
- | | |
|---|--------|
| Modo de usar: dissolva o conteúdo do envelope em 500 mL de água. | |
| Composição: cada envelope contém | |
| cloreto de potássio | 75 mg |
| citrato de sódio diidratado | 145 mg |
| cloreto de sódio | 175 mg |
| glicose | 10 g |
- a) Calcule a concentração de potássio, em mg/L, na solução preparada segundo as instruções da bula.
b) Quais são as substâncias do medicamento que explicam a condução elétrica da solução do medicamento? Justifique sua resposta.
- 43 (Mackenzie-SP) Com a finalidade de tornar os refrigerantes do tipo "cola" mais agradáveis, é adicionado ácido fosfórico numa concentração de 0,6 g/litro de refrigerante. Qual é o número máximo de latinhas de 350 mL desses refrigerantes que um indivíduo de 42 kg pode ingerir por dia?
- a) 1 c) 3 e) 5
b) 2 d) 4
- Nota:** É recomendado que o limite máximo de ingestão diária de ácido fosfórico seja de 5 mg/kg de peso corporal.

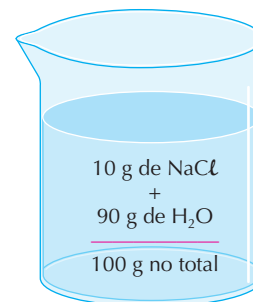
3.2. Título ou fração em massa (\bar{C})

Imagine uma solução formada por 10 g de cloreto de sódio e 90 g de água. A massa total será: 10 g + 90 g = 100 g de solução. Assim, podemos dizer que:

- $\frac{10}{100} = 0,1$ é a fração da massa total que corresponde ao NaCl;
- $\frac{90}{100} = 0,9$ é a fração da massa total que corresponde ao H₂O.

A fração em massa do soluto costuma ser chamada de título em massa da solução (\bar{C}). Assim, definimos:

Título em massa de uma solução (\bar{C}) é o quociente entre a massa do soluto e a massa total da solução (soluto + solvente).



Essa definição é representada matematicamente pelas fórmulas:

$$\zeta = \frac{m_1}{m} \quad \text{ou} \quad \zeta = \frac{m_1}{m_1 + m_2} \quad \text{em que: } \begin{cases} \zeta \text{ é o título em massa} \\ m_1 \text{ é a massa do soluto} \\ m_2 \text{ é a massa do solvente} \\ m \text{ é a massa total da solução} \end{cases}$$

O título não tem unidade (é um número puro) e independe da unidade usada em seu cálculo; se no exemplo anterior falássemos em 10 kg de NaCl e 90 kg de H₂O, os resultados seriam os mesmos. Note também que o **título varia entre zero e um** ($0 < \zeta < 1$).

No mesmo exemplo, poderíamos ainda dizer que a solução contém 10%, em massa, de NaCl. É o que se chama **título percentual em massa** da solução ou **porcentagem em massa** do soluto ($\zeta_{\%}$). Evidentemente, vale a relação:

$$\zeta_{\%} = 100 \zeta \quad (0 < \zeta_{\%} < 100\%)$$

Essa maneira de expressar a concentração de uma solução é muito usada na prática. Assim, por exemplo, o soro fisiológico empregado em medicina é a 0,9% de NaCl (significa que há 0,9 g de NaCl em cada 100 g de soro).



Soro fisiológico empregado em medicina com 0,9% de NaCl.

Relação entre a concentração e o título da solução

Já vimos que:

• concentração: $C = \frac{\text{Massa do soluto}}{\text{Volume da solução}}$ ou $C = \frac{m_1}{V}$

• título: $\zeta = \frac{\text{Massa do soluto}}{\text{Massa da solução}}$ ou $\zeta = \frac{m_1}{m}$

Dividindo C por ζ , temos:

$$\frac{C}{\zeta} = \frac{\frac{m_1}{V}}{\frac{m_1}{m}} \Rightarrow \frac{C}{\zeta} = \frac{m}{V} \quad \text{ou} \quad \frac{C}{\zeta} = \frac{\text{Massa da solução}}{\text{Volume da solução}}$$

O quociente entre a massa da solução e o seu volume é a **densidade da solução (d)**. Logo:

$$\frac{C}{\zeta} = d \quad \text{ou} \quad C = d\zeta$$

O título é um número puro, portanto a fórmula acima nos dará a concentração nas mesmas unidades da densidade. Assim, devemos prestar atenção, pois densidade, em geral, é dada em g/mL; conseqüentemente a concentração também será expressa em g/mL. É fácil perceber que para transformá-la para g/L, basta multiplicar o valor por 1.000.

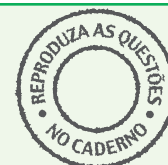
Título em volume (ζ_v)

Às vezes aparece nos exercícios o **título em volume** ou a correspondente **porcentagem volumétrica** de uma solução. As definições são idênticas às anteriores, apenas trocando-se as palavras **massa** por **volume**. Isso acontece, por exemplo, em soluções líquido-líquido (dizemos, por exemplo, **álcool a 96%** quando nos referimos a uma mistura com 96% de álcool e 4% de água em volume) e em soluções gás-gás (dizemos, por exemplo, no ar há 21% de oxigênio, 78% de nitrogênio e 1% de argônio em volume).

REVISÃO

Responda em seu caderno

- O que é título em massa de uma solução?
- O que é título em volume de uma solução?
- O que resulta do quociente entre concentração e título em massa de uma solução?



EXERCÍCIOS

Registre as respostas em seu caderno

Exercício resolvido

44 Uma solução contém 8 g de cloreto de sódio e 42 g de água. Qual é o título em massa da solução? E seu título percentual?

1ª resolução (com a fórmula)

$$\bar{c} = \frac{m_1}{m_1 + m_2} = \frac{8}{8 + 42} \Rightarrow \bar{c} = 0,16$$

E o título percentual:

$$\bar{c}_{\%} = 100 \cdot \bar{c} \Rightarrow \bar{c}_{\%} = 16\%$$

2ª resolução (sem a fórmula)

Se em 8 g + 42 g = 50 g de solução há 8 g de NaCl, então em 100 g de solução haverá $\bar{c}_{\%}$. Logo:

$$\begin{array}{l} 50 \text{ g} \text{ ————— } 8 \text{ g de NaCl} \\ 100 \text{ g} \text{ ————— } \bar{c}_{\%} \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{l} 50 \text{ g} \\ 100 \text{ g} \end{array}} \right\} \bar{c}_{\%} = 16\%$$

- 45 (Fafeod-MG) Quantos gramas de H₂O são necessários, a fim de se preparar uma solução, a 20% em peso, usando 80 g do soluto?
 a) 400 b) 500 c) 180 d) 320 e) 480
- 46 (PUC-Campinas-SP) Tem-se um frasco de soro glicosado, a 5,0% (solução aquosa de 5,0% em massa de glicose). Para preparar 1,0 kg desse soro, quantos gramas de glicose devem ser dissolvidos em água?
 a) $5,0 \cdot 10^{-2}$ b) 0,50 c) 5,0 d) 50 e) $5,0 \cdot 10^2$

Exercício resolvido

47 Uma solução encerra 15 g de carbonato de sódio em 135 g de água e tem densidade igual a 1,1 g/mL. Calcule:
 a) o título em massa da solução;
 b) a concentração da solução em g/L.

Resolução

$$a) \bar{c} = \frac{m_1}{m_1 + m_2} = \frac{15}{15 + 135} \Rightarrow \bar{c} = 0,1 \Rightarrow \bar{c}_{\%} = 10\%$$

Outro caminho possível de resolução seria:

$$\begin{array}{l} (15 + 135) \text{ g} \text{ ————— } 100\% \\ 15 \text{ g} \text{ ————— } x \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{l} (15 + 135) \text{ g} \\ 15 \text{ g} \end{array}} \right\} x = 10\%$$

b) Calcular a concentração da solução é calcular quantos gramas de soluto existem em 1 litro de solução. Imaginemos então ter 1 litro de solução. Uma vez que sua densidade é 1,1 g/mL, concluímos que 1 litro de solução pesa 1.100 g ($1,1 \cdot 1.000$).

Dessa massa, 10% ($\bar{c}_{\%} = 10\%$) corresponderão ao soluto. Logo, temos:

$$\begin{array}{l} 100\% \text{ solução} \text{ ————— } 1.100 \text{ g} \\ 10\% \text{ solução} \text{ ————— } C \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{l} 100\% \text{ solução} \\ 10\% \text{ solução} \end{array}} \right\} C = 110 \text{ g/L}$$

Podemos também resolver este exercício utilizando a fórmula:

$$C = d\bar{c} \Rightarrow C = 1.100 \cdot 0,1 \Rightarrow C = 110 \text{ g/L}$$

- 48 (UFBA) Uma solução de densidade igual a 1,2 g/mL é formada pela dissolução de 10 g de um sal em 290 g de H₂O. Calcule, em g/L, a concentração desse sal.
- 49 Em 200 mL de solução existem 10 g de soluto. Qual é o título da solução, sabendo-se que sua densidade é 1,02 g/mL?
- 50 (PUC-SP) O soro fisiológico é uma solução de cloreto de sódio a 0,9%. A quantidade, aproximada, em mol(s) de cloreto de sódio consumido por um paciente que recebeu 1.500 mL de soro fisiológico é:
 a) 0,12 b) 0,23 c) 0,46 d) 1,35 e) 13,5

Exercício resolvido

51 A análise de um vinho revelou que ele contém 18 mL de álcool em cada copo de 120 mL. Qual é o título em volume desse vinho?

Resolução

$$\bar{c}_v = \frac{\text{Volume do soluto}}{\text{Volume da solução}} \Rightarrow \bar{c}_v = \frac{18}{120} \Rightarrow \bar{c}_v = 0,15$$

O que corresponde a 15% de álcool, em volume.

- 52 (UFMG) O rótulo de um produto usado como desinfetante apresenta, entre outras, a seguinte informação: "cada 100 mL de desinfetante contém 10 mL de solução de formaldeído 37% V/V (volume de formaldeído por volume de solução)". Qual é a concentração de formaldeído no desinfetante, em porcentagem volume por volume?
 a) 1,0% b) 3,7% c) 10% d) 37%

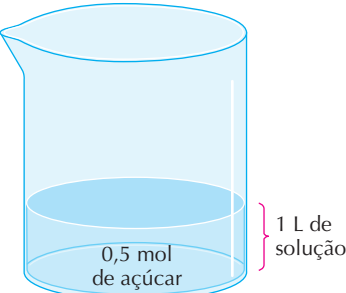
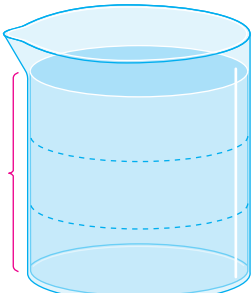
3.3. Concentração em mols por litro ou molaridade (m)

Até aqui vimos a concentração comum e o título. Nelas aparecem **massas** (em mg, g, kg, etc.) ou **volumes** (em mL, L, m³, etc.). Essas concentrações são muito usadas na prática — no comércio, na indústria, etc.

Vamos agora estudar outras formas de concentração, nas quais a quantidade do soluto é expressa em **mols**. Tais formas são mais importantes para a Química, pois o **mol** é a unidade básica de quantidade de matéria, que facilita extraordinariamente os cálculos químicos. Citaremos, então, as concentrações em “mols do soluto por litro de solução”, a “fração em mols do soluto” e a “molalidade”. A primeira corresponde à seguinte definição:

Concentração em mols por litro ou **molaridade** (m) da solução é a quantidade, em mols, do soluto existente em 1 litro de solução.

Perceba o significado físico dessa definição comparando os dois exemplos seguintes.

<p>Havendo 0,5 mol de açúcar em 1 litro de solução:</p>  <p>0,5 mol de açúcar } 1 L de solução</p> <p>Neste caso, a molaridade será:</p> $m = \frac{0,5}{1} \text{ ou } m = 0,5 \text{ mol/L}$	<p>Havendo 1,5 mol de açúcar em 3 litros de solução:</p>  <p>Se há 1,5 mol em 3 L... } ... então haverá $\frac{1,5}{3} = 0,5$ mol em cada litro de solução.</p> <p>A molaridade, neste caso, será também:</p> $m = \frac{1,5}{3} \text{ ou } m = 0,5 \text{ mol/L}$
--	---

Generalizando o cálculo feito no segundo exemplo, temos:

$$m = \frac{\text{Quantidade de soluto (mols)}}{\text{Volume da solução (litros)}} \Rightarrow m = \frac{n_1}{V} \quad \text{Unidade: mol por litro (mol/L)}$$

Como o número de mols do soluto (n_1) é o quociente entre sua massa (m_1) e sua massa molar (M_1), temos: $n_1 = \frac{m_1}{M_1}$.

Substituindo essa última expressão na fórmula acima, temos:

$$m = \frac{m_1}{M_1 V} \quad \text{em que: } \begin{cases} m_1 \text{ é a massa do soluto (g)} \\ M_1 \text{ é a massa molar do soluto (g/mol)} \\ V \text{ é o volume da solução (L)} \end{cases}$$

A concentração em mols por litro é muito importante para as soluções líquidas, pois:

- expressar a quantidade de soluto em mols simplifica bastante os cálculos químicos relativos às futuras reações do soluto;
- expressar a quantidade de solução em volume (litros) simplifica bastante o trabalho de laboratório, pois é muito mais fácil medir o volume dessas soluções do que pesá-las.

OBSERVAÇÕES

- 1ª Quando uma solução tem, por exemplo, molaridade igual a 5 mol/L, freqüentemente encontramos a expressão “solução 5 molar”; e quando $m = 1$ mol/L, é comum o uso da expressão “solução molar”. Modernamente, a IUPAC (União Internacional de Química Pura e Aplicada) reserva a palavra **molar** exclusivamente para indicar grandezas (massa, volume, etc.) relativas a **1 mol de uma dada substância pura**. É, portanto, desaconselhável usar a expressão molar para indicar concentração de uma solução. No entanto, dado o uso ainda generalizado dessas expressões, resolvemos mantê-las em nossos exercícios.
- 2ª Da definição de molaridade, $m = \frac{n_1}{V}$, concluímos que $n_1 = mV$, o que significa que a **quantidade de mols do soluto** é igual à **molaridade multiplicada pelo volume da solução**. Devemos, porém, prestar atenção às unidades usadas: como a molaridade é expressa em mols por **litro**, devemos evidentemente usar o volume também em **litros**. Esta observação é importante para a resolução de certos problemas.

Relação entre a concentração comum e a molaridade

Já vimos que:

- concentração: $C = \frac{\text{Massa do soluto}}{\text{Volume da solução}}$ ou $C = \frac{m_1}{V}$
- molaridade: $m = \frac{\text{Quantidade de soluto (mols)}}{\text{Volume da solução (litros)}}$ ou $m = \frac{n_1}{V} \Rightarrow m = \frac{m_1}{M_1 V}$

Dividindo C por m, temos:

$$\frac{C}{m} = \frac{\frac{m_1}{V}}{\frac{m_1}{M_1 V}} \Rightarrow \frac{C}{m} = M_1 \text{ ou } C = m M_1$$

Ou seja:

A **concentração** de uma solução é igual à sua **molaridade** multiplicada pela massa molar do soluto.

REVISÃO

Responda em seu caderno

- O que é concentração em mols por litro ou molaridade de uma solução?
- Como pode ser expressa a molaridade de uma solução?



EXERCÍCIOS

Registre as respostas em seu caderno

Exercício resolvido

- 53 Qual é a molaridade de uma solução de iodeto de sódio que encerra 45 g do sal em 400 mL de solução? (Massas atômicas: Na = 23; I = 127)

Resolução

- Cálculo da quantidade em mols do iodeto de sódio (NaI):

$$\left. \begin{array}{l} 150 \text{ g de NaI} \text{ ————— } 1 \text{ mol} \\ 45 \text{ g de NaI} \text{ ————— } n_1 \end{array} \right\} n_1 = \frac{45}{150} \Rightarrow n_1 = 0,3 \text{ mol de NaI}$$

- Pelo próprio significado da molaridade, temos:

$$\left. \begin{array}{l} 400 \text{ mL} \text{ ————— } 0,3 \text{ mol de NaI} \\ 1.000 \text{ mL} \text{ ————— } m \end{array} \right\} m = 0,75 \text{ mol/L}$$

- Ou pela fórmula: $m = \frac{m_1}{M_1 V} = \frac{45}{150 \cdot 0,4} \Rightarrow m = 0,75 \text{ mol/L}$ ou **0,75 molar** ou **0,75 M**



Exercício resolvido

- 61 Uma solução de cloreto de sódio é 0,2 molar. Qual é sua concentração em gramas por litro? (Massas atômicas: Na = 23; Cl = 35,5)

Resolução

Este exercício segue o caminho inverso dos anteriores, pois nos fornece a molaridade e pede a concentração comum.

- Pela definição de molaridade:

$$\left. \begin{array}{l} 1 \text{ mol de NaCl} \text{ ————— } 58,5 \text{ g} \\ 0,2 \text{ mol de NaCl (por litro)} \text{ ————— } C \end{array} \right\} C = 11,7 \text{ g/L}$$

- ou pela fórmula:

$$C = \eta M_1 \Rightarrow C = 0,2 \cdot 58,5 \Rightarrow C = 11,7 \text{ g/L}$$

- 62 (Cesgranrio-RJ) Num exame laboratorial, foi recolhida uma amostra de sangue, sendo o plasma separado dos eritrócitos, ou seja, deles isolado antes que qualquer modificação fosse feita na concentração de gás carbônico. Sabendo-se que a concentração de CO₂, neste plasma, foi de 0,025 mol/L, essa mesma concentração, em g/L, é de:
- a) 1.760 b) 6 · 10⁻⁴ c) 2,2 d) 1,1 e) 0,70

Exercício resolvido

- 63 No rótulo de um frasco de ácido clorídrico encontram-se as seguintes informações: título percentual em massa = 36,5%; densidade = 1,18 g/mL.

Pergunta-se: qual é a molaridade desse ácido?

Resolução

Esta questão relaciona **título** e **molaridade** da solução.

Vamos supor que temos **1 litro** de ácido clorídrico.

Se sua densidade é 1,18 g/mL, temos: 1,18 g/mL · 1.000 mL = 1.180 g de ácido.

Considerando que apenas 36,5% dessa solução é o soluto (HCl), temos:

$$1.180 \text{ g} \cdot 0,365 = 430,7 \text{ g de HCl.}$$

Considerando ainda que a massa molar do HCl é 36,5 g/mol, temos:

$$430,7 \text{ g} : 36,5 \text{ g/mol} = 11,8 \text{ mol de HCl.}$$

Este último valor já representa a molaridade pedida, pois já havíamos partido da suposição de termos **1 litro** da solução.

Assim, a resposta é: 11,8 mol/L

Esta questão pode também ser resolvida por meio de fórmulas já vistas (atenção para as unidades usadas):

$$C = d \cdot \rho \Rightarrow C = 1,18 \cdot 0,365 \Rightarrow C = 0,4307 \text{ g/mL} \xrightarrow{\times 1.000} C = 430,7 \text{ g/L}$$

$$C = \eta M_1 \Rightarrow 430,7 = \eta \cdot 36,5 \Rightarrow \eta = 11,8 \text{ mol/L}$$

- 64 (PUC-PR) A solução aquosa de NaOH (soda cáustica) é um produto químico muito utilizado. Uma determinada indústria necessitou usar uma solução com 20% em massa de hidróxido de sódio, que apresenta uma densidade de 1,2 kg/L (dados: M(Na) = 23,0 g/mol; M(O) = 16,0 g/mol; M(H) = 1,0 g/mol). Qual a molaridade dessa solução?
- a) 12 M b) 6 M c) 3 M d) 2 M e) 1 M
- 65 (Vunesp) Os frascos utilizados no acondicionamento de soluções de ácido clorídrico comercial, também conhecido como ácido muriático, apresentam as seguintes informações em seus rótulos: solução 20% m/m (massa percentual); densidade = 1,10 g/mL; massa molar = 36,50 g/mol. Com base nessas informações, a concentração da solução comercial desse ácido será:
- a) 7 mol/L b) 6 mol/L c) 5 mol/L d) 4 mol/L e) 3 mol/L

EXERCÍCIOS COMPLEMENTARES

Registre as respostas em seu caderno

- 66 (UEL-PR) Dissolvendo-se 1,47 g de CaCl₂ · 2 H₂O em água até completar 200 mL, obtém-se uma solução aquosa cuja concentração, em mol/L, é:
- a) 5,0 · 10⁻² c) 3,0 · 10⁻² e) 1,0 · 10⁻²
b) 4,0 · 10⁻³ d) 2,0 · 10⁻³
- Atenção:** Use a massa molar do CaCl₂ · 2 H₂O.
- 67 (UFRRJ) Quais são as massas dos solutos necessários para preparar 150 mL de solução 0,2 M (molar) de cloreto de cálcio e 200 mL de solução 0,1 M (molar) de hidróxido de magnésio, respectivamente?
- a) 6,66 g e 1,16 g
b) 3,33 g e 1,16 g
c) 2,22 g e 2,32 g
d) 4,44 g e 2,32 g
e) 3,33 g e 2,32 g
- 68 (UFMG) Uma solução 0,1 mol/L de um hidróxido alcalino MOH é preparada dissolvendo-se 0,8 g de hidróxido MOH em 200 mL de solução. Qual a fórmula do hidróxido?
- a) CsOH c) LiOH e) RbOH
b) KOH d) NaOH



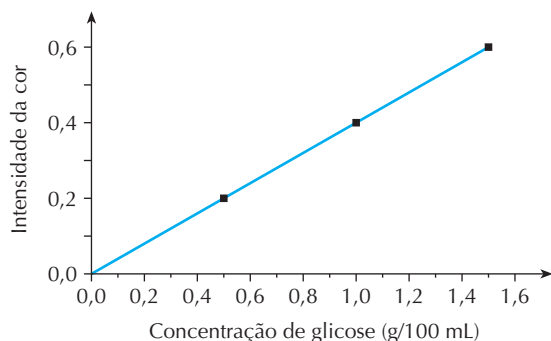
69 (Acafe-SC) Considere que o intervalo normal da concentração de glicose $C_6H_{12}O_6$ em 100 mL de sangue é 80 – 120 mg. Qual é esse intervalo, em mols, por litro de sangue?

- a) $2,2 \cdot 10^{-3}$ – $3,33 \cdot 10^{-3}$ d) 0,88 – 13,33
 b) $4,4 \cdot 10^{-3}$ – $6,67 \cdot 10^{-3}$ e) 8,0 – 12,0
 c) 0,40 – 0,60

70 (FGV-SP) A água de abastecimento urbano, depois de passar pela Estação de Tratamento de Água — ETA, deve conter quantidade de “cloro residual” na forma de HClO. A análise de uma amostra de água tratada, à saída de uma ETA, revelou concentração de HClO igual a $2,0 \cdot 10^{-5}$ mol/L (massa molar do HClO: 52,5 g/mol). Em mg/L, identifique essa concentração.

- a) 1,05 c) 0,105 e) $2,10 \cdot 10^3$
 b) $1,05 \cdot 10^3$ d) 2,10

71 (UFSC) A glicose, fórmula molecular $C_6H_{12}O_6$, se presente na urina, pode ter sua concentração determinada pela medida da intensidade da cor resultante da sua reação com um reagente específico, o ácido 3,5-dinitrossalicílico, conforme ilustrado na figura:



Imaginemos que uma amostra de urina, submetida ao tratamento anterior, tenha apresentado uma intensidade de cor igual a 0,2 na escala do gráfico. Qual é a alternativa correta?

- a) a concentração de glicose corresponde a 7,5 g/L de urina.
 b) a amostra apresenta aproximadamente 0,028 mol de glicose por litro.
 c) observa-se, na figura, que a intensidade da cor diminui com o aumento da concentração de glicose na amostra.
 d) a intensidade da cor da amostra não está relacionada com a concentração de glicose.
 e) uma vez que a glicose não forma soluções aquosas, sua presença na urina é impossível.

72 (UFRGS-RS) Soluções de uréia, $(NH_2)_2CO$, podem ser utilizadas como fertilizantes. Uma solução foi obtida pela mistura de 210 g de uréia e 1.000 g de água. A densidade da solução final é 1,05 g/mL. Qual a concentração da solução em percentual de massa de uréia e em mol/L, respectivamente?

	Porcentagem em massa	Concentração em mol/L
a)	17,4%	3,04
b)	17,4%	3,50
c)	20,0%	3,33
d)	21,0%	3,04
e)	21,0%	3,50

Caso particular da molaridade dos íons

Até agora todas as questões falaram em molaridade das substâncias, dando como resultado a quantidade de **mols da substância (soluto) por litro de solução**. No entanto, quando a substância for iônica, sua solução aquosa conterá os íons da substância considerada. É comum então o problema pedir a **molaridade dos íons** presentes na solução. A resolução dessa questão é relativamente fácil. Basta efetuar o cálculo usual da molaridade da solução, conjugado com a relação estequiométrica existente entre a “molécula” da substância e seus íons. Veja o exercício resolvido a seguir.

EXERCÍCIOS

Registre as respostas em seu caderno

Exercício resolvido

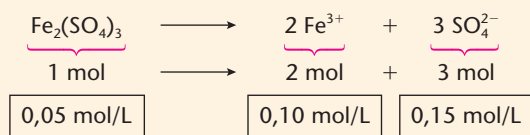
73 500 mL de solução contêm 10 g de sulfato férrico 100% dissociado. Calcule a molaridade do sulfato férrico e dos íons férrico e sulfato, em mols por litro (massas atômicas: Fe = 56; S = 32; O = 16).

Resolução

- Molaridade do sulfato férrico, $Fe_2(SO_4)_3$

$$m_l = \frac{m_1}{M_1 V} = \frac{10}{400 \cdot 0,5} \Rightarrow m_l = 0,05 \text{ mol/L}$$

- Molaridade dos íons férrico e sulfato
 Basta considerar a equação de dissociação iônica e efetuar um cálculo estequiométrico:



74 (UFV-MG) Uma solução aquosa de nitrato de cobre (II) foi preparada dissolvendo-se 93,75 g de $Cu(NO_3)_2$ em 1,0 L de solução. Qual é, aproximadamente, a concentração de íons nitrato em $mol \cdot L^{-1}$?

- a) 0,7
 b) 0,5
 c) 1,4
 d) 2,0
 e) 1,0

- 75 Uma solução aquosa de cloreto de cálcio (CaCl_2), soluto totalmente dissociado, foi preparada pela dissolução de 22,2 g do referido soluto, em água suficiente para 500 mL de solução. Qual é a concentração de íons cloreto, em mol de Cl^- /L de solução?
- a) 0,2 c) 0,6 e) 1,0
b) 0,4 d) 0,8

- 76 (Mackenzie-SP) Qual é, respectivamente, a molaridade do íon Mg^{2+} e a do $(\text{PO}_4)^{3-}$ numa solução 0,4 molar de $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$?
- a) 2 e 3
b) 3 e 2
c) 2,4 e 2,4
d) 0,4 e 0,4
e) 1,2 e 0,8

EXERCÍCIOS COMPLEMENTARES

Registre as respostas em seu caderno

- 77 (Fuvest-SP) A concentração de íons fluoreto em uma água de uso doméstico é de $5,0 \cdot 10^{-5}$ mol/L (massa molar do fluoreto: 19,0 g/mol). Se uma pessoa toma 3,0 L dessa água por dia, qual é, ao fim de um dia, a massa de fluoreto, em miligramas, que essa pessoa ingere?
- a) 0,9 b) 1,3 c) 2,8 d) 5,7 e) 15

- 78 (UMC-SP) As literaturas médicas citam uma concentração média de 143 milimols de Na^+ por litro de sangue humano. Qual será a massa em grama do íon sódio ($\text{Na} = 23$) contida em 7 litros de sangue nessa concentração?

- a) 58,5 c) 1,00 e) 3,27
b) 1.000 d) 23,0

- 79 Ao preparar soro caseiro para ser servido a crianças de uma creche, utilizou-se 1 mol de sacarose ($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$) e 0,5 mol de cloreto de sódio (NaCl), com água suficiente para obter cerca de 5 litros do soro. Qual é, aproximadamente, o número total de partículas dos dois solutos presentes nessa solução?
- a) $1,5 \cdot 10^{23}$ c) $6,0 \cdot 10^{23}$ e) $9,0 \cdot 10^{24}$
b) $3,0 \cdot 10^{23}$ d) $1,2 \cdot 10^{24}$

3.4. Fração em mols ou fração molar (x)

De modo análogo à definição de título ou fração em massa, podemos dizer que:

Fração em mols ou fração molar do soluto, em uma solução, é o quociente entre a quantidade de mols do soluto e a quantidade total de mols na solução (soluto + solvente).

Matematicamente, essa definição é representada pela fórmula:

$$x_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2} \quad \text{em que: } \begin{cases} x_1 \text{ é a fração em mols do soluto} \\ n_1 \text{ é a quantidade em mols do soluto} \\ n_2 \text{ é a quantidade em mols do solvente} \end{cases}$$

Para o solvente, temos definição e fórmula análogas:

$$x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2}$$

Assim, por exemplo, se tivermos 2 mols de soluto e 6 mols de solvente, teremos 8 mols no total e diremos que:

- a fração em mols do soluto é $2 : 8 = 0,25$
- a fração em mols do solvente é $6 : 8 = 0,75$

A fração molar não tem unidade (é um número puro) e varia entre zero e um ($0 < x < 1$).

É importante notar também que **a soma das frações molares do soluto e do solvente é sempre igual a 1** — veja o exemplo acima, em que temos $0,25 + 0,75 = 1$.

É fácil também perceber que, se multiplicarmos x_1 e x_2 por 100, teremos as **porcentagens em mols**, do soluto e do solvente, na solução. Segundo o exemplo dado, teremos: 25% do soluto, em mols, e 75% do solvente, em mols.

REVISÃO

Responda em seu caderno

- a) O que é fração molar do soluto?
b) Qual é o intervalo de variação da fração molar?
c) Qual é o resultado da soma das frações molares de todos os componentes da solução?



EXERCÍCIOS

Registre as respostas em seu caderno

Exercício resolvido

80 Uma solução contém 230 g de álcool comum (C_2H_5OH) e 360 g de água. Calcule as frações molares do álcool e da água na solução (massas atômicas: H = 1; C = 12; O = 16).

Resolução

Cálculo das quantidades de mols:

- do álcool: $n_1 = \frac{m_1}{M_1} = \frac{230}{46} \Rightarrow n_1 = 5 \text{ mol}$
- da água: $n_2 = \frac{m_2}{M_2} = \frac{360}{18} \Rightarrow n_2 = 20 \text{ mol}$
- total: $\Sigma n = n_1 + n_2 = 25 \text{ mol}$

Cálculo das frações molares:

- do álcool: $x_1 = \frac{n_1}{\Sigma n} = \frac{5}{25} \Rightarrow x_1 = 0,2$
- da água: $x_2 = \frac{n_2}{\Sigma n} = \frac{20}{25} \Rightarrow x_2 = 0,8$

Observe que: $x_1 + x_2 = 0,2 + 0,8 = 1$

- 81 (FUERN) Uma solução preparada tomando-se 1 mol de glicose ($C_6H_{12}O_6$) e 99 mol de água (H_2O) apresenta frações molares de soluto e solvente, respectivamente, iguais a:
- 0,18 e 0,82
 - 0,82 e 0,18
 - 0,90 e 0,10
 - 0,10 e 0,90
 - 0,01 e 0,99
- 82 (UFF-RJ) Uma solução contém 18,0 g de glicose ($C_6H_{12}O_6$), 24,0 g de ácido acético ($C_2H_4O_2$) e 81,0 g de água (H_2O). Qual a fração molar de ácido acético na solução?
- 0,04
 - 0,08
 - 0,40
 - 0,80
 - 1,00
- 83 (Faap-SP) Uma solução aquosa de NaCl apresenta 11,70% em peso de soluto. Determine as frações molares do soluto e do solvente nessa solução.
- 84 Uma solução de ácido nítrico tem concentração igual a 126 g/L de densidade igual a 1,008 g/mL. As frações molares do soluto e do solvente são, respectivamente:
- 0,1260 e 0,8820
 - 0,1119 e 0,8881
 - 0,0392 e 0,9607
 - 0,0360 e 0,9640
 - 0,0345 e 0,9655

3.5. Concentração molal ou molalidade (W)

Esta é outra maneira de expressar a concentração de uma solução:

Molalidade é a quantidade, em mols, de soluto existente em 1 kg de solvente.

OBSERVAÇÃO

Até agora os vários tipos de concentrações estudados sempre relacionavam a quantidade de soluto com a quantidade de solução. No caso da molalidade, relaciona-se a quantidade de soluto com a quantidade apenas do solvente.

Por exemplo, quando temos 3 mol de sal comum em 1 kg de água, dizemos que a molalidade da solução é igual a 3 mol/kg, ou ainda que a solução é "3 molal".

De forma mais geral, quando temos n_1 mols de soluto em m_2 gramas de solvente, podemos equacionar:

$$\left. \begin{array}{l} m_2 \text{ g de solvente} \text{ ————— } n_1 \text{ mol de soluto} \\ 1 \text{ kg} = 1.000 \text{ g de solvente} \text{ ————— } W \text{ mol de soluto} \end{array} \right\} W = \frac{1.000n_1}{m_2}$$

Sabemos que n_1 pode ser calculado pela relação $\frac{m_1}{M_1}$; logo, temos:

$$W = \frac{1.000m_1}{m_2M_1}$$

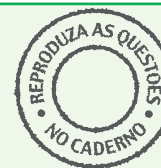
A molalidade é muito usada no estudo das chamadas **propriedades coligativas**, assunto do próximo capítulo.



REVISÃO

Responda em seu caderno

- a) O que é molalidade de uma solução?
- b) Em relação às concentrações vistas anteriormente, o que a molalidade apresenta de diferente?



EXERCÍCIOS

Registre as respostas em seu caderno

Exercício resolvido

85 Qual é a molalidade de uma solução que contém 40 g de brometo de cálcio em 200 g de água?

Resolução

Calculando a massa molar do CaBr_2 , obtemos 200 g/mol. Conseqüentemente, temos: $40 \text{ g} : 200 \text{ g/mol} = 0,2 \text{ mol}$ de CaBr_2 .

Pela definição de molalidade:

$$\left. \begin{array}{l} 200 \text{ g de água} \text{ ————— } 0,2 \text{ mol de CaBr}_2 \\ 1 \text{ kg} = 1.000 \text{ g de água} \text{ ————— } W \text{ mol de CaBr}_2 \end{array} \right\} W = 1 \text{ mol/kg}$$

Dizemos então que a solução é **1 molal** ou simplesmente **molal**.

Exercício resolvido

86 Uma solução contém 184 g de glicerina ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$) em 800 g de água e apresenta densidade igual a $1,044 \text{ g/cm}^3$ (massas atômicas: H = 1; C = 12; O = 16). Calcule:

- a) a molalidade da solução;
- b) a molaridade da solução.

Resolução

- massa do soluto = 184 g de glicerina
- massa do solvente = 800 g de água
- massa total da solução = $184 \text{ g} + 800 \text{ g} = 984 \text{ g}$
- volume da solução: $d = \frac{m}{V} \Rightarrow V = \frac{m}{d} = \frac{984}{1,044} \Rightarrow V = 942,5 \text{ mL}$
- mol do soluto (glicerina) = 92 g/mol

$$\text{a) } W = \frac{1.000m_1}{m_2M_1} = \frac{1.000 \cdot 184}{800 \cdot 92} \Rightarrow W = 2,5 \text{ molal}$$

$$\text{b) } m_l = \frac{m_1}{M_1V_1} = \frac{184}{92 \cdot 0,9425} \Rightarrow m_l = 2,1 \text{ mol/L}$$

É interessante observar que, numa **solução aquosa e diluída**, o valor da molalidade tende a se aproximar do valor da molaridade.

87 (PUC-MG) Quando 39,2 g de ácido sulfúrico são dissolvidos em 200 mL de água, obtém-se uma solução de volume igual a 220 mL. Qual a molalidade (W) e a molaridade (m_l) dessa solução?

- a) 0,5 molal e 0,5 molal c) 1,0 molal e 2,0 molal e) 2,0 molal e 1,8 molal
b) 1,0 molal e 2,0 molal d) 2,0 molal e 1,8 molal

88 Vamos obter uma solução molal de cloreto de sódio (Na = 23; Cl = 35,5), dissolvendo o que em 200 g de água?

- a) 1,00 g de NaCl c) 11,7 g de NaCl e) 117 g de NaCl
b) 5,85 g de NaCl d) 58,5 g de NaCl

89 Quais as massas de Na_2CO_3 e de água necessárias para preparar 2 kg de uma solução aquosa de carbonato de sódio de concentração igual a 0,5 molal?

3.6. Outros tipos de concentração

Além da concentração comum, do título, da molaridade, da fração molar e da molalidade, existem muitas outras maneiras de expressar a concentração de uma solução. Consideremos então dois casos importantes: o da concentração expressa em **partes por milhão (ppm)** e o caso particular da água oxigenada (H_2O_2), cuja concentração é dada, em geral, **em volumes**.

Partes por milhão (ppm)

É usada para soluções extremamente diluídas, isto é, que apresentam uma quantidade de soluto muito pequena dissolvida em uma quantidade muito grande de solvente (ou de solução). Por exemplo, sabemos que a qualidade do ar atmosférico se torna inadequada quando há mais de 0,000015 g de monóxido de carbono (CO) por grama de ar. Para evitar o uso de valores tão pequenos quanto 0,000015 (ou seja, $15 \cdot 10^{-6}$), pode-se estabelecer a seguinte relação:

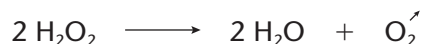
Se $15 \cdot 10^{-6}$ g de CO — 1 g de ar
Multiplmando por 10^6
então: 15 g de CO — 10^6 g de ar (ou 1 milhão de gramas de ar)

Dizemos então que há **15 partes de CO em 1 milhão de partes do ar** ou, abreviadamente, **15 ppm de CO no ar**. Como a comparação foi feita entre **massa** (gramas de CO) e **massa** (gramas de ar), costuma-se especificar **ppm (m/m)**. Essa notação evita a confusão entre comparações semelhantes, mas feitas entre **massa e volume (m/V)**, **volume e volume (V/V)**, etc.

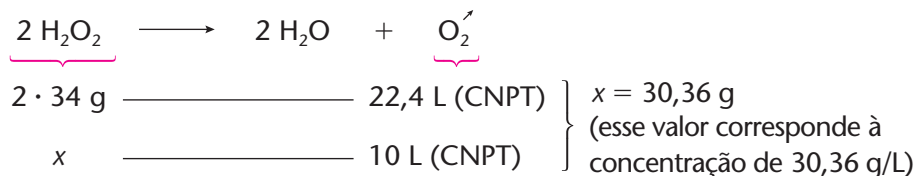
Um conceito muito semelhante ao de ppm é o de **partes por bilhão (ppb)**, no qual a comparação é feita entre **1 parte e 1 bilhão (10^9)** de partes.

Concentração da água oxigenada em volumes

A água oxigenada é uma solução de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) em água comum. Quando dizemos, por exemplo, **água oxigenada a 10 volumes**, estamos nos referindo a uma solução aquosa de H_2O_2 que irá liberar 10 litros de O_2 , nas CNPT (Condições Normais de Pressão e Temperatura), se todo o H_2O_2 existente em 1 litro de solução sofrer a seguinte decomposição:



Se quisermos então saber qual é a concentração dessa solução em **gramas de H_2O_2 por litro de solução**, teremos de recorrer ao seguinte cálculo estequiométrico:



Água oxigenada a 10 volumes é uma solução anti-séptica, utilizada para limpar e desinfetar ferimentos.

EDUARDO SANTALIESTRAY / CID

Reprodução proibida. Art. 184 do Código Penal e Lei 9.610 de 19 de fevereiro de 1998.

REVISÃO

Responda em seu caderno

- O que é concentração em partes por milhão?
- O que deve ser especificado quando se fala em partes por milhão?
- O que significa dizer água oxigenada a x volumes?



EXERCÍCIOS

Registre as respostas em seu caderno

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

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

A quantidade máxima permitida de mercúrio na água potável corresponde a:

- a) 0,005 ppm c) 0,5 ppm e) 50 ppm
b) 0,05 ppm d) 5 ppm
- 91 Na cidade de São Paulo (SP), por exemplo, a qualidade do ar é considerada inadequada se o teor de monóxido de carbono (CO) atingir 15 ppm (V/V). Nessa situação, qual é o volume de CO existente em cada metro cúbico de ar?
- 92 Na crosta terrestre existem, em média, 70 ppb (m/m) do metal prata. Qual será a massa de prata existente em 1 tonelada da crosta terrestre?
- 93 (FGV-SP) A concentração média de magnésio em amostras de água de um lago é de, aproximadamente,

$4 \cdot 10^{-4}$ mol/L. Considerando-se que o peso atômico do magnésio é 24 gramas por mol, isto é equivalente a:

- a) $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$
b) $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$
c) 1 ppm (ppm = partes por milhão)
d) 100 ppm
e) 100 ppb (ppb = partes por bilhão)
- 94 (UEM-PR) A fluoretação de águas é utilizada para diminuir a incidência de cáries na população. Um dos compostos utilizados para esse fim é o fluoreto de sódio. Qual é a massa necessária, em gramas, de fluoreto de sódio puro para se fluoretar 38.000 litros de água para consumo, de tal modo que a concentração de íons fluoreto seja de 1 ppm?
- (Dados: Na = 23, F = 19 e 1 ppm = 1 mg/L)
- 95 Qual é a concentração de H_2O_2 (g/L) em uma água oxigenada a 11,2 volumes?
- 96 Uma solução de H_2O_2 é 0,1 molar. Qual é a concentração em volumes dessa água oxigenada?
- 97 Qual é o título (m/m) de uma água oxigenada a 5,6 volumes, sabendo que sua densidade é 1,05 g/mL?

4 DILUIÇÃO DAS SOLUÇÕES

Comumente, em nosso dia-a-dia, realizamos a diluição de soluções, isto é, acrescentamos a elas um pouco de solvente:

- adicionamos água ao suco de fruta concentrado para obter uma bebida de sabor mais agradável;
- colocamos um pouco de água quente em um café forte para torná-lo mais fraco (mais diluído);
- na cozinha, o detergente líquido dilui-se na água, durante a lavagem da louça;
- na agricultura, os inseticidas são diluídos em água antes de sua aplicação nas plantas;
- na construção civil, adiciona-se solvente à tinta para torná-la mais fluida, facilitando sua aplicação.

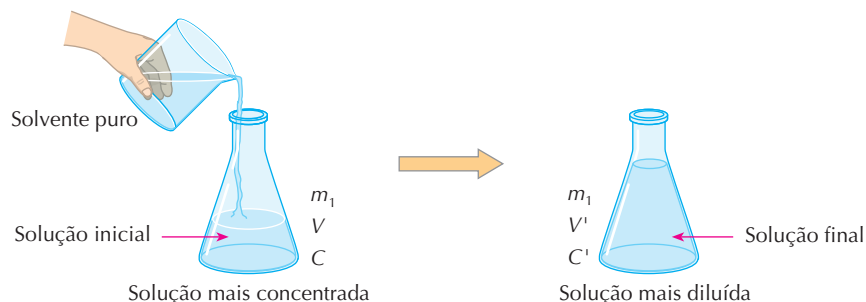
As soluções aquosas de produtos químicos são vendidas, em geral, em concentrações elevadas. Ao chegarem aos laboratórios ou às indústrias químicas, porém, essas soluções são (quase sempre) diluídas antes de ser empregadas. Esse procedimento evita o grande custo acarretado pelo transporte da água, além de permitir que o próprio consumidor controle a concentração em que o produto químico (soluto) será utilizado.



LARA VENANZI / KINO

Concluindo:

Diluir uma solução significa adicionar a ela uma porção do próprio solvente puro.



Acompanhando a diluição ilustrada na figura acima, torna-se evidente que a massa do soluto (m_1) não muda — é a mesma na solução inicial e na final. No entanto, uma vez que o volume aumenta de V para V' , a concentração também se altera (de C para C'). Desse modo, podemos calcular:

- para a solução inicial: $C = \frac{m_1}{V} \Rightarrow m_1 = VC$
- para a solução final: $C' = \frac{m_1}{V'} \Rightarrow m_1 = V'C'$

Dado que a massa do soluto (m_1) permanece constante, temos:

$$VC = V'C'$$

Essa fórmula nos mostra que, quando o **volume aumenta** (de V para V'), a **concentração diminui** (de C para C') **na mesma proporção**, ou seja:

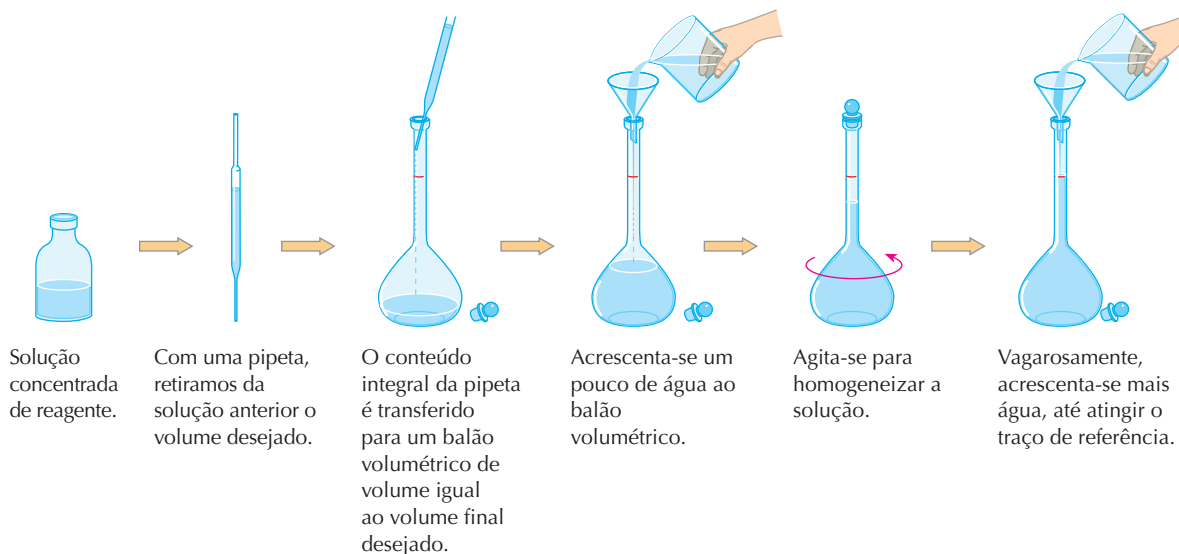
O volume e a concentração de uma solução são inversamente proporcionais.

Para a molaridade, pode-se chegar à mesma conclusão e a uma fórmula análoga à da concentração:

$$Vm = V'm'$$

Para a resolução de problemas envolvendo os demais tipos de concentração (título, fração molar, molalidade e ppm), é preferível raciocinar com as próprias definições, vistas anteriormente.

No laboratório, a maneira mais comum de diluir uma solução é a seguinte:





A operação inversa à **diluição** chama-se **concentração** da solução. Esse processo é também muito comum em nosso dia-a-dia. De fato:

- na cozinha nós fervemos os alimentos para, por exemplo, engrossar a sopa, a calda dos doces, etc.;
- nas salinas, o sol e o vento fazem evaporar a água do mar, permitindo, assim, a cristalização do sal comum;

No laboratório, concentra-se uma solução por meio de um aquecimento cuidadoso, de modo a evaporar **apenas** o solvente (evidentemente, o emprego dessa técnica restringe-se às soluções em que o soluto não seja volátil).

É importante destacar que, quando se concentra uma solução, continuam valendo as fórmulas apresentadas para a diluição.



EDUARDO SANTALIEIRA

Doce sendo engrossado na panela pela fervura. Esse é um processo de concentração de uma solução.

REVISÃO

Responda em seu caderno

- O que significa diluir uma solução?
- Qual é o nome da operação inversa da diluição?
- Ao diluir uma solução, o que acontece com a concentração dela? Por quê?



EXERCÍCIOS

Registre as respostas em seu caderno

Exercício resolvido

- 98** Diluindo-se 100 mL de solução de cloreto de sódio de concentração igual a 15 g/L ao volume final de 150 mL, qual será a nova concentração?

1ª resolução

Usando a definição de concentração comum, temos:

- na solução inicial:

$$\left. \begin{array}{l} 1.000 \text{ mL de solução} \text{ ————— } 15 \text{ g de NaCl} \\ 100 \text{ mL de solução} \text{ ————— } x \end{array} \right\} x = 1,5 \text{ g de NaCl}$$

Essa massa (1,5 de NaCl) **permanece** na solução final.

- na solução final:

$$\left. \begin{array}{l} 150 \text{ mL de solução} \text{ ————— } 1,5 \text{ g de NaCl} \\ 1.000 \text{ mL de solução} \text{ ————— } y \end{array} \right\} \boxed{y = 10 \text{ g/L}}$$

2ª resolução

Usando a fórmula da diluição $VC = V'C'$, temos:

$$100 \cdot 15 = 150 \cdot C' \Rightarrow \boxed{C' = 10 \text{ g/L}}$$

- 99** Diluindo-se 200 mL de solução 5 molar de ácido sulfúrico a 250 mL, qual será a molaridade final?
- 100** 200 mL de solução 5 molar de ácido nítrico foram diluídos com água destilada, até obter uma solução 2 molar. Qual é o volume da solução final?
- 101** (Vunesp) Na preparação de 500 mL de uma solução aquosa de H_2SO_4 de concentração 3 mol/L, a partir de uma solução de concentração 15 mol/L do ácido, deve-se diluir o seguinte volume da solução concentrada:
- 10 mL
 - 100 mL
 - 150 mL
 - 300 mL
 - 450 mL
- 102** (UCB-DF) Um técnico em química preparou 10 L de uma solução 5 M de NaOH para neutralizar um resíduo ácido. Na neutralização, ele consumiu apenas 9 litros da solução 5 M de NaOH. Que volume, em mL, ele deve usar dessa base que sobrou para preparar 200 mL de uma solução 2 M de NaOH?

Exercício resolvido

- 103 Que volume de água se deve adicionar a 250 mL de solução com 2 mol/L de hidróxido de sódio, a fim de obter uma solução final com molaridade igual a 0,5 mol/L?

Resolução

Note que esta questão pede “o volume de água a ser adicionado”. Pela relação $Vm = V'm'$, temos:

$$250 \cdot 2 = V' \cdot 0,5 \Rightarrow V' = 1.000 \text{ mL}$$

Veja que 1.000 mL deverá ser o **volume final** da solução. Considerando que o **volume inicial** já é de 250 mL, concluímos que deverão ser adicionados à solução inicial: 1.000 mL – 250 mL = 750 mL de água.

- 104 (UPF-RS) Para preparar NH_3 (aq) 6,0 M, pode-se medir 120 mL de NH_3 (aq) 15 M e:
a) acrescentar 100 mL de água. c) acrescentar 400 mL de água. e) diluir a 300 mL com água.
b) acrescentar 250 mL de água. d) diluir a 200 mL com água.
- 105 (Ufes) Submetendo-se 3 L de uma solução 1 M de cloreto de cálcio à evaporação até um volume final de 400 mL, qual será sua concentração?
a) 3,00 b) 4,25 c) 5,70 d) 7,00 e) 7,50
- Observação:** Como já dissemos, na evaporação do solvente, a solução se concentra, mas todo o raciocínio e as fórmulas são idênticos aos da diluição.
- 106 (Cesgranrio-RJ) Uma solução 0,05 M de glicose, contida em um béquer, perde água por evaporação até restar um volume de 100 mL, passando a concentração para 0,5 M. Qual é, aproximadamente, o volume de água evaporada?
a) 50 mL b) 100 mL c) 500 mL d) 900 mL e) 1.000 mL
- 107 (UFMG) Uma criança precisa tomar 15 gotas de um antitérmico diluídas em água. Considere desprezível, na solução formada, o volume das gotas adicionadas à água. Identifique a alternativa **incorreta**:
a) A concentração de 15 gotas do medicamento diluído para 20 mL de solução equivale ao dobro da concentração das mesmas 15 gotas diluídas para 40 mL de solução.
b) A concentração de 15 gotas do medicamento diluído para 20 mL de solução é três vezes maior que a concentração de 5 gotas diluídas para o mesmo volume de solução.
c) A concentração do medicamento em uma gota antes da diluição em água é menor que a concentração em 15 gotas, também antes da diluição em água.
d) A quantidade de medicamento ingerido independe do volume de água utilizado na diluição.

Exercício resolvido

- 108 Uma solução de NaOH tem concentração igual a 200 g/L. Se 50 mL dessa solução são diluídos a 200 mL, qual será a molaridade da solução final?

Resolução

Pela primeira vez, um problema de diluição dá um tipo de concentração **no início** (g/L) e pede outro tipo (mol/L) **no final** da diluição. Temos uma questão que reúne o problema de diluição com o problema de mudança de tipo de concentração. Vamos então calcular a concentração da solução final (é a questão de diluição):

$$VC = V'C' \Rightarrow 50 \cdot 200 = 200 \cdot C' \Rightarrow C' = 50 \text{ g/L}$$

Conhecida a concentração final (50 g/L), basta transformar esse valor em molaridade:

$$\left. \begin{array}{l} 40 \text{ g de NaOH} \text{ ————— } 1 \text{ mol de NaOH} \\ 50 \text{ g de NaOH} \text{ ————— } m \end{array} \right\} m = 1,25 \text{ mol/L}$$

- 109 (Unirio-RJ) Para efetuar o tratamento de limpeza de uma piscina de 10.000 L, o operador de manutenção nela despejou 5 L de solução 1 mol/L de sulfato de alumínio — $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ (massas atômicas: O = 16 u; Al = 27 u; S = 32 u). Após agitar bem a solução, qual a concentração do sulfato de alumínio, em g/L, na piscina?
a) 0,171 b) $1,46 \cdot 10^{-6}$ c) $5 \cdot 10^{-4}$ d) 1.710 e) $684 \cdot 10^3$
- 110 (PUC-RJ) Sulfato de cobre (CuSO_4) é um sal bactericida utilizado em água de piscina. Uma piscina tem capacidade total de 300 m³ de água.
a) Estando ela com água a $\frac{1}{3}$ de sua capacidade total, adicionaram-se 10 kg de CuSO_4 . Qual a concentração molar do sal após sua dissolução total na água da piscina?
b) Se, ao invés da adição do sal sólido, fossem bombeados 100 m³ de água já contendo o CuSO_4 numa concentração igual a $3 \cdot 10^{-3}$ M, e completando-se, em seguida, o volume total da piscina com água, qual, então, seria a concentração molar do sal?
- 111 (UFMG) Uma mineradora de ouro, na Romênia, lançou 100.000 m³ de água e lama contaminadas com cianeto, CN^- (aq), nas águas de um afluente do segundo maior rio da Hungria. A concentração de cianeto na água atingiu, então, o valor de 0,0012 mol/litro. Essa concentração é muito mais alta que a concentração máxima de cianeto que ainda permite o consumo doméstico da água, igual a 0,01 miligrama/litro. Considerando-se essas informações, para que essa água pudesse servir ao consumo doméstico, ela deveria ser diluída, aproximadamente, quantas vezes?
a) 32.000 b) 3.200 c) 320 d) 32



Exercício resolvido

112 40 mL de ácido clorídrico, de densidade 1,18 g/mL e com 36,5% de HCl em massa, são diluídos a 200 mL. Qual é a molaridade da solução final?

Observação: Vimos que a concentração comum e a molaridade variam, com a diluição, segundo as fórmulas $VC = V'C'$ e $Vm_l = V'm'_l$. Para os demais tipos de concentração, poderiam ser deduzidas as fórmulas correspondentes. No entanto, é mais fácil resolver os problemas usando as próprias definições dos vários tipos de concentração.

Resolução

Com a densidade (1,18 g/mL) e o título (36,5%) da solução inicial, podemos calcular sua molaridade. 1 litro dessa solução pesa:

$$d = \frac{m}{V} \Rightarrow m = dV \Rightarrow m = 1,18 \cdot 1.000 \Rightarrow m = 1.180 \text{ g de solução}$$

Dessa solução, 36,5% em massa correspondem ao HCl.

Temos, então:

$$\left. \begin{array}{l} 100\% \text{ ————— } 1.180 \text{ g} \\ 36,5\% \text{ ————— } m_1 \end{array} \right\} m_1 = (1.180 \cdot 0,365) \text{ g de HCl}$$

Esse valor também representa:

$$\left. \begin{array}{l} 36,5 \text{ g ————— } 1 \text{ mol de HCl} \\ (1.180 \cdot 0,365) \text{ g ————— } n_1 \text{ mol de HCl} \end{array} \right\} n_1 = 11,8 \text{ mol de HCl}$$

Considerando que o nosso raciocínio partiu de 1 litro da solução inicial, este último valor representa também a sua molaridade ($m_l = 11,8 \text{ mol/L}$).

Portanto, a molaridade pedida para a solução final é:

$$Vm_l = V'm'_l \Rightarrow 40 \cdot 11,8 = 200 m'_l \Rightarrow m'_l = 2,36 \text{ mol/L}$$

113 Que volume de ácido clorídrico 0,25 molar poderemos obter pela diluição de 50 mL de solução de HCl de densidade 1,185 g/mL e que apresenta 36,5% de HCl em massa?

Exercício resolvido

114 Que massa de água devemos acrescentar a 1 kg de solução aquosa contendo 25% de NaCl em massa, a fim de torná-la a 10% em massa?

Resolução

Lembrando a definição de título em massa, temos:

Na solução inicial:

$$\begin{array}{l} 1 \text{ kg a } 25\% \text{ ————— } \left. \begin{array}{l} 250 \text{ g de NaCl} \\ 750 \text{ g de água} \end{array} \right\} + \\ \hline 1.000 \text{ g totais} \end{array}$$

Chamando de x a massa (em gramas) de água adicionada:

$$\begin{array}{l} \text{A solução final será a } 10\% \text{ ————— } \left. \begin{array}{l} 250 \text{ g de NaCl} \\ (750 + x) \text{ g de água} \end{array} \right\} + \\ \hline (1.000 + x) \text{ g totais} \end{array}$$

Temos então:

$$\left. \begin{array}{l} (1.000 + x) \text{ g totais ————— } 100\% \\ 250 \text{ g de NaCl ————— } 10\% \end{array} \right\} x = 1.500 \text{ g de água}$$

Outro caminho seria usando a definição de título:

$$c_{\%} = 10\% \Rightarrow c = 0,10 \Rightarrow 0,10 = \frac{250}{1.000 + x} \Rightarrow x = 1.500 \text{ g de água}$$

115 (UFV-MG) A 100 g de solução de ácido sulfúrico (H_2SO_4) 90% massa/massa, são adicionados 400 g de água. Qual a porcentagem de ácido sulfúrico, em massa, na solução obtida?

- a) 36 b) 9 c) 18 d) 45 e) 90

116 (UFMS) Uma solução é preparada, dissolvendo-se 464,00 g de NaOH (s) em água, e diluindo-se, então, até obter 1 litro da solução. A densidade da solução resultante é 1,37 g/mL. Como pode ser expressa a concentração de hidróxido de sódio, na solução resultante?

- (01) 33,9% em massa.
(02) 11,6 mol/L.
(04) 12,8 mol por quilograma do solvente.
(08) fração em quantidade de matéria do soluto igual a 0,19.
(16) 464,00 g/L.
(32) 1.370 g/L.

EXERCÍCIOS COMPLEMENTARES

Registre as respostas em seu caderno

117 (Vunesp) O ácido sulfúrico (H_2SO_4) é um líquido viscoso, muito corrosivo, oxidante e higroscópico. Além da sua utilização em baterias de automóveis, preparação de corantes, tintas e explosivos, esse ácido pode ser utilizado, quando diluído adequadamente, na remoção de camadas de óxidos depositados nas superfícies de ferro e aço (decapante). A solução aquosa concentrada desse ácido apresenta densidade igual a 1,80 g/mL, sendo 98% *m/m* (massa percentual) em H_2SO_4 .

- Calcule a concentração, em quantidade de matéria (mol/L), da solução concentrada de ácido sulfúrico. (Massa molar $\text{H}_2\text{SO}_4 = 98 \text{ g/mol}$)
- Para se preparar a solução aquosa de ácido sulfúrico utilizada como decapante, diluem-se 50 mL da solução concentrada para um volume final de 250 mL. Qual a concentração, em mol/L, que apresenta essa solução?

118 (UFSC) Qual é a massa de Na_2SO_4 , em gramas, necessária para preparar 100 mL de uma solução 3,50 molar? Qual é o volume de água, em mL, necessário para diluir 10 mL dessa solução, transformando-a em 1,75 molar?

119 Em que proporção devemos diluir uma solução 10 molar para transformá-la em 0,2 molar?

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

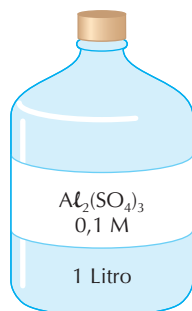
- 1,0
- $1,0 \cdot 10^{-2}$
- $1,0 \cdot 10^{-3}$
- $1,5 \cdot 10^{-2}$
- $1,5 \cdot 10^{-3}$

121 (PUC-RS) 50,00 mL de uma solução 2,0 mols/L em MgCl_2 são diluídos a 1 L. Qual é a concentração, em mol/L, de íons cloreto na nova solução?

- 0,1
- 0,2
- 1,0
- 2,0
- 4,0

122 (UFSC) Uma solução de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ foi preparada em laboratório e armazenada em um recipiente apropriado, conforme a ilustração. Sobre a solução preparada, é **correto** afirmar que:

- A solução contém mais de 33 gramas do soluto.
- O número de mols do soluto, presente na solução, é igual a 2 (dois).
- Transferindo 25 mL da solução para um balão volumétrico de 250 mL e completando-se seu volume com água, a solução resultante fica 4 (quatro) vezes mais diluída.
- Separando a solução em dois recipientes, contendo quantidades iguais da mesma, cada nova solução terá uma concentração de soluto que vale a metade da concentração inicial.
- Se o soluto $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ apresentar-se 20% dissociado, a concentração dos íons Al^{3+} será 0,04 M.



123 (UFPE) Num certo dia, um tanque para tratamento de resíduos químicos continha, quando cheio, 3 gramas de um dado sal numa concentração de 0,5 M. Hoje a concentração desse sal no tanque cheio é de 2,5 M. Qual a massa do sal no tanque?

124 (Unicamp-SP) Um dos grandes problemas das navegações do século XVI referia-se à limitação de água potável que era possível transportar numa embarcação. Imagine uma situação de emergência em que restaram apenas 300 litros (L) de água potável (considere-a completamente isenta de eletrólitos). A água do mar não é apropriada para o consumo devido à grande concentração de NaCl (25 g/L), porém o soro fisiológico (10 g NaCl/L) é. Se os navegantes tivessem conhecimento da composição do soro fisiológico, poderiam usar a água potável para diluir água do mar de modo a obter soro e assim teriam um volume maior de líquido para beber.

- Que volume total de soro seria obtido com a diluição se todos os 300 litros de água potável fossem usados para esse fim?
- Considerando-se a presença de 50 pessoas na embarcação e admitindo-se uma distribuição equitativa do soro, quantos gramas de NaCl teriam sido ingeridos por pessoa?
- Uma maneira que os navegadores usavam para obter água potável adicional era recolher água de chuva. Considerando-se que a água da chuva é originária, em grande parte, da água do mar, como se explica que ela possa ser usada como água potável?

125 (Fatec-SP) O suco de laranja concentrado da marca *M* contém 20 mg de vitamina C por 50 mL de suco concentrado. Para ser consumido, deve ser diluído com água até que seu volume seja 4 vezes maior que o inicial. Por outro lado, o suco em pó da marca *T* é vendido em envelopes de 45 g, que contém 75 mg de vitamina C, devendo cada envelope ser dissolvido em 1 L de água. Identifique a alternativa que indica o conteúdo aproximado de vitamina C em um copo de 200 mL do suco *M* e em um copo de 200 mL do suco *T*, ambos após a preparação indicada com água.

	Suco <i>M</i> preparado	Suco <i>T</i> preparado
a)	5 mg	9 mg
b)	5 mg	15 mg
c)	20 mg	15 mg
d)	20 mg	75 mg
e)	80 mg	9 g

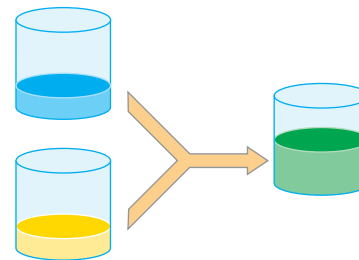
126 Deseja-se preparar 9,2 L de solução 2 molar de ácido sulfúrico, a partir de uma solução concentrada desse ácido que apresenta densidade igual a 1,84 g/mL e que encerra 98% de H_2SO_4 em massa. Qual o volume necessário do ácido sulfúrico concentrado?

127 Uma solução aquosa foi diluída, passando de 10% para 5%, em massa, de H_2SO_4 . Qual é a relação entre a massa final e a inicial da água contida na solução?

5 MISTURAS DE SOLUÇÕES

Em nosso dia-a-dia, misturamos soluções com muita frequência. Por exemplo:

- em nossa refeição matinal, misturamos café e leite, em várias proporções;
- misturamos suco de limão e água potável para fazer limonada;
- tintas de cores diferentes são misturadas para obter tonalidades intermediárias.



Mistura de tintas de parede

É também muito comum, num laboratório químico, misturar duas ou mais soluções, que poderão ser soluções de um **mesmo soluto** ou de **solutos diferentes**; neste último caso, poderá ainda acontecer de **os solutos reagirem ou não entre si**. Pois bem, são exatamente esses problemas que estudaremos a seguir. Em qualquer caso, porém, estaremos supondo que o **solvente é sempre o mesmo** e que as **soluções são relativamente diluídas**, pois só nessas hipóteses é que o **volume final será igual à soma dos volumes iniciais** das soluções que são misturadas.

5.1. Mistura de duas soluções de um mesmo soluto

Vamos imaginar duas soluções (A e B) de cloreto de sódio (NaCl), como ilustrado abaixo.

Na solução final (A + B):

- a **massa do soluto** é igual à soma das massas dos solutos em A e B. Portanto:

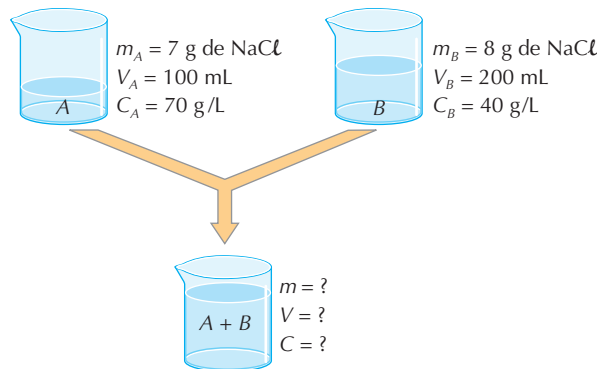
$$m = 7 + 8 \Rightarrow m = 15 \text{ g de NaCl}$$

- o **volume da solução** também é igual à soma dos volumes das soluções A e B. Portanto:

$$V = 100 + 200 \Rightarrow V = 300 \text{ mL de solução}$$

Com esses valores e lembrando a definição de concentração, obtemos, para a solução final (A + B):

$$\left. \begin{array}{l} 300 \text{ mL de solução} \text{ ————— } 15 \text{ g de NaCl} \\ 1.000 \text{ mL de solução} \text{ ————— } C \end{array} \right\} \boxed{C = 50 \text{ g/L}}$$



Chegaríamos ao mesmo resultado pela fórmula da concentração:

$$C = \frac{m}{V} \Rightarrow C = \frac{15}{0,3} \Rightarrow \boxed{C = 50 \text{ g/L}}$$

É interessante notar que a concentração final (50 g/L) terá sempre um **valor compreendido entre as concentrações iniciais** (70 g/L > 50 g/L > 40 g/L). Note, também, que a concentração final (50 g/L) está mais próxima de 40 g/L do que de 70 g/L. Isso acontece porque a segunda solução entra, na mistura, com um volume maior (200 mL) do que a primeira solução (100 mL).

Relembrando que o produto CV representa a massa do soluto ($C = \frac{m}{V} \Rightarrow m = CV$), podemos generalizar esse tipo de problema, da seguinte maneira:

- massa do soluto na solução A: $m_A = C_A V_A$
- massa do soluto na solução B: $m_B = C_B V_B$
- massa do soluto na solução final: $m = CV$

Como as massas dos solutos se somam ($m = m_A + m_B$), temos:

$$CV = C_A V_A + C_B V_B \text{ ou } C = \frac{C_A V_A + C_B V_B}{V} \text{ ou } \boxed{C = \frac{C_A V_A + C_B V_B}{V_A + V_B}}$$

Matematicamente, esse resultado significa que:

A concentração final é a **média ponderada** das concentrações iniciais, tomando-se por “**pesos**” os volumes correspondentes.

Aplicando a fórmula anterior ao problema inicial, temos:

$$C = \frac{70 \cdot 100 + 40 \cdot 200}{100 + 200} \Rightarrow C = 50 \text{ g/L}$$

OBSERVAÇÃO

Todo o raciocínio feito no exemplo acima, com as concentrações das soluções iniciais e da solução final, aplica-se também aos outros tipos de concentração — basta usar as definições correspondentes e seguir o mesmo raciocínio. Assim, por exemplo, para a molaridade, teremos:

$$m = \frac{m_A V_A + m_B V_B}{V_A + V_B}$$

REVISÃO

Responda em seu caderno

- O que ocorre com as quantidades dos solutos e com os volumes das soluções quando se misturam duas soluções de um mesmo soluto em um mesmo solvente?
- Qual é o intervalo do valor da concentração final na mistura de duas soluções de um mesmo soluto?



EXERCÍCIOS

Registre as respostas em seu caderno

Exercício resolvido

128 Misturam-se 50 mL de solução com 3 g/L de HCl com 150 mL de solução com 2 g/L do mesmo ácido. Qual é a concentração da solução resultante?

1ª resolução

- Na 1ª solução:

$$\left. \begin{array}{l} 1 \text{ L} = 1.000 \text{ mL} \text{ ————— } 3 \text{ g de HCl} \\ 50 \text{ mL} \text{ ————— } x \end{array} \right\} x = 0,15 \text{ g de HCl}$$

- Na 2ª solução:

$$\left. \begin{array}{l} 1 \text{ L} = 1.000 \text{ mL} \text{ ————— } 2 \text{ g de HCl} \\ 150 \text{ mL} \text{ ————— } y \end{array} \right\} y = 0,30 \text{ g de HCl}$$

- Na solução final:

$$C = \frac{m}{V} = \frac{0,15 + 0,30}{0,050 + 0,150} \Rightarrow C = 2,25 \text{ g/L}$$

(Note que: 3 g/L > 2,25 g/L > 2 g/L)

2ª resolução

$$C = \frac{C_A V_A + C_B V_B}{V_A + V_B} = \frac{3 \cdot 50 + 2 \cdot 150}{50 + 150} \Rightarrow C = 2,25 \text{ g/L}$$

129 (Ufac) Qual a molaridade de uma solução de hidróxido de sódio formada pela mistura de 60 mL de solução a 5 M com 300 mL de solução a 2 M?

- a) 1,5 mol/L b) 2,0 mol/L c) 2,5 mol/L d) 3,5 mol/L e) 5,0 mol/L

- 130 Qual é a molaridade resultante da mistura de três soluções de ácido nítrico, a saber: 200 mL molar, 500 mL 2 molar e 300 mL 0,2 molar?

Exercício resolvido

- 131 150 mL de ácido clorídrico de molaridade desconhecida são misturados a 350 mL de ácido clorídrico 2 M, dando uma solução 2,9 M. Qual é a molaridade do ácido inicial?

Resolução

Enquanto nos exercícios anteriores as concentrações iniciais eram dadas e pedia-se a concentração final, após a mistura, neste exercício propõe-se o “caminho inverso”, pois se pede uma das concentrações iniciais. Uma das resoluções possíveis é:

$$m = \frac{m_A V_A + m_B V_B}{V_A + V_B} \Rightarrow 2,9 = \frac{x \cdot 150 + 2 \cdot 350}{500} \Rightarrow \boxed{x = 5 \text{ mol/L}}$$

- 132 (Fesp-SP) Qual é o volume de uma solução de hidróxido de sódio 1,5 M que deve ser misturado a 300 mL de uma solução 2 M da mesma base, a fim de torná-la solução 1,8 M?
 a) 200 mL b) 20 mL c) 2.000 mL d) 400 mL e) 350 mL
- 133 (UFF-RJ) A molaridade de uma solução X de ácido nítrico é o triplo da molaridade de outra solução Y do mesmo ácido. Ao misturar 200,0 mL da solução X com 600,0 mL da solução Y, obtém-se uma solução 0,3 M do ácido. Pode-se afirmar, então, que as molaridades das soluções X e Y são, respectivamente:
 a) 0,60 M e 0,20 M c) 0,51 M e 0,17 M e) 0,30 M e 0,10 M
 b) 0,45 M e 0,15 M d) 0,75 M e 0,25 M

Exercício resolvido

- 134 Juntando-se 100 g de solução a 20% em massa com 150 g de solução a 10% em massa, do mesmo soluto, qual será o título final?

Resolução

Lembrando a definição de título, temos:

- em 100 g de solução a 20% em massa há:

$$\left\{ \begin{array}{l} 20 \text{ g de soluto} \\ 80 \text{ g de solvente} \end{array} \right.$$

- em 150 g de solução a 10% em massa há:

$$\left\{ \begin{array}{l} 15 \text{ g de soluto} \\ 135 \text{ g de solvente} \end{array} \right.$$

- o título da solução final será então:

$$\zeta = \frac{20 + 15}{100 + 150} \Rightarrow \boxed{\zeta = 0,14} \text{ ou } \boxed{\zeta\% = 14\%}$$

Note que a resposta (14%) é um valor intermediário em relação aos títulos iniciais (20% e 10%).

- 135 Juntando-se 100 g de ácido sulfúrico a 20% em massa com 150 mL de ácido sulfúrico de densidade 1,3 g/mL e concentração 520 g/L, qual será o título final?

EXERCÍCIOS COMPLEMENTARES

Registre as respostas em seu caderno

- 136 Qual é a molaridade de uma solução de ácido sulfúrico obtida pela mistura de 30 mL do ácido a 60% em massa, de densidade igual a 1,47 g/mL, com 20 mL do mesmo ácido 5 molar?
- 137 (UFS-SE) “Para obter 600 mL de solução 0,20 M de NaOH, podem-se misturar 400 mL de solução X M de NaOH com Y mL de solução 0,40 M da mesma base.” Essa afirmação fica correta quando X e Y são substituídos, respectivamente, por:
 a) 0,10 e 600 d) 0,20 e 400
 b) 0,10 e 400 e) 0,20 e 200
 c) 0,10 e 200
- 138 (Faap-SP) Calcule a massa de NaCl que deve ser adicionada a 100 g de solução aquosa de NaCl a 5% em peso, de modo a torná-la de concentração 20% em peso.
- 139 (UFSM-RS) O soro fisiológico utilizado para limpeza de lentes de contato é uma solução aquosa de cloreto de sódio a 0,9%. Se, em um frasco contendo 100 mL de soro fisiológico, forem adicionados 10,8 g de NaCl, prepara-se uma solução que contém:
 a) 0,117 g/L de NaCl d) 0,2 mol/L de NaCl
 b) 1,17 g/L de NaCl e) 2 mol/L de NaCl
 c) 11,7 g/L de NaCl

5.2. Mistura de duas soluções de solutos diferentes que não reagem entre si

Volte à página 39 e imagine agora que, ao misturarmos as soluções A e B, a primeira fosse uma solução de NaCl, e a segunda, de KCl.

O volume da solução final (A + B) será: $V = V_A + V_B$. Nela reaparecerão inalterados os solutos NaCl e KCl, pois eles não reagem entre si. No entanto, não tem sentido a soma das massas do NaCl (m_A) e do KCl (m_B), pois são substâncias diferentes. O que fazer então?

Vamos resolver esse problema considerando cada soluto de modo independente na solução final — isto é, como se o outro soluto não existisse. Dessa maneira, tudo se passa como se cada solução inicial sofresse uma **diluição**, partindo de seu volume inicial e atingindo o volume da mistura. Sendo assim, podemos aplicar as fórmulas da diluição já vistas à página 34 a cada uma das soluções iniciais (como, por exemplo, $VC = V'C'$ ou $Vm = V'm'$).

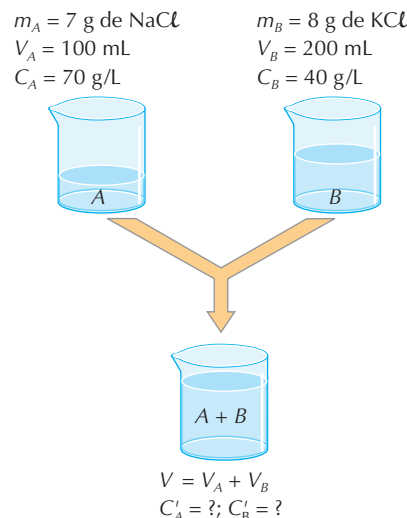
Utilizando os dados da figura acima, temos:

- para o NaCl: $V_A C_A = V C'_A \Rightarrow 100 \cdot 70 = 300 \cdot C'_A \Rightarrow C'_A \approx 23,3 \text{ g/L}$
- para o KCl: $V_B C_B = V C'_B \Rightarrow 200 \cdot 40 = 300 \cdot C'_B \Rightarrow C'_B \approx 26,6 \text{ g/L}$

Vamos supor agora que, no enunciado do problema, fossem pedidas não as concentrações finais de NaCl e de KCl, e sim as concentrações dos íons presentes na solução final. Nesse caso, teríamos de considerar as dissociações:



Observe que a solução final conterá três íons — Na^+ , K^+ e Cl^- . Em particular, o cálculo da concentração de Cl^- , na solução final, exigirá um cálculo estequiométrico prévio, para que se possa somar a quantidade de Cl^- proveniente do NaCl com aquela que provém do KCl. É o que veremos nos exercícios seguintes.



EXERCÍCIOS

Registre as respostas em seu caderno

- 140 Misturando-se 200 mL de solução de NaCl de concentração 10 g/L com 300 mL de solução de KCl de concentração 25 g/L, quais serão as concentrações dos dois solutos, na solução final?
- 141 Misturando-se 50 mL de solução 5 molar de NaNO_3 com 150 mL de solução 2 molar de KCl, quais serão as molaridades dessas duas substâncias, na solução final?

Exercício resolvido

- 142 Misturando-se 300 mL de solução a 10% em massa de NaOH com 400 mL de solução a 5% em massa de KOH, qual será o título de cada base na solução final? (Admita que a densidade de todas as soluções seja igual a 1 g/mL.)

Resolução

- 300 mL da primeira solução, que tem densidade igual a 1 g/mL, pesam 300 g. Dessa massa, 10% representam o soluto; assim, temos:

$$\frac{10}{100} \cdot 300 \text{ g} = 30 \text{ g de NaOH}$$

$$300 \text{ g} - 30 \text{ g} = 270 \text{ g de água}$$

- 400 mL da segunda solução, que tem densidade igual a 1 g/mL, pesam 400 g. Dessa massa, 5% representam o soluto; assim, temos:

$$\frac{5}{100} \cdot 400 \text{ g} = 20 \text{ g de KOH}$$

$$400 \text{ g} - 20 \text{ g} = 380 \text{ g de água}$$

- na solução final teremos então: 30 g de NaOH, 20 g de KOH e $270 \text{ g} + 380 \text{ g} = 650 \text{ g}$ de água. A massa total da solução final, portanto, será: $30 \text{ g} + 20 \text{ g} + 650 \text{ g} = 700 \text{ g}$

Agora podemos calcular:

- o título do NaOH:

$$\tau = \frac{30}{700} \approx 0,042 \quad \text{ou} \quad \boxed{4,2\% \text{ de NaOH}}$$

- o título do KOH:

$$\tau = \frac{20}{700} \approx 0,028 \quad \text{ou} \quad \boxed{2,8\% \text{ de KOH}}$$

- 143 (UCS-RS) Nas campanhas de desidratação infantil, a população é orientada para fazer uso do "soro caseiro". Esse "soro" é constituído de uma solução aquosa contendo 3,5 g/L de cloreto de sódio e 11,0 g/L de açúcar ($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$). Os solutos dissolvidos no soro caseiro formam uma solução de molaridade aproximadamente igual a:

- 0,03 M
- 0,05 M
- 0,06 M
- 0,07 M
- 0,09 M



Exercício resolvido

- 144 Misturando-se 150 mL de solução 2 molar de NaCl com 250 mL de solução molar de KCl, pergunta-se quais serão as molaridades da solução resultante em relação:
- ao NaCl;
 - ao KCl;
 - aos íons presentes em solução.

Resolução

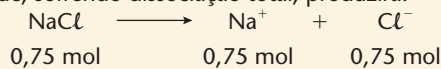
a) Para o NaCl: $V\mathcal{M} = V'\mathcal{M}'$
 $150 \cdot 2 = 400 \cdot \mathcal{M}'$

$$\mathcal{M}' = 0,75 \text{ mol/L}$$

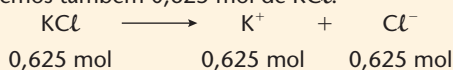
b) Para o KCl: $V\mathcal{M} = V'\mathcal{M}'$
 $250 \cdot 1 = 400 \cdot \mathcal{M}'$

$$\mathcal{M}' = 0,625 \text{ mol/L}$$

- c) Em 1 L da solução final temos 0,75 mol de NaCl que, sofrendo dissociação total, produzirá:



Temos também 0,625 mol de KCl:



Conseqüentemente, as molaridades em relação aos íons presentes na solução final serão:

- para o Na^+ : $0,75 \text{ mol/L de Na}^+$

- para o K^+ : $0,625 \text{ mol/L de K}^+$

- para o Cl^- :

$$0,75 + 0,625 \Rightarrow 1,375 \text{ mol/L de Cl}^-$$

- 145 (UFRJ) Misturando-se 100 mL de solução aquosa 0,1 molar de KCl, com 100 mL de solução aquosa 0,1 molar de MgCl_2 , as concentrações de íons K^+ , Mg^{++} e Cl^- na solução resultante serão, respectivamente:

- 0,05 M; 0,05 M e 0,1 M
- 0,04 M; 0,04 M e 0,12 M
- 0,05 M; 0,05 M e 0,2 M
- 0,1 M; 0,15 M e 0,2 M
- 0,05 M; 0,05 M e 0,15 M

- 146 (Uece) Um recipiente contém 150 mL de solução de cloreto de potássio 4,0 mol/L, e outro recipiente contém 350 mL de solução de sulfato de potássio, 3,0 mol/L. Depois de misturarmos as soluções dos dois recipientes, as concentrações em quantidade de matéria em relação aos íons K^+ e SO_4^{2-} serão, respectivamente:

- 4,2 mol/L e 2,1 mol/L
- 4,2 mol/L e 3,6 mol/L
- 5,4 mol/L e 2,1 mol/L
- 5,4 mol/L e 3,6 mol/L

5.3. Mistura de duas soluções de solutos diferentes que reagem entre si

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

Havendo reação química, esses problemas devem ser resolvidos com o auxílio do **cálculo estequiométrico**. Além disso, quando os dois solutos entram em reação, podem ocorrer duas situações:

- os dois solutos estão em quantidades exatas para reagir (proporção estequiométrica); nesse caso, os dois solutos reagirão integralmente;
- caso contrário, sobrá um excesso do primeiro ou do segundo soluto.

A seguir exemplificamos esses dois casos.

1º exemplo — Quando os solutos estão em proporção estequiométrica

Juntando-se 300 mL de HCl 0,4 molar com 200 mL de NaOH 0,6 molar, pergunta-se quais serão as molaridades da solução final com respeito:

- ao ácido;
- à base;
- ao sal formado.

Resolução:

Neste exemplo, fala-se de uma mistura de uma solução de HCl com outra, de NaOH. Esses dois solutos reagem de acordo com a equação:



No final da reação poderá haver excesso — ou de HCl ou de NaOH —, o que somente poderemos determinar por meio do cálculo estequiométrico. O cálculo estequiométrico fica mais fácil se for efetuado com o auxílio das quantidades de mols dos reagentes e dos produtos da reação. Ora, a quantidade de mols (n) de cada soluto pode ser calculada de duas maneiras:

- $n = \frac{m}{M}$, em que: m é a massa (em gramas), e M , a massa molar (em g/mol);
- $\mathcal{M} = \frac{n}{V} \Rightarrow n = \mathcal{M}V$, em que: \mathcal{M} é a molaridade da solução (em mol/L), e V , o seu volume (em L).

Em particular, a relação $n = \mathcal{M}V$ nos será muito útil de agora em diante. No problema dado, temos:

- para o HCl: $n = \mathcal{M}V = 0,4 \cdot 0,3 \Rightarrow n = 0,12 \text{ mol de HCl}$
- para o NaOH: $n = \mathcal{M}V = 0,6 \cdot 0,2 \Rightarrow n = 0,12 \text{ mol de NaOH}$



EXERCÍCIOS

Registre as respostas em seu caderno

- 147 (UFRRJ) Misturam-se 200 mL de solução 0,2 M de hidróxido de sódio com 200 mL de solução 0,2 M de ácido sulfúrico.
- Demonstre por meio de cálculos se a solução resultante será ácida, neutra ou alcalina.
 - Qual a molaridade final do reagente em excesso (se houver)?
- 148 (UFRJ) Foram misturados 50 mL de solução aquosa 0,4 molar de ácido clorídrico, com 50 mL de solução de hidróxido de cálcio, de mesma concentração.
- Ao final da reação, o meio ficará ácido ou básico? Justifique sua resposta com cálculos.
 - Calcule a concentração molar do reagente remanescente na mistura.
- 149 (UFSM-RS) Qual é o volume de solução de NaOH 1 mol/L necessário para neutralizar exatamente 5 mL de solução de HCl 0,1 mol/L, em mL?
- 0,50
 - 0,25
 - 2,50
 - 5,00
 - 10,00
- 150 (PUC-SP) Qual a massa de NaOH necessária para neutralizar totalmente 200 mL de uma solução 0,01 molar de H_2SO_4 ?
- 4,00 g
 - 2,00 g
 - 1,60 g
 - 0,16 g
 - 0,08 g

Observação: Nos exercícios anteriores, tínhamos sempre **duas soluções**, que eram misturadas. Neste exercício, mistura-se uma solução de H_2SO_4 com NaOH **sólido** e pede-se sua massa. O cálculo estequiométrico a ser feito, porém, é idêntico ao dos exercícios anteriores. Ao obtermos a quantidade de mols de NaOH que reage, bastará transformá-la em **gramas**.

- 151 (UFF-RJ) O fenômeno da chuva ácida acontece quando existem poluentes, derivados de óxidos de nitrogênio e de enxofre, misturados nas gotículas de água que formam as nuvens. Dentre os sérios problemas que podem acontecer em decorrência dessa poluição está a ação dos ácidos sobre as estruturas de ferro, cimento, mármore, etc. Uma das reações que representam essa ação é:
- $$\text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow \text{CaSO}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$$
- Qual é o volume de ácido sulfúrico 0,50 M que pode reagir com 25,0 g de carbonato de cálcio, nessa reação?
- 50 mL
 - 100 mL
 - 200 mL
 - 500 mL
 - 800 mL
- 152 (UFF-RJ) Se 40,00 mL de HCl 1,600 M e 60,00 mL de NaOH 2,000 M são misturados, quais as concentrações (em $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) de Na^+ , Cl^- e OH^- , respectivamente, na solução resultante?
- 0,400 M, 0,600 M, 1,200 M
 - 0,560 M, 0,640 M, 1,200 M
 - 120,0 M, 0,640 M, 64,0 M
 - 1,200 M, 0,560 M, 0,560 M
 - 1,200 M, 0,640 M, 0,560 M

EXERCÍCIOS COMPLEMENTARES

Registre as respostas em seu caderno

- 153 Juntando-se 200 mL de H_2SO_4 0,3 M e 100 mL de KOH 1,2 M, pergunta-se quais serão as molaridades da solução final, em relação:
- ao ácido;
 - à base;
 - ao sal formado.
- 154 (UFRRJ) O hidróxido de lítio (LiOH), usado na produção de sabões de lítio para a fabricação de graxas lubrificantes a partir de óleos, é obtido pela reação do carbonato de lítio (Li_2CO_3) com o hidróxido de cálcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$).
- Escreva a equação química que representa a reação balanceada do carbonato de lítio com o hidróxido de cálcio.
 - Quantos gramas de hidróxido de lítio são produzidos, quando se reagem totalmente 100 mL de uma solução de carbonato de lítio a 0,2 M com uma solução de hidróxido de cálcio a 0,1 M?
- Observação:** Neste caso, admite-se que exista $\text{Ca}(\text{OH})_2$ suficiente para que todo o Li_2CO_3 reaja.
- 155 (Mackenzie-SP)
Dada a equação balanceada:
- $$2 \text{KOH} (\text{aq}) + \text{H}_2\text{SO}_4 (\text{aq}) \longrightarrow \text{K}_2\text{SO}_4 (\text{aq}) + 2 \text{H}_2\text{O} (\text{lq.})$$
- 300 mL de KOH 2 M são adicionados a 200 mL de H_2SO_4 1 M. O que se verifica após a reação?
- A molaridade da solução final em relação ao ácido é diferente de zero.
 - Há um excesso de 0,4 mol de base.
 - Todo o ácido e toda a base foram consumidos.
 - A molaridade da solução final em relação ao K_2SO_4 é igual a 0,4 M.
 - Reagiu 1 mol de ácido.
- 156 (Vunesp) Quando uma solução aquosa de iodeto de potássio é adicionada a uma solução aquosa de nitrato de chumbo (II), forma-se um precipitado amarelo imediatamente.
- Escreva a equação química balanceada da reação que ocorre, indicando o composto que precipita.
 - Calcule a massa, em gramas, do precipitado, quando se adiciona um excesso de iodeto de potássio a 100,0 mL de uma solução aquosa de nitrato de chumbo (II), de concentração 0,1000 mol/L. Considere o precipitado insolúvel em água.

6 ANÁLISE VOLUMÉTRICA OU VOLUMETRIA

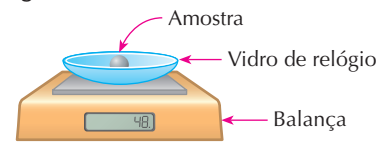
A **análise volumétrica**, também chamada **volumetria** ou **titulometria**, é um processo clássico de análise química quantitativa. Na volumetria o que se faz é **medir o volume** de uma solução conhecida que reage com a amostra em análise. Em seguida, a partir do volume medido, determinam-se as quantidades desconhecidas, por meio de cálculos.

Vamos exemplificar esse tipo de análise por meio da seguinte proposição: **“determinar a porcentagem de pureza de uma amostra de NaOH impuro”**. O caminho percorrido é normalmente o seguinte (acompanhe pelas figuras ao lado):

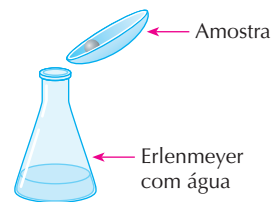
- pesar cuidadosamente uma amostra do material-problema; imaginemos, então, ter pesado 0,5 g de NaOH impuro;
- solubilizar a amostra; em nosso exemplo, bastará dissolver o NaOH impuro em água e, eventualmente, filtrar as impurezas insolúveis;
- adicionar mais água até alcançar um volume bem definido de solução (que será chamada de **solução-problema**); essa operação é denominada **elevação a um volume definido de solução** e deve ser feita em um balão volumétrico; no nosso exemplo, vamos supor que tenhamos completado exatamente 250 mL de solução;
- em seguida, com auxílio de uma pipeta, retirar uma porção da solução-problema e transferi-la para um erlenmeyer; a porção de solução retirada é chamada de **alíquota** e a operação em si é denominada **retirada de alíquota**; imagine que, no nosso exemplo, tenham sido retirados 50 mL dos 250 mL da solução-problema (note que irão sobrar 200 mL da solução-problema; trata-se de um procedimento prático, ou para repetir a análise, em caso de falhas, ou para outras determinações, em caso de análises múltiplas);
- agora vamos à operação mais importante da volumetria, que é a chamada **titulação**. Para efetuar a titulação devemos dispor de uma **bureta**, que é um tubo de vidro graduado em mililitros e provido de uma torneira em sua parte inferior; de início, a bureta deve estar cheia (até o nível zero) com uma **solução reagente de concentração conhecida**, que será denominada **solução titulante**; no nosso exemplo, como a solução-problema contém uma base (NaOH), iremos usar como reagente uma solução de ácido (vamos supor, em nosso exemplo, uma solução 0,2 molar de HCl). No erlenmeyer que já contém a alíquota da solução-problema, colocamos também algumas gotas de um **indicador apropriado** (por exemplo, fenolftaleína), que irá indicar o final da reação entre o NaOH (que está no erlenmeyer) e o HCl (que virá da bureta). Estando todo o conjunto preparado, abrimos a torneira da bureta, deixando a solução titulante (HCl 0,2 molar) gotejar sobre a solução-problema (NaOH), com agitação permanente do erlenmeyer. No instante em que

Esquema de volumetria

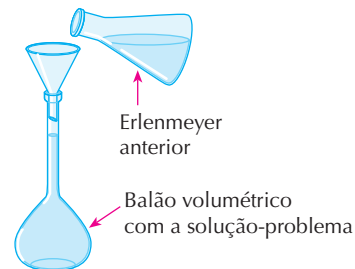
a) Pesagem da amostra



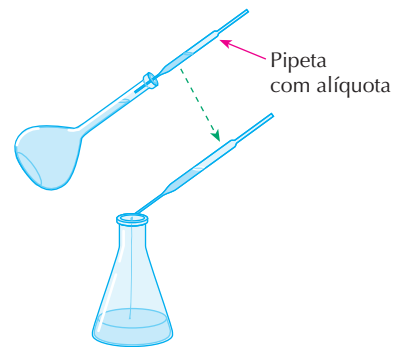
b) Dissolução da amostra



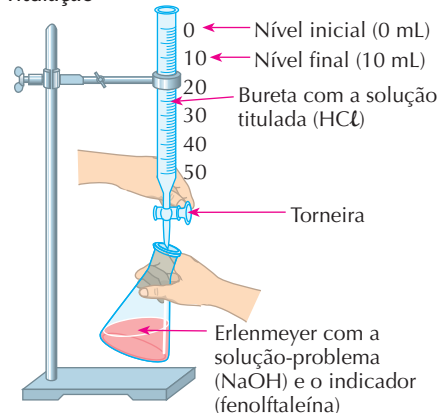
c) Elevação da solução anterior a volume definido



d) Retirada e transferência da alíquota para um segundo erlenmeyer



e) Titulação



o indicador mudar de cor (**viragem do indicador**), fechamos rapidamente a torneira e lemos, na bureta, o volume escoado da solução titulante de HCl (nesse instante, teremos chegado ao **ponto final** ou **ponto de equivalência** da titulação).

- f) a partir do volume escoado da bureta, podemos calcular a quantidade (ou concentração) do NaOH existente na solução-problema; vamos supor que, em nosso exemplo, tenham escoado 10 mL da solução 0,2 molar de HCl; acompanhe o resumo da volumetria dado abaixo e verifique que os cálculos vão seguir o **caminho inverso** das operações efetuadas no laboratório.

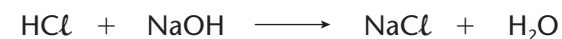
Cálculos (feitos de trás para diante)

- Em VI (no esquema ao lado), temos 10 mL de HCl 0,2 molar, que contêm:

$$n = mV = 0,2 \cdot 0,010$$

$$n = 0,002 \text{ mol de HCl}$$

- Em V, temos:



$$\left. \begin{array}{l} 1 \text{ mol} \text{ --- } 1 \text{ mol} \\ 0,002 \text{ --- } x \end{array} \right\} x = 0,002 \text{ mol de NaOH}$$

- Em IV, temos:

se em 50 mL (alíquota) há 0,002 mol de NaOH
em 250 mL (amostra) haverá y

$$y = 0,010 \text{ mol de NaOH}$$

- Em III, II e I, continua havendo 0,010 mol de NaOH, pois nessas etapas houve apenas adição de água;
- Assim sendo, em I, podemos calcular:

$$\left. \begin{array}{l} 1 \text{ mol de NaOH} \text{ --- } 40 \text{ g de NaOH} \\ 0,010 \text{ mol} \text{ --- } z \end{array} \right\}$$

$$z = 0,4 \text{ g de NaOH}$$

- Finalmente, considerando que a massa do NaOH impuro é de 0,5 g (dado do problema), temos:

$$0,5 \text{ g de NaOH impuro} \text{ --- } 100\%$$

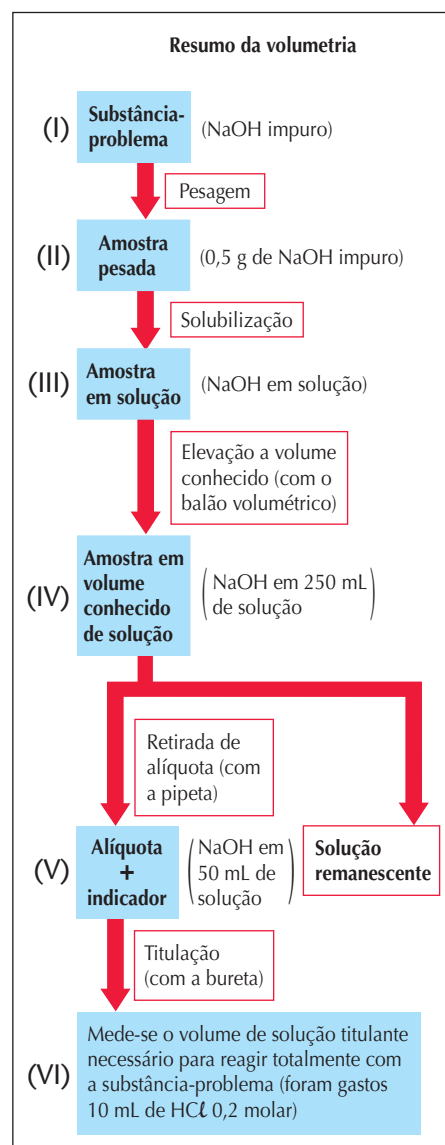
$$0,4 \text{ g de NaOH puro} \text{ --- } P$$

$$P = 80\% \text{ de pureza}$$

Finalizando, dizemos que:

Volumetria é o processo pelo qual determinamos a concentração de uma solução (ou a quantidade de soluto nela existente) pela medição do volume de uma segunda solução, de concentração já conhecida (solução titulante), que reage com a primeira.

A volumetria é muito empregada nos laboratórios e nas indústrias químicas. Nas indústrias, ela é aplicada no controle da pureza das matérias-primas e dos produtos fabricados, bem como no monitoramento das operações intermediárias. Em certas indústrias de alimentos, por exemplo, as batatas são descascadas mergulhando-as por um certo tempo em uma solução de NaOH, cuja concentração deve ser mantida entre 3 e 6 mol/L (essa operação visa facilitar a posterior remoção das cascas, por meio de escovas rotativas). Nesse processo, o controle da concentração da solução de NaOH é feito, com frequência e rapidez, por meio de titulações com soluções ácidas.



ATIVIDADES PRÁTICAS

ATENÇÃO: Para evitar acidentes, os materiais marcados com asterisco (*) devem ser preparados em solução bastante diluída e MANUSEADOS EXCLUSIVAMENTE PELO PROFESSOR, pois, mesmo diluídos e em pequena quantidade, são corrosivos, causam queimaduras e irritam a pele e os olhos. Alguns deles desprendem vapores irritantes e tóxicos.

Nenhum dos reagentes deve entrar em contato com a pele, a boca e os olhos, nem deve ser aproximado do nariz.

Óculos de segurança, luvas e aventais protetores são altamente recomendados.

Materiais

• 1 funil de vidro • 1 filtro de papel • 1 suporte com haste • 1 argola, com mufla, para funil • 1 garra, com mufla, para bureta • 1 béquer de 100 mL • 1 pipeta volumétrica de 5 mL • 1 proveta de 50 mL • 1 erlenmeyer de 200 mL • 1 bureta de 50 mL • 1 pisseta com água destilada • solução alcoólica de 1% de fenolftaleína* • solução de 0,1 mol/L de NaOH* • suco de limão (ou de laranja) ou vinagre incolor

Procedimento

• Filtre o suco de limão (ou laranja), pipete 5 mL do filtrado e transfira para o erlenmeyer. • Adicione 25 mL de água e 3 gotas de fenolftaleína. • Complete adequadamente a bureta com a solução de NaOH. • Titule a solução de "concentração desconhecida". • Anote no caderno o volume gasto de NaOH até o ponto de viragem.

Perguntas

- 1) Qual a cor adquirida pelo indicador no início e no fim da titulação?
- 2) Sabendo que o suco de limão (ou de laranja) contém ácido cítrico, que é um triácido de fórmula $C_6H_8O_7$, ou melhor, $H_3(C_6H_5O_7)$, qual é a concentração, em mol/L, do ácido cítrico contido no limão (ou na laranja)?
- 3) Sabendo que o vinagre é uma solução de ácido acético, que é um monoácido de fórmula $C_2H_4O_2$, ou melhor, $H(C_2H_3O_2)$, qual é a concentração, em mol/L, do ácido acético contido no vinagre?

REVISÃO

Responda em seu caderno

- a) O que é volumetria?
- b) Quais são as operações usuais na volumetria?
- c) O que é normalmente utilizado para detectar o ponto final de uma titulação?



EXERCÍCIOS

Registre as respostas em seu caderno

Exercício resolvido

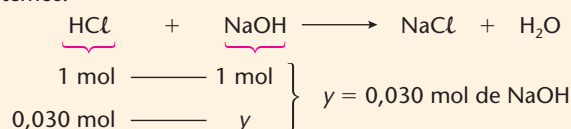
157 Qual é a molaridade de uma solução de hidróxido de sódio, sabendo-se que 50 mL dessa solução reagem completamente com 15 mL de HCl 2 molar?

Resolução

Nos 15 mL de HCl 2 molar, existem:

$$\left. \begin{array}{l} 1 \text{ L} = 1.000 \text{ mL} \text{ ————— } 2 \text{ mol de HCl} \\ 15 \text{ mL} \text{ ————— } x \end{array} \right\} x = 0,030 \text{ mol de HCl}$$

Por cálculo estequiométrico, temos:



Este 0,030 mol de NaOH está presente em 50 mL de solução; assim, concluímos:

$$\left. \begin{array}{l} \text{em } 50 \text{ mL} \text{ ————— } \text{há } 0,030 \text{ mol de NaOH} \\ \text{em } 1.000 \text{ mL} \text{ ————— } m \end{array} \right\} m = 0,6 \text{ mol/L}$$

Resolução resumida

Temos: $n = mV = 2 \cdot 0,015 \Rightarrow n = 0,030 \text{ mol de HCl}$.

Basta olhar para a equação para ver que 1 mol de HCl reage com 1 mol de NaOH; conseqüentemente, neste problema irá reagir 0,030 mol de NaOH (que está em 50 mL de solução). Sua molaridade, portanto, será:

$$m = \frac{n}{V} = \frac{0,030}{0,050} \Rightarrow m = 0,6 \text{ mol/L}$$



158 (PUC-MG) Um laboratório analisou a água de um rio que fora contaminado com o efluente ácido de uma empresa, verificando que uma alíquota de 20,00 mL foi neutralizada com 30,00 mL de hidróxido de sódio 800 mg/L. Qual é a concentração em mol/L de ácido existente no rio?

- a) 0,02 b) 0,03 c) 0,20 d) 0,30 e) 0,80

Observação: Nesta questão, supõe-se que a água do rio foi contaminada por um **monoácido**.

159 (Mackenzie-SP) No rótulo de uma garrafa contendo vinagre, lê-se:

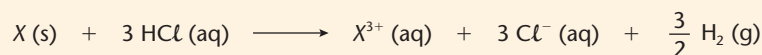
Conteúdo: solução de ácido acético obtido a partir de vinho branco
Densidade: 1,02 g/mL
Volume: 500 mL

Desse vinagre, retirou-se uma amostra de 5 mL, que foi titulada com uma solução 0,6 M de NaOH, gastando-se 8,5 mL dessa base (massa molar do ácido acético = 60 g/mol). Qual é o título da solução?

- a) 36% b) 2% c) 6% d) 4% e) 18%

Exercício resolvido

160 (UFBA) O metal X reage com ácido clorídrico de acordo com a equação balanceada:



Considerando que 500 mL de uma solução 3 M de ácido clorídrico reagem completamente com 26,0 g desse metal, calcule a massa atômica de X.

Resolução

A quantidade dada de HCl é igual a:

$$\left. \begin{array}{l} 1 \text{ L} = 1.000 \text{ mL} \text{ ————— } 3 \text{ mol de HCl} \\ 500 \text{ mL} \text{ ————— } x \end{array} \right\} x = 1,5 \text{ mol de HCl}$$

Pela equação dada, temos:

$$X + 3 HCl \longrightarrow X^{3+} + 3 Cl^{-} + \frac{3}{2} H_2$$

$$\left. \begin{array}{l} y \text{ ————— } 3 \text{ mol} \\ 26 \text{ g ————— } 1,5 \text{ mol} \end{array} \right\} \boxed{y = 52 \text{ g}}$$

Como em 1 mol do metal X temos 52 g, a massa atômica de X é 52 u.

161 (Ufes) 100 mL de uma solução de HCl 0,5 mol/L neutralizam 1,85 g de uma dibase. Qual das alternativas representa essa dibase?

- a) Ba(OH)₂ b) Be(OH)₂ c) Ca(OH)₂ d) Mg(OH)₂ e) Sr(OH)₂

Exercício resolvido

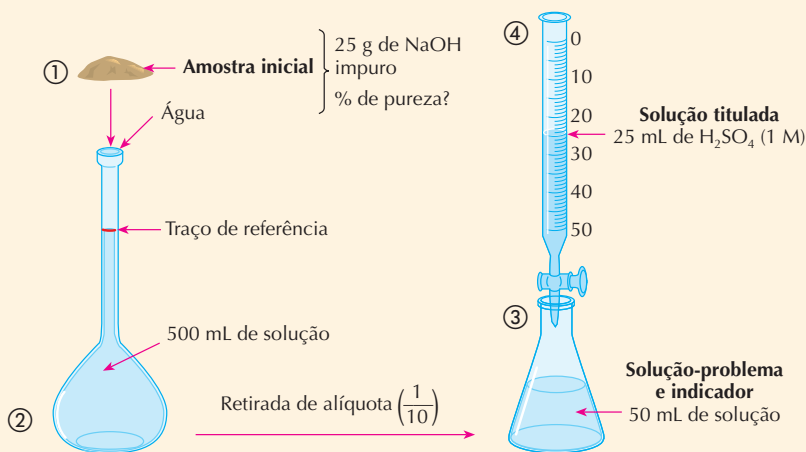
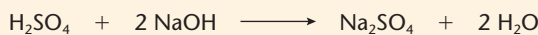
162 25 g de hidróxido de sódio impuro são dissolvidos em água suficiente para 500 mL de solução. Uma alíquota de 50 mL dessa solução gasta, na titulação, 25 mL de ácido sulfúrico 1 molar (H = 1; O = 16; Na = 23). Qual é a porcentagem de pureza do hidróxido de sódio inicial?

Resolução

Este enunciado é um exemplo típico de **análise volumétrica**. O esquema do enunciado do problema é o seguinte:

Antes da resolução, devemos comentar o que ocorre nessa seqüência.

- De ① para ②: apenas dissolução do NaOH em água.
- De ② para ③: apenas retirada (separação) de $\frac{1}{10}$ da solução de NaOH.
- Somente entre ③ e ④ ocorre uma reação química, que é:



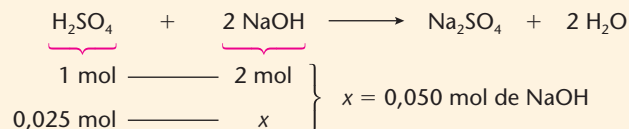


A resolução típica desses problemas é feita retrocedendo-se da solução titulada ④ para a amostra inicial ①:

- quantidade de H_2SO_4 em ④:

$$n = m_l V = 1 \cdot 0,025 \Rightarrow n = 0,025 \text{ mol}$$

- quantidade de NaOH em ③:



- quantidade de NaOH em ②:

$$\begin{array}{r} 50 \text{ mL de solução } ③ \quad \quad \quad 0,050 \text{ mol} \\ 500 \text{ mL de solução } ② \quad \quad \quad y \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{r} 50 \text{ mL de solução } ③ \quad \quad \quad 0,050 \text{ mol} \\ 500 \text{ mL de solução } ② \quad \quad \quad y \end{array}} \right\} y = 0,5 \text{ mol de NaOH}$$

- quantidade de NaOH em ①: é igual à existente em ②, pois de ① para ② houve somente a adição de água; portanto, temos em ①:

$$\begin{array}{r} 1 \text{ mol de NaOH} \quad \quad \quad 40 \text{ g} \\ 0,5 \text{ mol de NaOH} \quad \quad \quad z \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{r} 1 \text{ mol de NaOH} \quad \quad \quad 40 \text{ g} \\ 0,5 \text{ mol de NaOH} \quad \quad \quad z \end{array}} \right\} z = 20 \text{ g de NaOH puro}$$

Sendo 25 g a massa da amostra inicial, temos:

$$\begin{array}{r} 25 \text{ g de NaOH impuro} \quad \quad \quad 100\% \\ 20 \text{ g de NaOH puro} \quad \quad \quad P \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{r} 25 \text{ g de NaOH impuro} \quad \quad \quad 100\% \\ 20 \text{ g de NaOH puro} \quad \quad \quad P \end{array}} \right\} \boxed{P = 80\%}$$

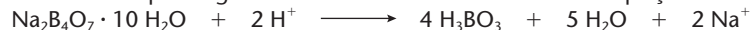
- 163 (Vunesp) Foi preparada em laboratório uma solução de ácido clorídrico, dissolvendo-se 0,73 g de cloreto de hidrogênio gasoso em água; o volume foi completado até 250 mL. Um volume de 15,0 mL da solução desse ácido foi completamente neutralizado por 25,0 mL de hidróxido de cálcio (massas molares, em g/mol: H = 1; Cl = 35,5).

a) Calcule a concentração da base, em mol/L.

b) Escreva a equação química da reação de neutralização e calcule o número de mols da base, que foi neutralizado.

- 164 (UFF-RJ) O composto de fórmula molecular $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$, denominado tetraborato de sódio, é conhecido por bórax. Se uma pessoa ingerir de 5 a 10 gramas desse composto, apresentará vômito, diarreia, poderá entrar em estado de choque e, até, morrer.

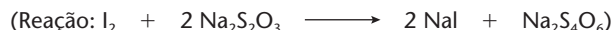
Tal composto é um sólido cristalino que reage com ácidos fortes de acordo com a equação:



Uma amostra de tetraborato de sódio, de massa 0,9550 g, reage completamente com uma solução de HCl 0,1000 M. Pode-se afirmar que o volume de ácido clorídrico consumido nessa reação é, aproximadamente:

- a) 5,00 mL b) 9,50 mL c) 25,00 mL d) 50,00 mL e) 95,00 mL

- 165 1,40 g de iodo (massa atômica: I = 127) foi dissolvido em álcool; a seguir, juntou-se água até o volume de 250 mL. Dessa solução, retiraram-se 25 mL, que foram titulados com 5 mL de tiosulfato de sódio 0,2 molar. Qual é a porcentagem de pureza do iodo analisado?

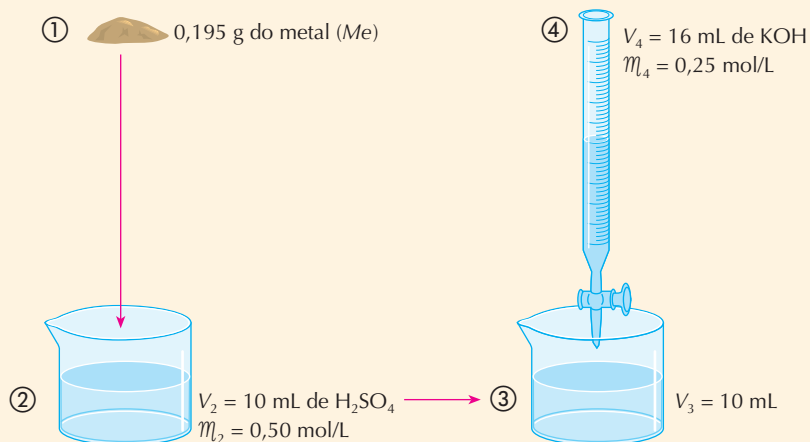


Exercício resolvido

- 166 0,195 g de um metal bivalente foi dissolvido em 10 mL de H_2SO_4 0,50 molar. O excesso do H_2SO_4 foi neutralizado por 16 mL de KOH 0,25 molar. Calcule a massa atômica do metal.

Observação: Temos agora um primeiro exemplo de volumetria com **excesso de reagente** ou **titulação de volta**.

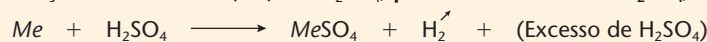
Esquema do problema





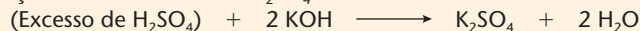
Explicação do esquema

- Entre ① e ② ocorre a reação entre o metal (Me) e o H_2SO_4 , **porém com sobra de H_2SO_4** ;



- De ② para ③, uma vez que o problema não fala em “retirada de alíquota”, concluímos que $V_3 = V_2 = 10 \text{ mL}$; e, pela equação da reação, concluímos, também, que a solução ③ contém o sulfato do metal, além do excesso de H_2SO_4 (que sobrou sem reagir).

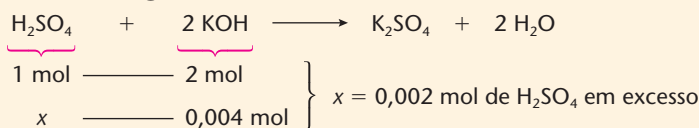
- Entre ③ e ④ ocorre a reação entre o excesso de H_2SO_4 e o KOH :



Resolução

- Quantidade de KOH em ④: $n_4 = m_4 V_4 = 0,25 \cdot 0,016 \Rightarrow n_4 = 0,004 \text{ mol}$ de KOH

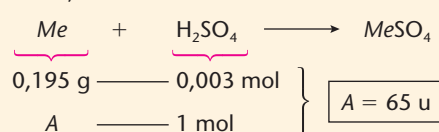
- Quantidade de H_2SO_4 em excesso em ③:



- Quantidade inicial de H_2SO_4 em ② (isto é, antes de ter sido colocado o metal):

$$n_2 = m_2 V_2 = 0,50 \cdot 0,010 \Rightarrow n_2 = 0,005 \text{ mol de } H_2SO_4 \text{ (no início)}$$

- A quantidade de H_2SO_4 que realmente reagiu com o metal, em ②, foi $0,005 \text{ mol} - 0,002 \text{ mol} = 0,003 \text{ mol}$. Assim, da equação com o metal, temos:



Observação: Note que, logo de início, foi colocado um reagente em excesso (no caso, o H_2SO_4), **porém em quantidade bem definida** (10 mL de H_2SO_4 0,50 molar); uma parte desse reagente “ataca” a amostra (no caso, o metal), a outra parte sobra, e deve ser titulada por uma segunda solução de concentração conhecida (o KOH); essa titulação final é denominada **titulação de volta** ou **de retorno**, pois permite determinar o excesso do reagente inicial e, conseqüentemente, sua **quantidade que de fato reagiu**.

- 167 1,24 g de ferro impuro foi dissolvido em 20 mL de HCl 3 molar, produzindo cloreto ferroso e hidrogênio. Após essa reação, o excesso de HCl foi neutralizado por 10 mL de $NaOH$ 2 molar. Qual é a porcentagem de pureza do ferro analisado?
- 168 (UFPE) Adicionaram-se a 1,0 g de carbonato de cálcio impuro 200,0 mL de uma solução de ácido clorídrico 0,10 mol/L. Após o término da reação, neutralizou-se o excedente ácido com uma solução de hidróxido de sódio 1,0 mol/L, gastando-se 4,0 mL (massas atômicas: $Ca = 40 \text{ u}$; $Cu = 12 \text{ u}$; $Cl = 35,5 \text{ u}$; $H = 1 \text{ u}$). Qual é a pureza do carbonato de cálcio?
- a) 60% b) 45% c) 90% d) 85% e) 80%

EXERCÍCIOS COMPLEMENTARES

Registre as respostas em seu caderno

- 169 (PUC-MG) Alguns produtos de limpeza doméstica consistem basicamente de solução aquosa de amônia. Para reagir completamente com a amônia presente em 5,00 mL de amostra de um determinado produto de limpeza, foram necessários 30,0 mL de ácido clorídrico 1,0 mol/L. A reação que ocorre é:
- $$NH_3(aq) + HCl(aq) \longrightarrow NH_4Cl(aq)$$
- Qual é a concentração de amônia, em mol/L, na amostra?
- a) 2,0
b) 3,0
c) 0,6
d) 0,3
e) 6,0
- 170 (UnB-DF) Para sua completa neutralização, uma amostra de vinagre de 5,0 mL consumiu 25 mL de uma solução que contém 0,20 mol/L de $NaOH$. Supondo que o único componente ácido do vinagre seja o ácido acético (CH_3COOH), calcule a massa (em gramas) do ácido, contida em 1 L de vinagre (dados: $M(NaOH) = 40 \text{ g/mol}$; $M(CH_3COOH) = 60 \text{ g/mol}$).
- 171 (Vunesp) Uma solução aquosa de cloreto de sódio deve ter 0,90% em massa do sal para que seja utilizada como solução fisiológica (soro). O volume de 10,0 mL de uma solução aquosa de cloreto de sódio foi titulado com solução aquosa 0,10 mol/L de nitrato de prata, exigindo exatamente 20,0 mL de titulante.
- a) A solução aquosa de cloreto de sódio pode ou não ser utilizada como soro fisiológico? Justifique sua resposta.
- b) Supondo 100% de rendimento na reação de precipitação envolvida na titulação, calcule a massa de cloreto de prata formado.
- (Dados: massas molares, em g/mol: $Na = 23,0$; $Cl = 35,5$; $Ag = 107,9$; densidade da solução aquosa de $NaCl = 1,0 \text{ g/mL}$)

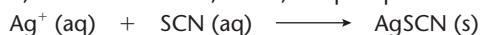
- 172 (Fuvest-SP) Para se determinar o conteúdo de ácido acetilsalicílico ($C_9H_8O_4$) num comprimido analgésico, isento de outras substâncias ácidas, 1,0 g do comprimido foi dissolvido numa mistura de etanol e água. Essa solução consumiu 20 mL de solução aquosa de NaOH, de concentração 0,10 mol/L, para reação completa. Ocorreu a seguinte transformação química:



Qual é, aproximadamente, a porcentagem em massa de ácido acetilsalicílico no comprimido?

(Dado: massa molar do $C_9H_8O_4 = 180$ g/mol)

- a) 0,20% b) 2,0% c) 18% d) 36% e) 55%
- 173 (UCG-GO) Para determinar a porcentagem de prata em uma liga, um analista dissolve uma amostra de 0,800 g da liga em ácido nítrico. Isso causa a dissolução da prata como íons Ag^+ . A solução é diluída com água e titulada com uma solução 0,150 mol/L de tiocianato de potássio, KSCN. É formado, então, um precipitado:



E o analista descobre que são necessários 42 mL de solução de KSCN para a titulação. Qual é a porcentagem em massa de prata na liga?

- 174 (UFG-GO) Barrilha, que é o carbonato de sódio impuro, é um insumo básico da indústria química. Uma amostra de barrilha de 10 g foi totalmente dissolvida com 800 mL de ácido clorídrico 0,2 mol/L. O excesso de ácido clorídrico foi neutralizado com 250 mL de NaOH 0,1 mol/L. Qual é o teor de carbonato de sódio, em porcentagem de massa, na amostra de barrilha?

- 175 (UPE) 42,0 g de carbonato de magnésio reagem com excesso de ácido sulfúrico. Aqueceu-se o sistema para eliminar o dióxido de carbono. Em seguida, resfria-se e dilui-se a 1,0 L. Retira-se uma alíquota de 10,0 mL e titula-se, utilizando-se como titulante uma solução de hidróxido de sódio 0,50 mol/L, gastando-se 2,0 mL para a neutralização.

Qual é, aproximadamente, o volume do ácido sulfúrico, utilizado inicialmente?

- a) 30,0 mL b) 50,0 mL c) 18,4 mL d) 40,0 mL e) 36,2 mL

Dados:

Densidade do $H_2SO_4 = 1,8$ g/mL

Mg = 24 u, C = 12 u, O = 16 u, S = 32 u, H = 1 u

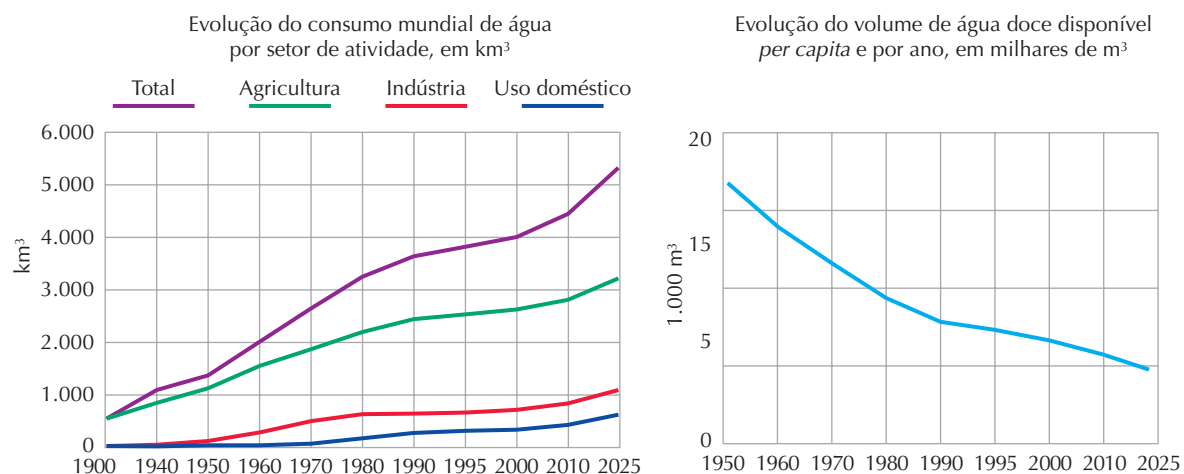
LEITURA

A ESCASSEZ E A POLUIÇÃO DAS ÁGUAS

A água é a substância mais abundante na Terra. Sem ela não existiria a vida tal qual a conhecemos, pois os organismos de todos os animais e de todos os vegetais são constituídos por grandes porcentagens de água.

A distribuição da água na Terra é aproximadamente a seguinte: 97,2% nos mares e nos oceanos; 2,15% nas geleiras e nas calotas polares; 0,62% nas águas subterrâneas; 0,0091% nos lagos e nos rios; e 0,001% na umidade atmosférica.

Apesar de sua aparente abundância, a água de boa qualidade começa a escassear em vários lugares da Terra, devido ao grande aumento do consumo, como podemos ver nos gráficos seguintes.



Fonte: *Correio da Unesco*, Rio de Janeiro, p. 21, dez. 2001.

A escassez de água potável já afeta o Brasil. De fato, o Brasil detém 8% de toda a água disponível no mundo para consumo, mas 80% dessa água está na Bacia Amazônica, onde vivem apenas 7% dos brasileiros. Assim sendo, para abastecer os outros 93% da população, somente 20% da água disponível no Brasil pode ser utilizada.



O problema da escassez de água decorre do **aumento da população mundial**, do **desperdício** e da **poluição** das águas.

A água é capaz de dissolver um grande número de substâncias, sendo por esse motivo denominada **solvente universal**. Exatamente por isso, ela tende a se tornar poluída com muita facilidade. Considera-se como agente poluidor da água qualquer substância que venha a torná-la imprópria à vida vegetal e animal ou para o consumo público, agrícola ou industrial.

Os agentes poluidores mais comuns da água são:

- **esgotos residenciais** despejados nos rios, nos lagos e no mar; a solução é o **tratamento dos esgotos**, processo muito caro e ainda pouco usado no Brasil;
- **microrganismos** causadores de doenças como disenteria, cólera, febre tifóide e outros;
- **fertilizantes agrícolas**, que são arrastados pelas águas das chuvas;
- **compostos orgânicos sintéticos**, como plásticos, detergentes, solventes, tintas, inseticidas, etc.;
- **petróleo** que vaza de poços submarinos e de navios, matando enorme quantidade de plantas, peixes e aves marinhas;
- **compostos inorgânicos**, como ácidos, bases e sais, que são lançados nos lagos, rios e mares principalmente pelas indústrias; são bastante perigosos os **compostos de metais pesados** (de Cu, Zn, Pb, Cd, Hg, etc.); assim, por exemplo, a poluição por mercúrio, provocada pelos garimpeiros que buscam ouro nos rios da Região Amazônica, está afetando a vida vegetal e animal e a saúde dos habitantes da região.



Poluição por detergente no Rio Tietê, perto de Pirapora do Bom Jesus (SP).



Vazamento de óleo na plataforma P-7 da Petrobrás no Campo de Bicudo, Bacia de Campos (RJ), em abril de 2001.

Reprodução proibida. Art. 184 do Código Penal e Lei 9.610 de 19 de fevereiro de 1998.

Questões sobre a leitura

Responda em seu caderno

- 176 Para o consumo domiciliar, as águas mais fáceis de captar são as subterrâneas, as dos lagos e as dos rios. Qual é a porcentagem que essa água representa na quantidade total de água existente na Terra?
- 177 Qual das atividades humanas consome maior quantidade de água?
- 178 Cite três agentes poluidores das águas.
- 179 (Enem-MEC) Muitas usinas hidroelétricas estão situadas em barragens. As características de algumas das grandes represas e usinas brasileiras estão apresentadas no quadro seguinte.

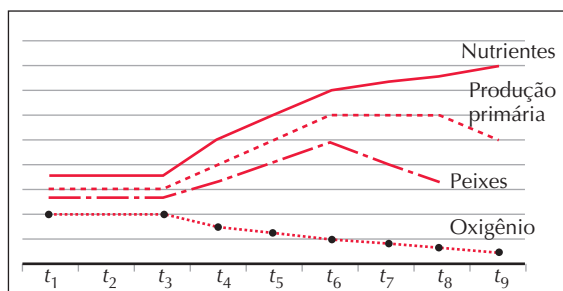
Usina	Área alagada (km ²)	Potência (MW)	Sistema hidrográfico
Tucuruí	2.430	4.240	Rio Tocantins
Sobradinho	4.214	1.050	Rio São Francisco
Itaipu	1.350	12.600	Rio Paraná
Ilha Solteira	1.077	3.230	Rio Paraná
Furnas	1.450	1.312	Rio Grande

A razão entre a área da região alagada por uma represa e a potência produzida pela usina nela instalada é uma das formas de estimar a relação entre o dano e o benefício trazidos por um projeto hidroelétrico. A partir dos dados apresentados no quadro, qual foi o projeto que mais onerou o ambiente em termos de área alagada por potência?

- a) Tucuruí. b) Furnas. c) Itaipu. d) Ilha Solteira. e) Sobradinho.



- 180 (Enem-MEC) Os esgotos domésticos constituem grande ameaça aos ecossistemas de lagos ou represas, pois deles decorrem graves desequilíbrios ambientais. Considere o gráfico abaixo, no qual no intervalo de tempo entre t_1 e t_3 observou-se a estabilidade em ecossistema de lago, modificado a partir de t_3 pelo maior despejo de esgoto.



Escolha a interpretação que está de acordo com o gráfico.

- Entre t_3 e t_6 , a competição pelo oxigênio leva à multiplicação de peixes, bactérias e outros produtores.
- A partir de t_3 , a decomposição do esgoto é impossibilitada pela diminuição do oxigênio disponível.
- A partir de t_6 , a mortalidade de peixes decorre da diminuição da população de produtores.
- A mortalidade de peixes, a partir de t_6 , é devida à insuficiência de oxigênio na água.
- A partir de t_3 , a produção primária aumenta devido à diminuição dos consumidores.

- 181 (Unicamp-SP) O mundo tem, atualmente, 6 bilhões de habitantes e uma disponibilidade máxima de água para consumo em todo o planeta de $9.000 \text{ km}^3/\text{ano}$. Sabendo-se que o consumo anual *per capita* é de 800 m^3 , calcule:

- o consumo mundial anual de água, em km^3 ;
- a população mundial máxima, considerando-se apenas a disponibilidade mundial máxima de água para consumo.

DESAFIOS

Registre as respostas em seu caderno

- 182 (UFU-MG) Um laboratorista preparou uma mistura, a 80°C , constituída por 70 g de cloreto de potássio (KCl) e 150 g de água. Em seguida, a mistura foi resfriada até 20°C , mantendo-se a temperatura nesse valor. Considerando-se os dados de solubilidade do KCl em 100 g de água, apresentados na tabela abaixo:

- determine-se a mistura (KCl + água), nas temperaturas de 80°C e 20°C , é homogênea ou heterogênea. Em cada caso, justifique sua resposta por meio de cálculos;
- calcule a concentração aproximada de KCl (em $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$), que se encontra dissolvida na solução, a 20°C . (Dado: densidade da solução = $1,1 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$)

Temperatura ($^\circ\text{C}$)	Solubilidade do KCl (g/100 g de água)
20	34
40	40
60	45
80	50

- 183 (UCDB-MS) Foi realizado o seguinte procedimento no laboratório: a um béquer contendo 50,0 mL de água destilada adicionou-se KCl sólido em porções de 5,0 g cada. Obteve-se das três primeiras adições, após agitação e repouso, uma solução límpida. Na quarta adição observou-se a permanência de um resíduo não dissolvido e na quinta adição não houve mais a solubilização do KCl. Essa solução foi então filtrada, e o precipitado seco. A massa deste foi determinada como sendo 6,0 g. Considere as afirmações seguintes sobre esse procedimento.
- O filtrado é uma solução saturada de KCl em água.
 - O coeficiente de solubilidade do KCl é 38 g/100 mL de água ($d_{\text{água}} = 1,0 \text{ g/mL}$) à temperatura do experimento.
 - Após a quarta adição obteve-se uma mistura heterogênea, e nenhuma partícula de KCl da quinta adição passa para a solução.

Escolha a alternativa correta.

- Somente III está correta.
- Todas estão corretas.
- I e III estão corretas.
- Somente II está correta.
- I e II estão corretas.

- 184 (PUC-RJ) A relação abaixo mostra a solubilidade de vários sais, à temperatura ambiente, em g/100 mL:

AgNO ₃ (nitrato de prata)	260
Al ₂ (SO ₄) ₃ (sulfato de alumínio)	160
NaCl (cloreto de sódio)	36
KNO ₃ (nitrato de potássio)	52
KBr (brometo de potássio)	64

Se 25 mL de uma solução saturada de um desses sais foram completamente evaporados, e o resíduo sólido pesou 13 g, qual é o sal?

- AgNO₃
- Al₂(SO₄)₃
- NaCl
- KNO₃
- KBr

- 185 (Unicamp-SP) Nas salinas, o cloreto de sódio é obtido pela evaporação da água do mar a 30°C , aproximadamente.

- Um volume de água do mar é evaporado até o aparecimento de NaCl sólido. Qual é a concentração de NaCl na solução resultante?
- Qual o volume de água do mar que deve ser evaporado completamente para a produção de 1,00 kg de NaCl sólido?

Atenção: Nem todos os dados fornecidos abaixo serão utilizados para resolver os itens acima.

Dados:

- massa molar da água = $18,0 \text{ g/mol}$
- massa molar do NaCl = $58,4 \text{ g/mol}$
- solubilidade do NaCl em água, a 30°C = $6,16 \text{ mol/L}$, que correspondem a 360 g/L
- concentração do NaCl na água do mar = $0,43 \text{ mol/L}$, que corresponde a 25 g/L
- densidade da água do mar a 30°C = $1,03 \text{ g/cm}^3$
- densidade da água pura a 30°C = $0,9956 \text{ g/cm}^3$



- 186 (Ceeteps-SP) As indústrias fotográficas preparam massas gelatinosas às quais adicionam um ou mais compostos de prata e, com elas, recobrem películas de plástico transparente ou folhas de papel, obtendo, assim, os filmes ou papéis fotográficos.



Suponha que, trabalhando a 50 °C, uma indústria tenha realizado a reação entre AgNO_3 e NaCl com rendimento de 100%, obtendo 100 kg de cloreto de prata como corpo de fundo em 20.000 L de solução (dado: a solubilidade do AgCl a 50 °C é aproximadamente $5 \cdot 10^{-3}$ g/L). A indústria despreza a solução sobrenadante, jogando-a fora. Qual é a massa total de AgCl , em kg, produzida na reação química?

- a) 90,00 c) 100,00 e) 110,00
b) 99,99 d) 100,10
- 187 (Furb/Univali-SC) O cálcio é um elemento muito importante para os ossos, indispensável à coagulação sanguínea e à contração dos músculos, inclusive o cardíaco. O cálcio chega ao nosso organismo através dos alimentos vegetais e, principalmente, do leite e seus derivados. Numa caixa de leite desnatado consta a seguinte composição média por litro de leite:
Cálcio: 1.260,00 mg
Fósforo: 900,00 mg
Ferro: 4,00 mg
Se uma pessoa ingerir um copo de leite, 100 mL, qual a concentração aproximada de cálcio no leite, em mols/litro?
- a) 0,3 mol/L d) 0,0003 mol/L
b) 0,03 mol/L e) 3,0 mol/L
c) 0,003 mol/L
- 188 (Fuvest-SP) Quando o composto LiOH é dissolvido em água, forma-se uma solução aquosa que contém os íons $\text{Li}^+(\text{aq})$ e $\text{OH}^-(\text{aq})$. Em um experimento, certo volume de solução aquosa de LiOH , à temperatura ambiente, foi adicionado a um béquer de massa 30,0 g, resultando na massa total de 50,0 g. Evaporando a solução até a **segura**, a massa final (béquer + resíduo) resultou igual a 31,0 g. Nessa temperatura, a solubilidade do LiOH em água é cerca de 11 g por 100 g de solução. Assim sendo, pode-se afirmar que, na solução da experiência descrita, a porcentagem, em massa, de LiOH era de:
- a) 5,0%, sendo a solução insaturada.
b) 5,0%, sendo a solução saturada.
c) 11%, sendo a solução insaturada.
d) 11%, sendo a solução saturada.
e) 20%, sendo a solução supersaturada.
- 189 (UFSM-RS) A soda cáustica (NaOH) é uma das bases mais usadas pela indústria química na preparação de compostos orgânicos, na purificação de óleos vegetais e derivados de petróleo, etc. Suponha-se que, para ser usada em um determinado processo industrial, há ne-

cessidade de 10 L de soda a 7,5%. Partindo-se de uma solução a 25% dessa substância (sol. A), o volume da solução e o volume de água que deveriam ser misturados, para obter a solução com a concentração desejada, são, respectivamente, em litros:

- a) 7,0 e 3,0 d) 9,7 e 0,3
b) 3,0 e 7,0 e) 7,5 e 2,5
c) 0,3 e 9,7

- 190 (Vunesp) Peixes machos de uma certa espécie são capazes de detectar a massa de $3,66 \cdot 10^{-8}$ g de 2-fenil-etanol, substância produzida pelas fêmeas, que está dissolvida em 1 milhão de litros de água. Supondo-se diluição uniforme na água, indique o número mínimo de moléculas de 2-fenil-etanol por litro de água, detectado pelo peixe macho (dados: massa molar do 2-fenil-etanol = 122 g/mol; constante de Avogadro = $6,0 \cdot 10^{23}$ moléculas/mol).

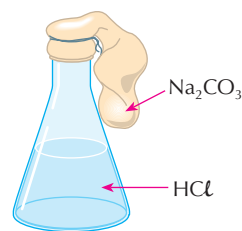
- a) $3 \cdot 10^{-16}$ d) $1,8 \cdot 10^{22}$
b) $3,66 \cdot 10^{-8}$ e) $6,0 \cdot 10^{23}$
c) $1,8 \cdot 10^8$

- 191 (Fesp-PE) Dispõe-se de 20,0 L de água oxigenada a 125 volumes (dado: 1 L de água oxigenada a 125 volumes libera 125 L de O_2 (g) nas CNTP). Para se preparar 100,0 L de água oxigenada a 10 volumes, qual deve ser o procedimento a ser seguido?

- a) tomam-se 10 L de água oxigenada a 125 volumes e diluem-se a 100 L.
b) tomam-se 100 L de água oxigenada a 125 volumes e aquece-se até a proporção desejada.
c) tomam-se 8 L de água oxigenada a 125 volumes e diluem-se a 100 L.
d) tomam-se 80,0 L de água oxigenada a 125 volumes e diluem-se a 100 L.
e) tomam-se 125 L de água oxigenada a 125 volumes e diluem-se a 100 L.

- 192 (Fuvest-SP) Nas condições ambientes, foram realizados três experimentos, com aparelhagem idêntica, nos quais se juntou Na_2CO_3 sólido, contido em uma bexiga murcha, a uma solução aquosa de HCl contida em um erlenmeyer. As quantidades adicionadas foram:

Experimento	Massa de Na_2CO_3 (g)	Solução de HCl	
		Volume (mL)	Concentração (mol L^{-1})
E1	1,06	100	0,30
E2	1,06	100	0,40
E3	1,06	100	0,50



massa molar
 $\text{Na}_2\text{CO}_3 = 106 \text{ g/mol}$

Ao final dos experimentos, comparando-se os volumes das bexigas, o que é observado?

- a) A bexiga de E1 é a mais cheia.
b) A bexiga de E2 é a mais cheia.
c) A bexiga de E3 é a mais cheia.
d) A bexiga de E1 é a menos cheia.
e) As três bexigas estão igualmente cheias.



- 193 (PUC-SP) Adicionou-se 100 mL de solução de $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ de concentração 0,40 mol/L a 100 mL de solução de Na_2S de concentração 0,20 mol/L. Sabendo-se que a reação ocorre com formação de um sal totalmente solúvel (NaNO_3) e um sal praticamente insolúvel (HgS), as concentrações, em mol/L, dos íons Na^+ e Hg^{2+} presentes na solução final são respectivamente:
- 0,1 mol/L e 0,2 mol/L
 - 0,2 mol/L e 0,1 mol/L
 - 0,4 mol/L e 0,2 mol/L
 - 0,4 mol/L e 0,1 mol/L
 - 0,2 mol/L e 0,4 mol/L

- 194 (Fatec-SP) A tabela abaixo mostra o resultado da análise de todos os íons presentes em 1L de uma solução aquosa, desprezando-se os íons H^+ e OH^- provenientes da água.

Íon	Concentração molar (mol/L)
NO_3^-	0,5
SO_4^{2-}	0,75
Na^+	0,8
Mg^{2+}	x

Com base nos dados apresentados e sabendo que toda solução é eletricamente neutra, o que podemos afirmar em relação à concentração molar dos íons Mg^{2+} ?

- 0,4
 - 0,5
 - 0,6
 - 1,0
 - 1,2
- 195 (UFMG) Uma dona de casa, em um supermercado, se depara com as seguintes informações sobre detergentes à base de amoníaco:

Detergente	Conteúdo da embalagem (mL)	Concentração de amoníaco em porcentagem volume/volume	Preço do produto (R\$)
I	500	5	2,50
II	500	10	4,00
III	1.000	5	5,00
IV	1.000	10	9,00

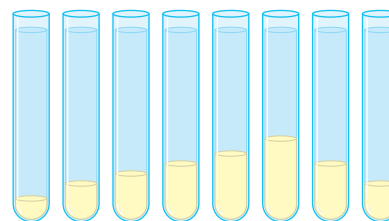
Considerando-se os dados do quadro, qual a alternativa que indica o detergente que tem o menor preço por quantidade de amoníaco em solução?

- I
 - II
 - III
 - IV
- 196 (Unicamp-SP) A ingestão de cloreto de sódio, na alimentação, é essencial. Excessos, porém, causam problemas, principalmente de hipertensão. O consumo aconselhado para um adulto situa-se na faixa de 1.100 a 3.300 mg de sódio por dia. Pode-se preparar uma bela e apetitosa salada misturando-se 100 g de agrião (33 mg de sódio), 100 g de iogurte (50 mg de sódio) e uma xícara de requeijão cremoso (750 mg de sódio), consumindo-a acompanhada com uma fatia de pão de trigo integral (157 mg de sódio).
- Que percentual da necessidade diária mínima de sódio foi ingerido?
 - Quantos gramas de cloreto de sódio deveriam ser adicionados à salada, para atingir o consumo diário máximo de sódio aconselhado?

- 197 (Fuvest-SP) Uma enfermeira precisa preparar 0,50 L de soro que contenha $1,5 \cdot 10^{-2}$ mol de KCl e $1,8 \cdot 10^{-2}$ mol de NaCl , dissolvidos em uma solução aquosa de glicose. Ela tem à sua disposição soluções aquosas de KCl e NaCl de concentrações, respectivamente, 0,15 g/mL e $0,60 \cdot 10^{-2}$ g/mL. Para isso, terá que utilizar x mL da solução de KCl e y mL da solução de NaCl e completar o volume, até 0,50 L, com a solução aquosa de glicose. Os valores de x e y devem ser, respectivamente:
- 2,5 e $0,60 \cdot 10^2$
 - 7,5 e $1,2 \cdot 10^2$
 - 7,5 e $1,8 \cdot 10^2$
 - 15 e $1,2 \cdot 10^2$
 - 15 e $1,8 \cdot 10^2$
- Dados: massa molar (g/mol)
 KCl 75
 NaCl 59

- 198 (Vunesp) No descarte de embalagens de produtos químicos, é importante que elas contenham o mínimo possível de resíduos, evitando ou minimizando consequências indesejáveis. Sabendo que, depois de utilizadas, em cada embalagem de 1 litro de NaOH sólido restam 4 gramas do produto, considere os seguintes procedimentos:
- embalagem I: uma única lavagem, com 1 L de água;
 - embalagem II: duas lavagens, com 0,5 L de água em cada vez.
- (Dados: massas molares: Na = 23 g/mol, O = 16 g/mol e H = 1 g/mol)
- Qual a concentração de NaOH , em mol/L, na solução resultante da lavagem da embalagem I?
 - Considerando que, após cada lavagem, resta 0,005 L de solução no frasco, determine a concentração de NaOH , em mol/L, na solução resultante da segunda lavagem da embalagem II e responda: qual dos dois procedimentos de lavagem foi mais eficiente?

- 199 (Fuvest-SP) Em solução aquosa, íons de tálio podem ser precipitados com íons cromato. Forma-se o sal pouco solúvel, cromato de tálio, $\text{Tl}_x(\text{CrO}_4)_y$. Tomaram-se 8 tubos de ensaio. Ao primeiro, adicionaram-se 1 mL de solução de íons tálio (incolor) na concentração de 0,1 mol/L e 8 mL de solução de íons cromato (amarela), também na concentração de 0,1 mol/L. Ao segundo tubo, adicionaram-se 2 mL da solução de íons tálio e 7 mL da solução de íons cromato. Continuou-se assim até o oitavo tubo, no qual os volumes foram 8 mL da solução de íons tálio e 1 mL da solução de íons cromato. Em cada tubo, obteve-se um precipitado de cromato de tálio. Os resultados foram os da figura. Os valores de x e y, na fórmula $\text{Tl}_x(\text{CrO}_4)_y$, são, respectivamente:



A coloração da solução sobrenadante diminui da esquerda para a direita

■ precipitado amarelo

- 1 e 1
- 1 e 2
- 2 e 1
- 2 e 3
- 3 e 2



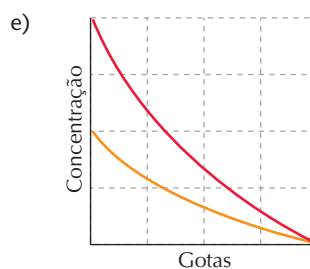
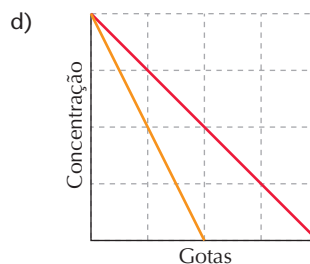
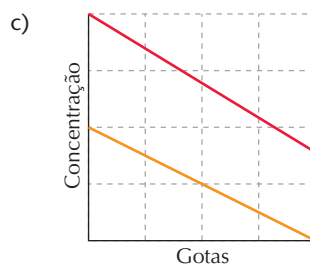
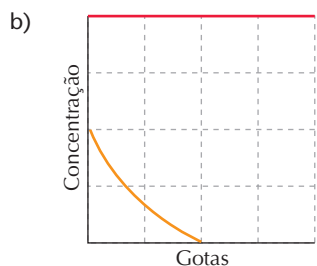
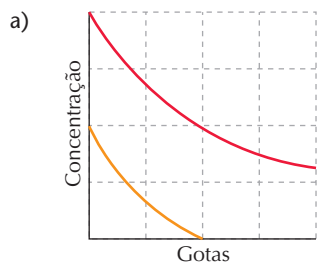
- 200 (UFMG) O rótulo de uma garrafa de vinagre indica que a concentração de ácido acético (CH_3COOH) é 42 g/L. A fim de verificar se a concentração da solução ácida corresponde à indicada no rótulo, 10,00 mL da mesma solução foram titulados com hidróxido de sódio 0,100 mol/L, gastando-se 25,00 mL da base para a neutralização. Quatro grupos de estudantes realizaram os cálculos de ambas as concentrações, a indicada no rótulo e a obtida através da titulação. Os resultados encontrados pelos quatro grupos estão apresentados no quadro.

Grupo	Concentração indicada no rótulo (mol/L)	Concentração calculada a partir da titulação (mol/L)
I	0,25	0,25
II	0,25	0,70
III	0,70	0,25
IV	0,70	0,70

Ambas as concentrações foram calculadas corretamente pelo grupo:

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

- 201 (Fuvest-SP) A 100 mL de solução aquosa de nitrato de bário, adicionaram-se, gota a gota, 200 mL de solução aquosa de ácido sulfúrico. As soluções de nitrato de bário e de ácido sulfúrico têm, inicialmente, a mesma concentração, em mol/L. Entre os gráficos a seguir, um deles mostra corretamente o que acontece com as concentrações dos íons Ba^{2+} e NO_3^- durante o experimento. Identifique esse gráfico.



- 202 (Fuvest-SP) Para determinar a composição de uma mistura sólida de carbonato de sódio e hidróxido de sódio, esta mistura foi tratada com ácido clorídrico de concentração 0,50 mol/L. Gastaram-se 500 mL dessa solução para obter, após ligeiro aquecimento, uma solução neutra. No processo, houve liberação de gás carbônico que, após secagem, apresentou o volume de 1,23 L, medido à temperatura de 25 °C e à pressão de 1,0 bar.

Quais eram, respectivamente, as quantidades, em mols, de carbonato de sódio e hidróxido de sódio, na mistura sólida?

- a) 0,050 e 0,10
 b) 0,050 e 0,15
 c) 0,10 e 0,10
 d) 0,10 e 0,20
 e) 0,10 e 0,30

Dado: Volume molar do gás carbônico a 25 °C e 1 bar: 24,6 L/mol



Ao jogarmos sal na pista, a neve que está sobre ela se derrete facilitando a passagem de veículos.

Tópicos do capítulo

- 1 A evaporação dos líquidos puros
- 2 A ebulição dos líquidos puros
- 3 O congelamento dos líquidos puros
- 4 Soluções de solutos não-voláteis e não-iônicos
- 5 A lei de Raoult
- 6 Osmometria
- 7 As propriedades coligativas nas soluções iônicas

Leitura: *Osmose reversa*

Apresentação do capítulo

*As substâncias puras têm propriedades físicas bem definidas. A água pura, por exemplo, congela-se a 0 °C e ferve a 100 °C, ao nível do mar. Tais propriedades (chamadas de **constantes físicas**) servem para identificar as substâncias puras, pois a presença de impurezas altera esses valores.*

Neste capítulo veremos de que maneira a introdução de um soluto em um líquido altera suas propriedades. Dissolvendo-se sal comum em água, por exemplo, ela passa a congelar-se em temperatura mais baixa e a ferver em temperatura mais alta, em relação à água pura.

A presença de um soluto na água também altera o comportamento de células vegetais e animais. De fato, um tempero com sal faz com que as verduras cruas murchem mais depressa; um peixe de água doce não pode viver no mar, devido ao sal ali contido; do mesmo modo, os microrganismos têm dificuldade de se desenvolverem em uma compota de frutas, de calda fortemente açucarada.

*Essas alterações que os solutos causam aos solventes são denominadas **propriedades coligativas** — e são o assunto deste capítulo.*

1 A EVAPORAÇÃO DOS LÍQUIDOS PUROS

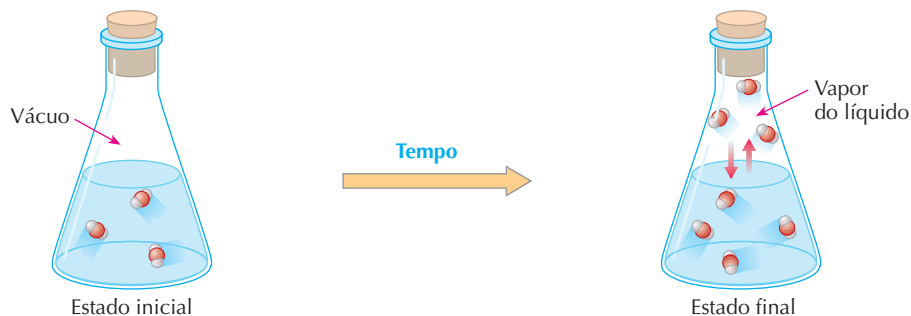
1.1. Pressão máxima de vapor de um líquido puro

É claro que você já notou que uma poça d'água acaba evaporando depois de certo tempo. Por que essa evaporação ocorre se a água somente ferve (ao nível do mar) a 100 °C? Porque, em qualquer temperatura, as moléculas de qualquer líquido estão sempre em movimento; algumas moléculas, porém, têm velocidades maiores do que outras e, por isso, conseguem “escapar” do líquido, passando para a atmosfera. É assim que se explica o fenômeno da **evaporação** da água da poça d'água. Do mesmo modo se explica por que a roupa molhada seca num varal.



JUCA MARTINS / OLHAR IMAGEM

Vamos imaginar agora uma experiência na qual o líquido é colocado em um recipiente fechado em que, inicialmente, existia vácuo. Notamos que: de início, o líquido evapora rapidamente; depois, evapora cada vez mais devagar; e, por fim, **pára** (ao menos aparentemente) de evaporar.



O que aconteceu?

Assim como no caso da poça d'água, as partículas no recipiente também “escapam” do líquido e passam para a **fase de vapor**. Ocorre, porém, que o recipiente está fechado, e conseqüentemente as partículas “não têm para onde fugir”. Na fase gasosa, as partículas se movimentam em alta velocidade, chocam-se entre si e contra as paredes do recipiente e algumas retornam à fase líquida. A partir de um certo instante, o número de partículas que “escapam” se iguala ao número de partículas que retornam ao líquido, por unidade de tempo; então, a partir desse instante, tudo se passa como se a evaporação tivesse parado; na verdade, porém, continua ocorrendo **evaporação** e **condensação**, acontecendo apenas que a **velocidade de evaporação do líquido se torna igual à velocidade de condensação de seus vapores**.

Nesse instante, dizemos que se estabeleceu um **equilíbrio dinâmico** entre o líquido e seus vapores. Dizemos, também, que os vapores do líquido chegaram ao estado de **vapores saturados** (ou vapores **saturantes**) e que foi alcançada a pressão (ou tensão) máxima de vapor do líquido, na temperatura da experiência.

Dessas observações, surge a definição:

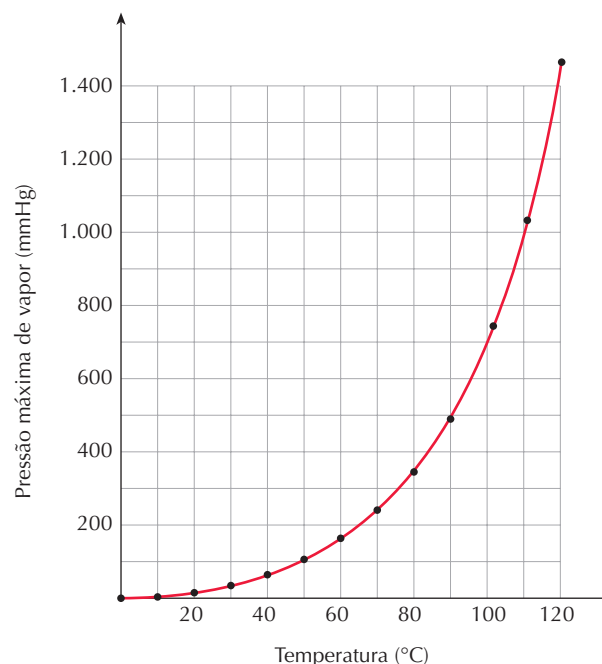
Pressão ou (tensão) máxima de vapor de um líquido é a pressão exercida por seus vapores (vapores saturados) quando estes estão em equilíbrio dinâmico com o líquido.

É bom lembrar também que quanto maior for a pressão máxima de vapor de um líquido maior será sua **tendência a evaporar** ou dizemos, ainda, que o líquido é **mais volátil** (maior volatilidade).

1.2. Influência da temperatura na pressão máxima de vapor

Aumentando-se a temperatura, as partículas do líquido se agitam mais; e, em conseqüência, o líquido evapora mais intensamente, produzindo então maior pressão de vapor. Como exemplo, a tabela a seguir nos mostra a pressão máxima de vapor da água em várias temperaturas; esses dados permitem a construção de um gráfico importante, que é o **gráfico da variação da pressão máxima de vapor do líquido em função da temperatura**. (Os gráficos de outros líquidos são praticamente idênticos.)

Água pura	
Temperatura (°C)	Pressão máxima de vapor (mmHg)
0	4,6
10	9,2
20	17,5
30	31,8
40	55,3
50	92,5
60	149,4
70	233,7
80	355,1
90	525,8
100	760,0
110	1.074,6
120	1.489,1



A UMIDADE DO AR

No ar atmosférico sempre há uma certa quantidade dissolvida de vapor de água — é o que se chama de **umidade do ar**. Se a umidade aumenta e chega ao ponto de saturação (ponto de orvalho), começam a se formar a neblina (no ar), as nuvens (na alta atmosfera) e o orvalho (sobre as plantas, por exemplo).

Você já deve ter reparado que nos boletins meteorológicos se divulga a **umidade relativa do ar**. Esse valor é definido como “o quociente entre a pressão parcial do vapor de água presente no ar e a pressão máxima do vapor de água, na mesma temperatura”. Esse quociente pode ser expresso em porcentagem, sendo que umidades relativas entre 50% e 70% são consideradas confortáveis pela maioria das pessoas.



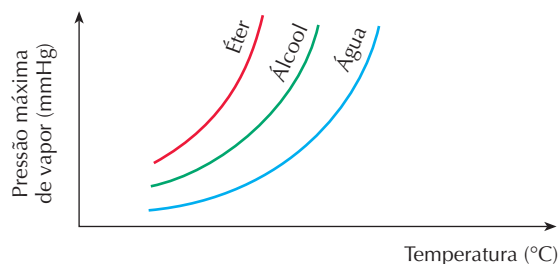
Neblina em Cambará do Sul (RS).

JOSE DOVAL / A.E

Reprodução proibida. Art. 184 do Código Penal e Lei 9.610 de 19 de fevereiro de 1998.

1.3. Influência da natureza do líquido

Líquidos mais voláteis do que a água, como o álcool comum, o éter comum, etc., evaporam-se mais intensamente, resultando maiores pressões máximas de vapor à mesma temperatura. As curvas desses líquidos estão, evidentemente, acima da curva de pressão máxima de vapor da água. O inverso ocorre com líquidos menos voláteis do que a água (como, por exemplo, querosene, óleos vegetais e minerais, etc.).

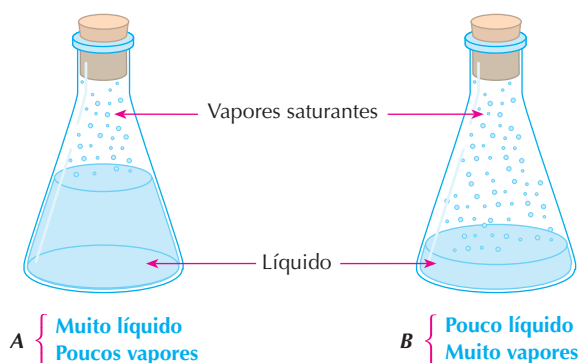


A maior ou menor pressão de vapor de um líquido depende das forças de coesão entre suas moléculas. Forças intensas, como as pontes de hidrogênio, “prendem” fortemente as moléculas umas às outras e, em conseqüência, tornam o líquido menos volátil — isto é, com menor pressão de vapor, como é o caso da água. Forças pouco intensas, como as de Van der Waals, unem fracamente as moléculas umas às outras, tornando o líquido mais volátil — é o caso do éter comum ($C_2H_5 - O - C_2H_5$).

1.4. Influência da quantidade de líquido ou de vapor presentes

É interessante notar que a pressão máxima de vapor de um líquido, a uma dada temperatura, **não depende** das quantidades de líquido e de vapor presentes. Imaginemos dois recipientes fechados, à mesma temperatura e contendo o mesmo líquido.

A pressão máxima de vapor será exatamente a mesma nos dois recipientes. Esse fato pode ser verificado, por exemplo, em um isqueiro a gás — o nível do líquido vai baixando com o uso; entretanto, enquanto houver líquido no interior do isqueiro (mesmo que seja em quantidade mínima), a pressão ali se mantém constante.



REVISÃO

Responda em seu caderno

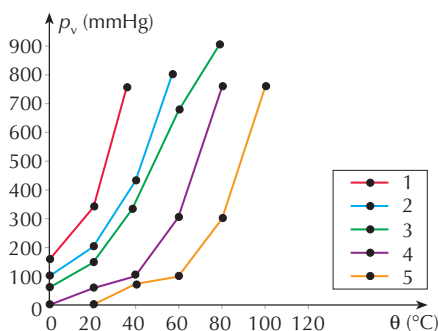
- O que é pressão máxima de vapor de um líquido?
- Como varia a pressão máxima de vapor de um líquido quando há um aumento da temperatura?
- Quando se pode afirmar que um líquido é mais volátil que outro?
- No estado de equilíbrio entre um líquido e seus vapores saturados, as quantidades de líquidos e de vapores presentes são importantes?



EXERCÍCIOS

Registre as respostas em seu caderno

- (UFPE) O gráfico abaixo mostra a variação da pressão de vapor de algumas substâncias (p_v , em mm de Hg, no eixo das ordenadas) em relação à temperatura (θ , em graus Celsius, no eixo das abscissas).



Qual entre essas substâncias é a mais volátil?

- 1
 - 2
 - 3
 - 4
 - 5
- (ITA-SP) Qual das opções abaixo contém a seqüência correta de ordenação da pressão de vapor saturante das seguintes substâncias: CO_2 , Br_2 e Hg, na temperatura de $25^\circ C$?
 - $p_{CO_2} > p_{Br_2} > p_{Hg}$
 - $p_{CO_2} \approx p_{Br_2} > p_{Hg}$
 - $p_{CO_2} \approx p_{Br_2} \approx p_{Hg}$
 - $p_{Br_2} > p_{CO_2} > p_{Hg}$
 - $p_{Br_2} > p_{CO_2} \approx p_{Hg}$

3 (PUC-MG) Tendo em vista o momento em que um líquido se encontra em equilíbrio com seu vapor, leia atentamente as afirmativas abaixo:

- I. A evaporação e a condensação ocorrem com a mesma velocidade.
- II. Não há transferência de moléculas entre o líquido e o vapor.
- III. A pressão de vapor do sistema se mantém constante.
- IV. A concentração do vapor depende do tempo.

Das afirmativas acima, identifique as incorretas.

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

4 (FEI-SP) 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 pres-

são 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.

Das proposições acima, identifique quais são verdadeiras.

- a) apenas a 3
- b) apenas 3 e 4
- c) apenas 1, 2 e 4
- d) apenas 1, 3 e 4
- e) apenas 1, 2 e 3

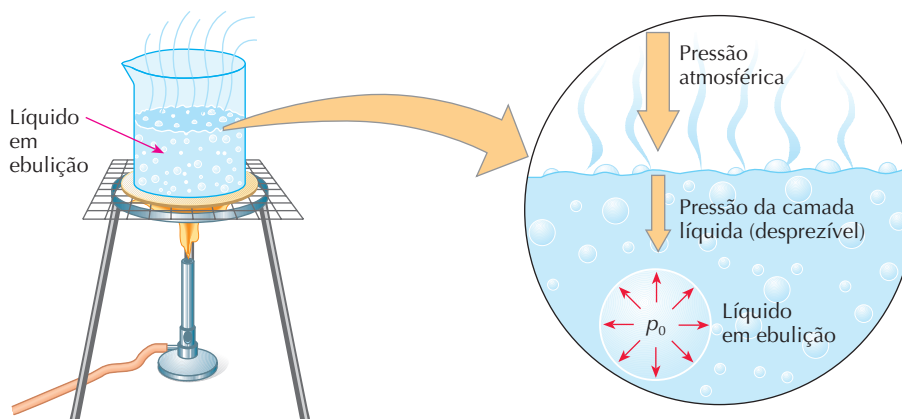
2 A EBULIÇÃO DOS LÍQUIDOS PUROS

2.1. Introdução

Quando uma substância passa do estado líquido para o estado gasoso, o fenômeno é denominado **vaporização do líquido** e pode ocorrer de duas maneiras:

- por **evaporação**, que é uma vaporização calma e ocorre somente na superfície do líquido;
- por **ebulição**, que é uma vaporização turbulenta, com a formação de bolhas em todo o interior do líquido.

Na ebulição, representada na figura seguinte, muitas bolhas de vapor se formam no interior do líquido, se expandem, sobem e se rompem na superfície.

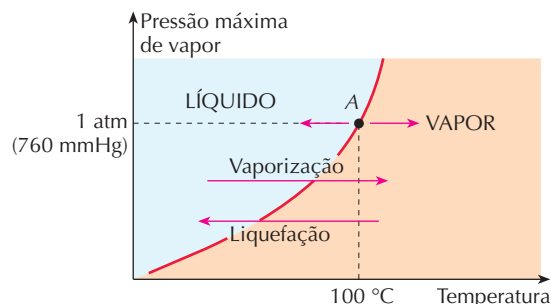


Para que a ebulição aconteça, é necessário que a pressão do vapor (p_0) existente no interior de cada bolha seja igual ou superior à pressão externa. Ora, a pressão externa sobre a bolha é dada pela soma da pressão atmosférica com a pressão da camada líquida acima da bolha. Uma vez que esta última é desprezível, podemos dizer que: “um líquido entra em ebulição quando a pressão máxima de seus vapores (p_0) torna-se igual à pressão externa — que, no caso de um recipiente aberto, é a pressão atmosférica local”.

Vamos retomar o gráfico da pressão máxima de vapor da água em função da temperatura já visto na página 60.



Nesse gráfico, a ebulição da água, ao nível do mar, é indicada pelo ponto A, no encontro da linha horizontal, correspondente à pressão de 1 atm, com a vertical, relativa à temperatura de 100 °C. Conseqüentemente: a região do gráfico à esquerda de A representa a água no estado líquido; e à direita de A, a água na forma de vapor.

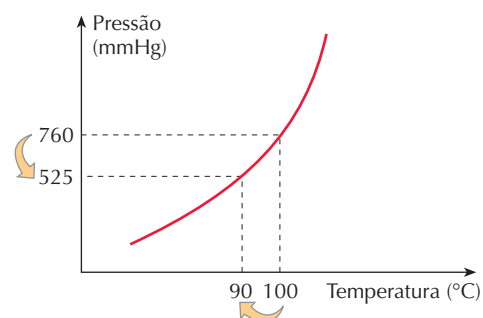


2.2. A influência da pressão externa na temperatura de ebulição

Ao nível do mar (pressão de 1 atm ou 760 mm de mercúrio), a água pura ferve a 100 °C. Verifica-se ainda que, em localidades situadas acima do nível do mar, a água ferve em temperaturas inferiores a 100 °C. Na cidade de São Paulo, por exemplo, situada a uma altitude média de 750 m, a água ferve por volta de 97,7 °C. Em localidades mais altas, as temperaturas de ebulição são ainda mais baixas, como podemos ver na tabela seguinte:

Localidade	Altitude em relação ao nível do mar (m)	Temperatura aproximada de ebulição da água (°C)
Rio de Janeiro	0	100
São Paulo	750	97
Campos do Jordão	1.628	95
Cidade do México	2.240	92
La Paz	3.636	88
Monte Kilimanjaro	5.895	82
Monte Everest	8.848	70

Em um balão estratosférico, a grande altitude, a água poderá ferver na palma de nossa mão, aproveitando o calor de nosso corpo. E por quê? Porque, à medida que subimos, a pressão atmosférica diminui. Havendo menor pressão, a água consegue evaporar com maior facilidade e, como conseqüência, a ebulição torna-se mais fácil. Esse fato é mostrado no gráfico ao lado: quando a pressão sobre a água diminui de 760 para 525 mm de mercúrio, sua temperatura de ebulição também diminui, passando de 100 °C para 90 °C.



Uma conseqüência imediata desse fenômeno acontece no cozimento dos alimentos, em localidades elevadas. Como a água ferve em temperaturas mais baixas, os alimentos demoram mais para ficar cozidos.

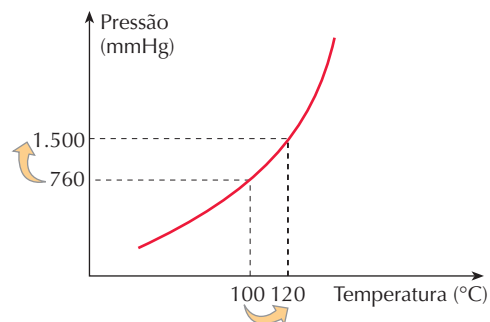


PAUL A. SOUDERS / CORBIS-STOCK PHOTOS

O alimento preparado por esse alpinista, no Monte Mekinley, Alasca (EUA), levará mais tempo para ficar cozido, pois, em localidades altas, a água ferve a uma temperatura mais baixa.

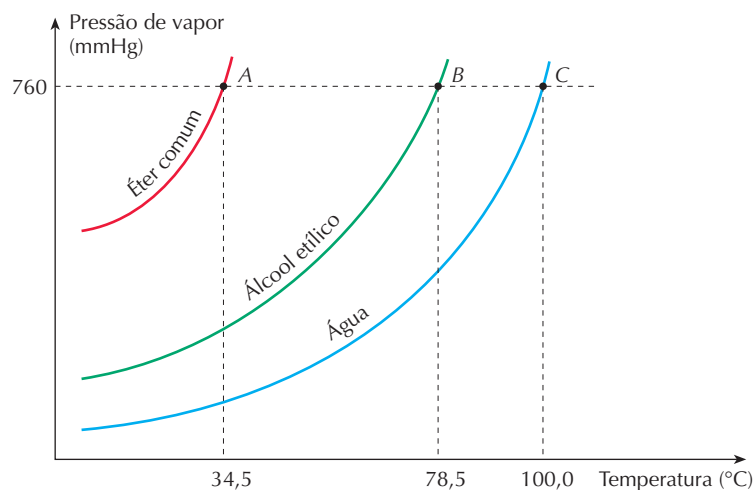
Imaginemos agora a situação contrária, ou seja, o caso da pressão sobre a água ser maior do que 1 atm ou 760 mm de mercúrio. Com um raciocínio análogo, vamos concluir que a água ferverá a uma temperatura superior a 100 °C. Esse fato também pode ser mostrado pelo gráfico da pressão máxima de vapor da água em função da temperatura: quando a pressão aumenta de 760 para 1.500 mm de mercúrio, a temperatura de ebulição da água aumenta de 100 °C para 120 °C.

Uma aplicação importante desse fato são as panelas de pressão (e suas similares industriais, as autoclaves). No momento em que a água e o alimento são colocados e a panela de pressão é fechada, uma quantidade de ar, à pressão atmosférica ambiente, já fica aprisionada no interior da panela. Quando aquecemos a panela, a evaporação da água aumenta e a pressão de seus vapores se soma à pressão do ar já existente, dando uma pressão total maior do que a do ambiente. Com isso, a temperatura de ebulição da água aumenta e os alimentos são cozidos mais rapidamente. Lembre-se, porém, de um fato importante: se a pressão no interior da panela subir demasiadamente, poderá ocorrer uma explosão; por esse motivo, as panelas de pressão são dotadas de duas válvulas de segurança: uma de contrapeso, que se abre quando a pressão no interior da panela se torna excessiva, aliviando a pressão interna, e outra adicional, de cor vermelha, que salta da panela no caso em que a válvula de contrapeso não venha a funcionar. **Atenção:** procure manter a válvula de contrapeso sempre limpa.



2.3. Comparando líquidos diferentes

Tudo o que foi dito para a água pura, no item anterior, vale para os demais líquidos puros. Na prática, percebemos que líquidos mais voláteis fervem com mais facilidade, ou seja, em temperaturas mais baixas. Esse fato é mostrado no gráfico abaixo, no qual podemos comparar as curvas da pressão máxima de vapor do éter comum, do álcool etílico e da água.

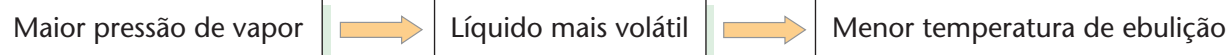


A curva do éter está **acima** das outras duas, indicando que, em qualquer temperatura, a pressão de vapor do éter é **maior** do que a do álcool e a da água. Em outras palavras, significa que o éter é **mais volátil** do que o álcool e a água. Note, além disso, que a curva do éter encontra a horizontal correspondente aos 760 mm de mercúrio no ponto A, de abscissa 34,5 °C; logo essa é a temperatura de ebulição do éter etílico sob pressão de 760 mm de mercúrio (menor, portanto, do que a dos outros dois líquidos).

A curva do álcool etílico está situada entre a do éter e a da água. Sua volatilidade é intermediária em relação aos outros dois líquidos e sua temperatura de ebulição (ponto B) é igual a 78,5 °C, a 760 mm de mercúrio.

A curva da água está **abaixo** das outras duas. A água é o **menos volátil** dos três líquidos exemplificados e sua temperatura de ebulição é de 100 °C, a 760 mm de mercúrio. Dentre os três líquidos, é a água que tem a temperatura de ebulição **mais elevada**.

Resumindo, podemos dizer que:



Cuidado com líquidos voláteis que são também **inflamáveis**. Não se deve, por exemplo, abrir uma garrafa de álcool para jogar um pouco desse líquido em uma churrasqueira já acesa, a fim de “aumentar o fogo”. Devido à volatilidade do álcool, o fogo pode chegar até a garrafa e causar uma explosão. Mais perigoso ainda é o manuseio do éter, devido à sua maior volatilidade; por esse motivo, mesmo nos laboratórios, o éter comum somente deve ser usado com cuidados extremos.

REVISÃO

Responda em seu caderno

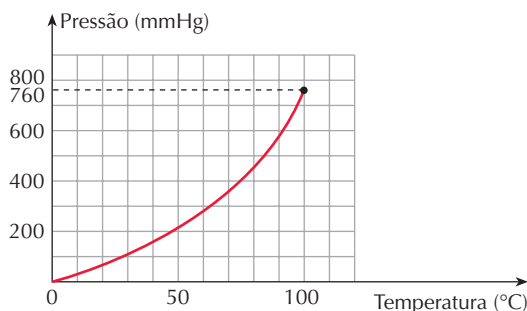
- O que é evaporação?
- O que é ebulição?
- O que ocorre com a temperatura de ebulição de um líquido quando se aumenta a pressão sobre ele? E quando se diminui a pressão sobre ele?
- Um líquido com maior pressão máxima de vapor será mais volátil ou menos volátil? Esse líquido possuirá uma maior ou uma menor temperatura de ebulição?



EXERCÍCIOS

Registre as respostas em seu caderno

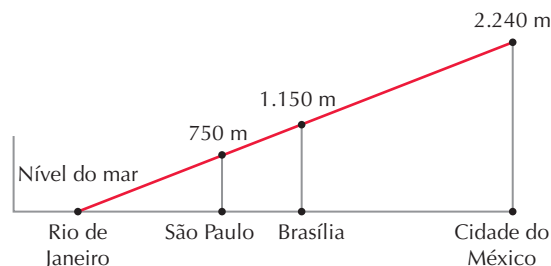
- 5 (UFSC) Verifica-se, experimentalmente, que a pressão de vapor de um líquido aumenta com a elevação da temperatura e que, na temperatura de ebulição, seu valor é máximo. A 100 °C a pressão máxima de vapor da água pura é de 1 atmosfera, e nessa temperatura a água pura entra em ebulição, conforme ilustração a seguir:



Numa cidade, cuja altitude é superior à do nível do mar, qual a temperatura de ebulição da água pura?

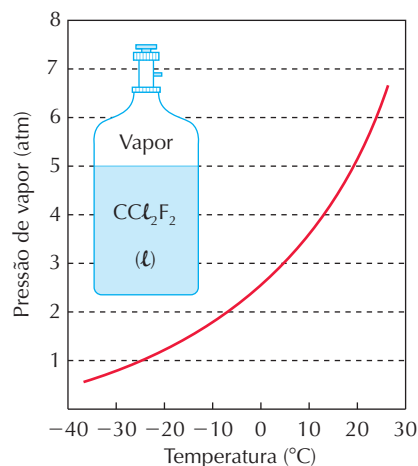
- menor que 100 °C, porque a pressão atmosférica é menor.
 - maior que 100 °C, porque a pressão atmosférica é menor.
 - menor que 100 °C, porque a pressão atmosférica é maior.
 - maior que 100 °C, porque a pressão atmosférica é maior.
 - igual a 100 °C, porque a fórmula da água não se altera, seja qual for a temperatura ou pressão.
- 6 (UFRRJ) A pressão atmosférica varia com a altitude. Como a pressão atmosférica corresponde ao peso da coluna de ar sobre a área correspondente, ao subirmos do nível do mar para um local montanhoso, o peso da coluna de ar e a pressão atmosférica diminuem.

Observe o gráfico:



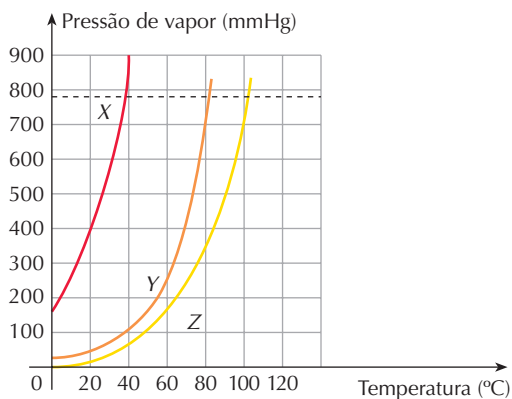
- Comparando-se o ponto de ebulição da água em São Paulo e na Cidade do México, onde ele é maior?
 - Justifique.
- 7 (UFMG) Duas panelas de pressão iguais, uma aberta e outra fechada, foram comparadas quanto às condições de cozimento de uma mesma quantidade de certo alimento. Ambas estavam ao nível do mar e à mesma temperatura. Foram submetidas à mesma fonte de aquecimento e continham a mesma quantidade de água. Observou-se, então, que:
- a água, na panela aberta, entrou em ebulição em menos tempo que na panela fechada;
 - o cozimento do alimento foi mais rápido na panela fechada que na panela aberta.
- Considerando-se essas observações, identifique a alternativa **incorreta**.
- a panela fechada requer mais tempo para atingir a pressão atmosférica em seu interior.
 - a pressão de vapor da água em ebulição na panela fechada é maior que a pressão atmosférica.
 - a temperatura de ebulição da água na panela é maior que 100 °C.
 - o cozimento na panela fechada se passa em temperatura mais elevada que na panela aberta.

- 8 (Ceeteps-SP) O gráfico abaixo mostra a variação da pressão de vapor, em função da temperatura, para o diclorodifluór-metano.



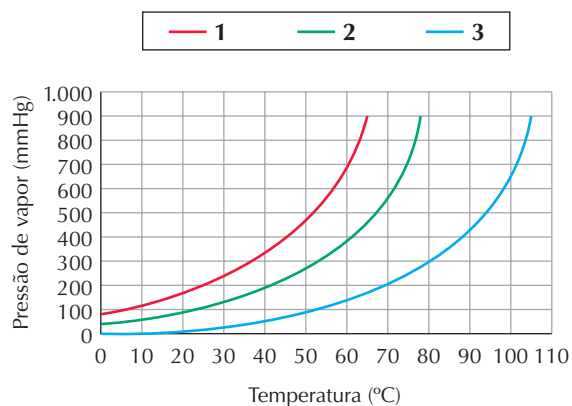
Qual é, aproximadamente, a temperatura de ebulição, em °C, do CCl₂F₂ no nível do mar?

- a) 0 b) 20 c) 25 d) -25 e) -13
- 9 (UFRN) Em um laboratório, um estudante recebeu três diferentes amostras (X, Y e Z), cada uma de um líquido puro, para que fosse estudado o comportamento de suas pressões de vapor em função da temperatura. As informações fornecidas eram de que o experimento deveria ser realizado no intervalo de pressões de vapor entre 0 mmHg e 900 mmHg e temperaturas entre 0 °C e +120 °C.



Usando os dados anteriores e o gráfico (pressão de vapor em função da temperatura) obtido a partir do experimento realizado:

- a) explicar como pode ser determinada a temperatura de ebulição do líquido Y, em uma altitude em que a pressão atmosférica é igual a 700 mmHg.
 b) identificar o líquido mais volátil e o menos volátil, justificando o porquê dessa diferença.
 c) analisar a influência da temperatura na energia das moléculas e seu efeito no equilíbrio líquido-vapor.
- 10 (FMTM-MG) O gráfico apresenta, para os líquidos 1, 2 e 3, as curvas de pressão de vapor em função da temperatura.



Considere que os três líquidos estão no mesmo local e analise as seguintes afirmações:

- I. No mesmo local no qual o líquido 3 entra em ebulição a 90 °C, o líquido 1 entra em ebulição a 50 °C.
 II. Na temperatura de ebulição, a pressão de vapor do líquido 1 é maior que a do líquido 2.
 III. A 25 °C, o líquido 1 é o mais volátil.
 IV. As forças intermoleculares no líquido 3 são mais fortes.
- Das afirmações acima, identifique as corretas.
- a) I, II, III e IV.
 b) I, II e III, apenas.
 c) I, III e IV, apenas.
 d) II e III, apenas.
 e) I e III, apenas.

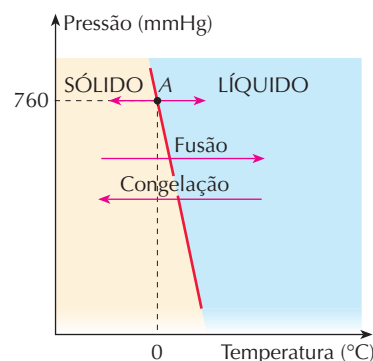
3 O CONGELAMENTO DOS LÍQUIDOS PUROS

3.1. O congelamento da água pura

Nas páginas 62 e 63, explicamos o fenômeno de ebulição da água pura e mostramos o gráfico da pressão máxima de vapor da água pura em função da temperatura; nele aparecem duas regiões distintas, que indicam as condições em que a água se apresenta no estado líquido ou em forma de vapor.

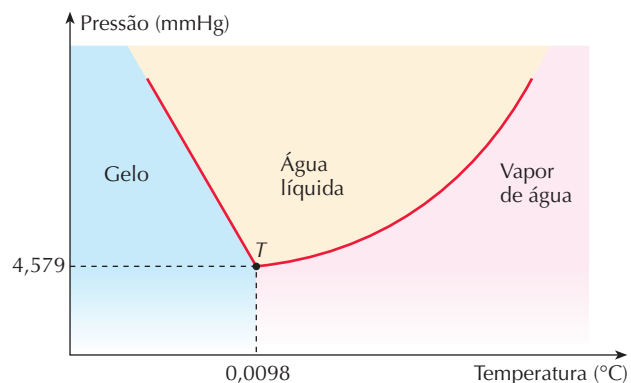
Realizando experimentos com a congelação da água pura e construindo um gráfico análogo ao da ebulição, vamos encontrar uma **reta quase vertical**, como ilustramos ao lado.

O ponto A indica que, sob pressão de 760 mmHg, a água líquida passa ao estado sólido (gelo) a 0 °C (ou, no sentido inverso, o gelo se derrete a 0 °C, passando à forma líquida). À esquerda da reta que



contém o ponto *A*, temos a região que representa a água no estado sólido; à sua direita, a região correspondente à água líquida. A pequena inclinação da reta obtida, em relação ao eixo das pressões, mostra, também, que o ponto de congelação da água varia muito pouco com a variação da pressão externa (ao contrário do ponto de ebulição da água, estudado no gráfico da página 63).

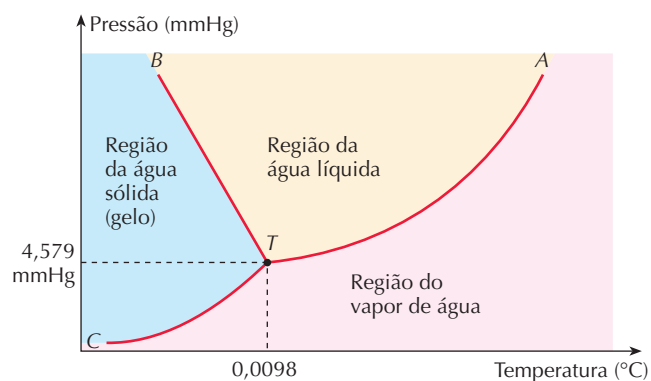
Unindo-se os dois gráficos, temos a representação abaixo. É importante notar a existência do ponto *T* (pressão de 4,579 mmHg e temperatura de 0,0098 °C), abaixo do qual a região da água líquida “some”.



Em outras palavras, em pressões abaixo de 4,579 mmHg não é possível existir água no estado líquido. E o que acontece, então? Com o aquecimento, o gelo passa diretamente da forma sólida para a forma de vapor de água — isto é, o gelo se **sublima**. Esse fato é mostrado pelo gráfico mais completo, representado a seguir, e que é chamado de **diagrama de fases** ou **diagrama de estados**.

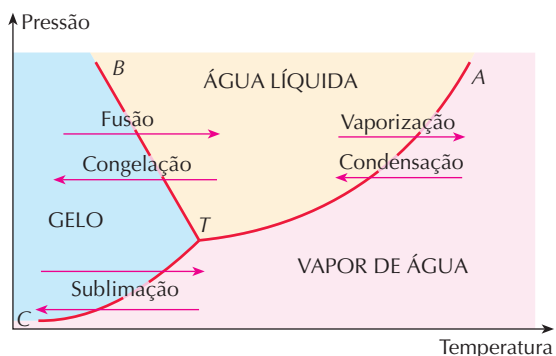
Neste gráfico, é importante destacarmos:

- as **três regiões**, nas quais a água se apresenta ora no estado sólido (gelo), ora no estado líquido, ora na forma de vapor;



- as **três linhas** ou **fronteiras** que dividem essas regiões:
 - *AT*, que marca a passagem da água líquida para a forma de vapor ou vice-versa;
 - *BT*, que marca a passagem do gelo para a água líquida ou vice-versa;
 - *CT*, que marca a passagem do gelo diretamente para a forma de vapor ou vice-versa;
- o **ponto T**, que indica as condições em que podem existir, simultaneamente, gelo, água líquida e vapor de água, e que por isso é chamado de **ponto triplo** da água.

Em suma: o gráfico nos mostra as **mudanças de estado** da água, como detalhamos abaixo.

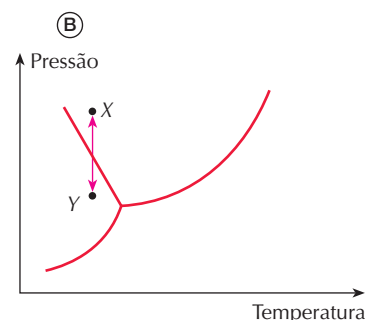




Esse gráfico nos explica também muitas situações do cotidiano. Um exemplo interessante é o da patinação no gelo (foto A). O deslizar do patinador é fácil porque a pressão exercida pelo patim derrete momentaneamente o gelo, que volta a solidificar logo após a passagem do patinador. Essas transformações (gráfico B) correspondem ao trecho XY — sob a pressão do patim, a água estaria no ponto X (região da água líquida); cessada a pressão, voltaria ao ponto Y (região do gelo).



Patinação no gelo.



Esse mesmo gráfico nos explica ainda por que uma bebida bem gelada chega a solidificar quando se abre a garrafa. Na garrafa fechada, a pressão interna mantém a bebida no ponto X, que é a região do líquido. Ao abrir a garrafa, a pressão interna diminui (pois parte do gás escapa) e a bebida passa ao ponto Y, que é a região do sólido.

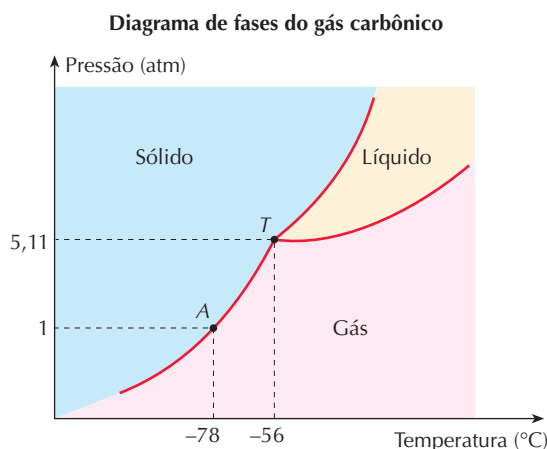


3.2. As mudanças de estado das substâncias puras

Assim como a água, qualquer substância possui seu respectivo diagrama de fases (ou de estados).



O gelo-seco (CO_2 sólido) passa diretamente do estado sólido para o gasoso a 78°C abaixo de zero.



Evidentemente, cada substância terá seu ponto triplo em diferentes condições de temperatura e pressão. Observe, no diagrama do gás carbônico (CO_2), que seu ponto triplo (T) está situado na pressão de 5,11 atm e temperatura de 56°C abaixo de zero. Note ainda que, na pressão ambiente (supondo-se 1 atm), o CO_2 passa diretamente do estado sólido para o gasoso (ponto A), na temperatura de 78°C abaixo de zero. Por esse motivo, o CO_2 sólido é usado como “gelo” para conservar sorvetes e outros alimentos; e, aos poucos, com o calor ambiente, o CO_2 sólido se sublima (ao invés de se liquefazer, como acontece com o gelo comum), sendo por isso chamado de **gelo-seco**.



REVISÃO

Responda em seu caderno

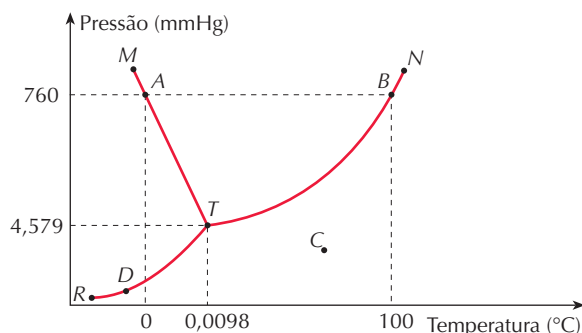
- O que indica o ponto triplo em um diagrama de fases?
- Onde se encontra o estado líquido em um diagrama de fases?
- O que indicam as três linhas que aparecem em um diagrama de fases?



EXERCÍCIOS

Registre as respostas em seu caderno

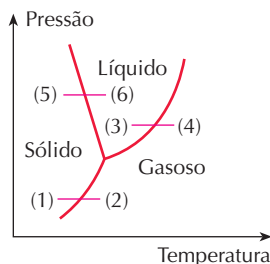
- 11 (Mackenzie-SP) Relativamente ao diagrama de fases da água pura, no ponto identifique a alternativa **incorreta**.
- A, tem-se o equilíbrio entre água sólida e água líquida.
 - B, tem-se o equilíbrio entre água líquida e vapor.
 - C, tem-se, somente, água na fase vapor.
 - T, as três fases coexistem em equilíbrio.
 - D, coexistem as fases vapor e líquida.



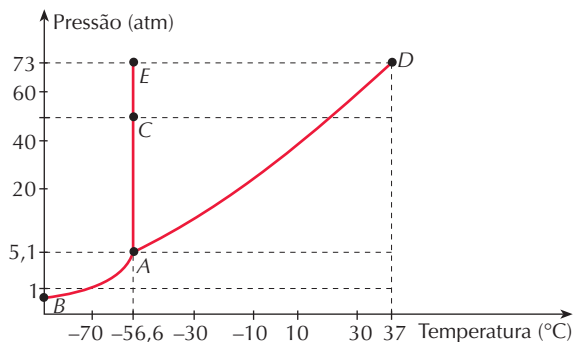
- 12 (UFRGS-RS) Considere o diagrama que representa o equilíbrio entre fases da água pura.

A linha que representa o fenômeno da formação de granizo é:

- (1) — (2)
- (2) — (1)
- (4) — (3)
- (5) — (6)
- (6) — (5)



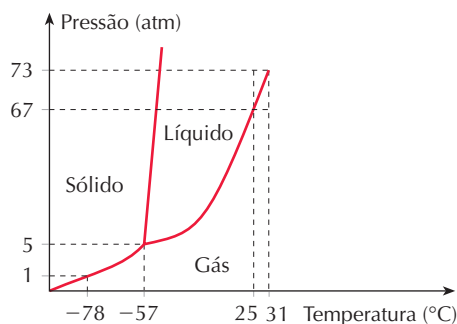
- 13 (UFSC) Considere o diagrama de fases do dióxido de carbono, representado a seguir. Identifique a(s) proposição(ões) **correta(s)**:



- No ponto C, do diagrama, estão em equilíbrio as fases sólida e vapor.
- Os valores de pressão e temperatura correspondentes à linha A-C-E representam o equilíbrio entre os estados sólido e vapor.

- Este composto é um gás nas condições ambientes.
- A $-56,6\text{ °C}$ e $5,1\text{ atm}$, tem-se o ponto triplo, para o qual o dióxido de carbono se encontra em equilíbrio nos três estados físicos.
- À pressão de 73 atm , o dióxido de carbono é líquido na temperatura de 25 °C e é sólido na temperatura de -60 °C , mantendo a mesma pressão.
- O gelo-seco se sublima quando mantido a 1 atm ; portanto não é possível conservá-lo em freezers comuns, a -18 °C .

- 14 (Fuvest-SP) O diagrama esboçado abaixo mostra os estados físicos do CO_2 em diferentes pressões e temperaturas. As curvas são formadas por pontos em que coexistem dois ou mais estados físicos.



Um método de produção de gelo-seco (CO_2 sólido) envolve:

- compressão isotérmica do CO_2 (g), inicialmente a 25 °C e 1 atm , até passar para o estado líquido;
- rápida decompressão até 1 atm , processo no qual ocorre forte abaixamento de temperatura e aparecimento de CO_2 sólido.

Em I, a pressão mínima a que o CO_2 (g) deve ser submetido para começar a liquefação, a 25 °C , é y e, em II, a temperatura deve atingir x .

Os valores de y e x são, respectivamente:

- 67 atm e 0 °C
- 73 atm e -78 °C
- 5 atm e -57 °C
- 67 atm e -78 °C
- 73 atm e -57 °C

- 15 (UFMG) Uma certa quantidade de água é colocada em um congelador, cuja temperatura é de -20 °C . Após estar formado e em equilíbrio térmico com o congelador, o gelo é transferido para outro congelador, cuja temperatura é de -5 °C .

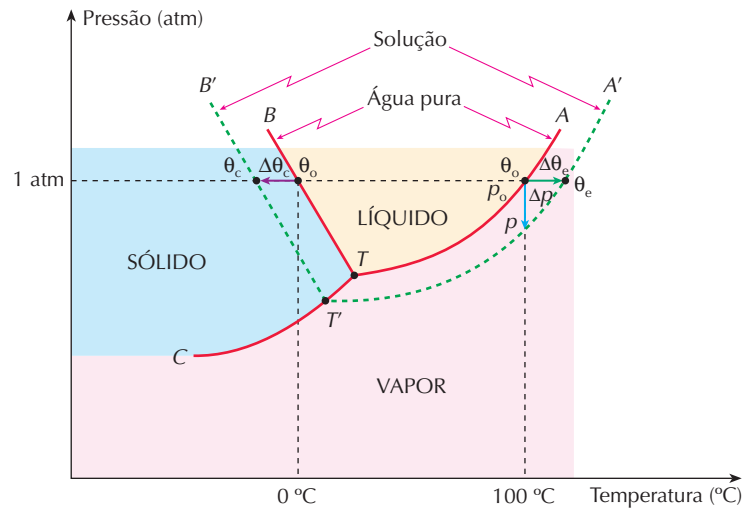
Considerando-se essa situação, identifique a alternativa correta, em relação ao gelo, do momento em que é transferido para o segundo congelador até atingir o equilíbrio térmico no novo ambiente.

- Se funde.
- Transfere calor para o congelador.
- Se aquece.
- Permanece na mesma temperatura inicial.

4 SOLUÇÕES DE SOLUTOS NÃO-VOLÁTEIS E NÃO-IÔNICOS

Até aqui falamos em água pura (ou líquido puro, em geral) e vimos o diagrama de fases, com suas linhas que delimitam as regiões em que se encontram os estados sólidos, líquido e gasoso.

Numa solução, as partículas do soluto “atrapalham” a movimentação das partículas do solvente e alteram a pressão máxima de vapor (de p_0 para p), a temperatura de ebulição (de θ_0 para θ_e) e a temperatura de congelação (de θ_0 para θ_c) da solução. Assim, por exemplo, dissolvendo um soluto **não-volátil** e **não-iônico** na água (para outros líquidos, a situação será semelhante), o diagrama de fases sofrerá alterações, conforme mostramos abaixo:



Nesse gráfico notamos os seguintes fatos importantes:

Primeiro — A curva AT que separa o estado líquido do estado de vapor “desceu” para $A'T'$. Isso decorre de medidas experimentais que nos mostram que a pressão máxima de vapor da solução é **menor** que a do líquido puro. A “descida” da pressão p_0 para p é chamada de **abaixamento da pressão máxima de vapor da solução**. Temos então os seguintes valores:

- p_0 é a pressão máxima de vapor do líquido puro, à temperatura θ ;
- p é a pressão máxima de vapor da solução, à mesma temperatura θ (note que seria melhor dizer pressão máxima de vapor **do solvente** na solução);
- $p_0 - p = \Delta p$ é o **abaixamento absoluto** da pressão máxima de vapor da solução;
- $\frac{p_0 - p}{p_0} = \frac{\Delta p}{p_0}$ é o **abaixamento relativo** da pressão máxima de vapor da solução (é o chamado **efeito tonoscópico** ou **tonométrico**).

Segundo — Ainda como decorrência do abaixamento da pressão máxima da solução, temos o **aumento da temperatura de ebulição da solução**. Tomando-se como exemplo a pressão de 1 atm, a ebulição da água pura ocorre a $\theta_0 = 100^\circ\text{C}$. Já a temperatura de ebulição da solução estará “deslocada” para θ_e , sendo $\theta_e > \theta_0 = 100^\circ\text{C}$.

Temos então os seguintes valores:

- θ_0 → temperatura de ebulição do líquido puro;
- θ_e → temperatura de **início** de ebulição da solução;
- $\theta_e - \theta_0 = \Delta\theta_e$ → elevação da temperatura de ebulição da solução (é o chamado **efeito ebulioscópico** ou **ebuliométrico**).

Note que nessa definição se menciona a temperatura **de início** de ebulição da solução, porque, à medida que a solução ferve, o solvente vai evaporando e a concentração da solução vai aumentando; com isso, sua temperatura de ebulição θ_e também aumenta. Essa preocupação não existe em relação ao líquido puro, pois durante toda a ebulição sua temperatura (θ_0) se mantém constante.



O CASO DO CAFÉ REQUENTADO

Se requentarmos o café em fogo direto e o deixarmos ferver, ele ficará com um “gosto ruim”. Por esse motivo, costuma-se reaquecer o café em banho-maria — exatamente como é feito nos bares e padarias. E qual é a vantagem desse procedimento?

Depois de preparado, o café constitui uma solução aquosa de muitas substâncias; logo, essa solução somente ferve a uma temperatura superior ao ponto de ebulição da água pura. Desse modo, sendo aquecido em banho-maria, o café nunca irá ferver, conservando um pouco melhor seu aroma e sabor. O mesmo acontece com o leite.



EDUARDO SANTALIESTRA / CID

Terceiro — Por fim, notamos ainda que a curva BT , que separa o estado líquido do estado sólido, também “desceu” para $B'T'$. Isso decorre de medidas experimentais. Como consequência, haverá uma **diminuição na temperatura de congelação da solução**. A água pura se congela a uma temperatura $\theta_0 = 0\text{ }^\circ\text{C}$, enquanto a temperatura de congelação da solução será deslocada para θ_c , sendo $\theta_c < \theta_0 = 0\text{ }^\circ\text{C}$. Temos então os seguintes valores:

- θ_0 → temperatura de congelação do líquido puro;
- θ_c → temperatura de **início** de congelação da solução;
- $\theta_0 - \theta_c = \Delta\theta_c =$ abaixamento da temperatura de congelação da solução (é o chamado **efeito crioscópico** ou **criométrico**).

OBSERVAÇÕES

- Imagine uma solução **diluída** de água e sal comum, que está sendo resfriada; as primeiras porções de gelo que se formam são de **gelo puro** (sem sal); somente numa solução **concentrada** é que teremos formação de **gelo salgado** (lembre-se de que o gelo formado a partir da água do mar **não é salgado**). De modo geral, isso acontece com todas as outras soluções, aquosas ou não. Na criometria estaremos sempre supondo que **as soluções são diluídas**, de modo que, **no início do congelamento, se solidifique apenas o solvente puro**.
- Exatamente pelo fato de o solvente puro congelar-se é que o restante da solução vai-se concentrando, de modo que a temperatura de congelação da solução (θ_c) vai caindo, gradativamente; por esse motivo, devemos medir a temperatura **no início da congelação da solução**.
- O fenômeno criométrico tem várias aplicações práticas:
 - as fábricas de sorvete adicionam sal comum à água para poder resfriá-la muito abaixo de $0\text{ }^\circ\text{C}$, sem que a água venha a se solidificar; você mesmo poderá misturar gelo picado e sal comum e verificar como a temperatura desce consideravelmente;
 - em países frios, coloca-se sal comum (ou o cloreto de cálcio) em pontos perigosos de rodovias, no inverno, para evitar o acúmulo de gelo;
 - em locais muito frios, durante o inverno, colocam-se **anticongelantes** (como, por exemplo, etilenoglicol, $\text{HOCH}_2 - \text{CH}_2\text{OH}$) na água dos radiadores dos automóveis para evitar que, durante a noite, com o carro estacionado, a água venha a se congelar no motor, arrebentando o radiador ou outras partes do motor (lembre-se de que a água, ao congelar-se, **umenta de volume**). Com uma quantidade adequada de etilenoglicol, a água chega a congelar-se a $37\text{ }^\circ\text{C}$ abaixo de zero.



LAERTE



5 A LEI DE RAOULT

Pelo que vimos no item anterior, os três efeitos — tonométrico, ebuliométrico e criométrico — estão intimamente relacionados entre si. Em conjunto esses efeitos recebem o nome de **propriedades coligativas** ou **efeitos coligativos**.

No século XIX, o cientista francês François Marie Raoult estudou as propriedades coligativas e chegou à conclusão de que:

Dissolvendo-se **1 mol** de qualquer **soluto**, não-volátil e não-iônico, em **1 kg de solvente**, observa-se sempre o mesmo efeito tonométrico ou ebuliométrico ou criométrico.

Considerando que a quantidade, em mols, do soluto presente em 1 kg do solvente se chama **molalidade** (W), a conclusão de Raoult pode também ser assim expressa: “qualquer um dos três efeitos coligativos é proporcional à molalidade da solução”. Podemos escrever:

$$\frac{\Delta p}{p_0} = K_t \cdot W$$

$$\Delta\theta_e = K_e \cdot W$$

$$\Delta\theta_c = K_c \cdot W$$

Ao estudar a molalidade, vimos ainda que:

$$W = \frac{1.000 \cdot m_1}{m_2 \cdot M_1}, \text{ em que } \begin{cases} m_1 = \text{massa do soluto} \\ M_1 = \text{massa molar do soluto} \\ m_2 = \text{massa do solvente} \end{cases}$$

Desse modo, as fórmulas dos efeitos coligativos podem ser reescritas da seguinte maneira:

$$\frac{\Delta p}{p_0} = K_t \cdot \frac{1.000 \cdot m_1}{m_2 \cdot M_1}$$

$$\Delta\theta_e = K_e \cdot \frac{1.000 \cdot m_1}{m_2 \cdot M_1}$$

$$\Delta\theta_c = K_c \cdot \frac{1.000 \cdot m_1}{m_2 \cdot M_1}$$

As três constantes, K_t , K_e , K_c , são diferentes entre si, **só dependem do solvente** e recebem nomes decorrentes dos efeitos coligativos:

- K_t é a constante tonométrica molar do solvente;
- K_e é a constante ebuliométrica molar do solvente;
- K_c é a constante criométrica molar do solvente.

Nas fórmulas acima podemos notar que, quando a solução for **1 molar** ($W = 1$), o efeito coligativo se torna igual ao valor da constante K correspondente. Podemos então dizer que o significado físico das constantes K será “o efeito coligativo verificado numa solução 1 molar”.

Por fim, dizemos que existem fórmulas que permitem calcular os valores dessas constantes K , a saber:

$$\bullet K_t = \frac{M_2}{1.000}, \text{ em que } M_2 \text{ é a massa molar do solvente.}$$

$$\bullet K_e = \frac{R \cdot T_0^2}{1.000 L_v}, \text{ em que } \begin{cases} R = \text{constante universal dos gases perfeitos} \left(R = 2 \frac{\text{cal}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \right) \\ T_0 = \text{temperatura absoluta de ebulição do solvente puro (K)} \\ L_v = \text{calor latente de vaporização do solvente puro (cal/g)} \end{cases}$$

François Marie Raoult

Físico e químico francês, nasceu em 1830 e faleceu em 1901. Foi professor de Química na Universidade de Grenoble. Estudou as pilhas elétricas e as propriedades coligativas. O estudo dessas propriedades representou, no século passado, um caminho importante para a determinação das massas moleculares das substâncias químicas.



$$\bullet K_c = \frac{R \cdot T_0^2}{1.000 \cdot L_f}, \text{ em que } \begin{cases} R = \text{constante universal dos gases perfeitos} \left(R = 2 \frac{\text{cal}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \right) \\ T_0 = \text{temperatura absoluta de congelção do solvente puro (K)} \\ L_f = \text{calor latente de fusão do solvente puro (cal/g)} \end{cases}$$

ATIVIDADES PRÁTICAS

ATENÇÃO: Nunca cheire nem experimente substância alguma utilizada nestas atividades.

Para evitar acidentes, pois haverá a necessidade de manipular objetos quentes, podendo haver risco de queimaduras, RECOMENDAMOS QUE O 1º EXPERIMENTO SEJA REALIZADO EXCLUSIVAMENTE PELO PROFESSOR DE MODO DEMONSTRATIVO.

Óculos de segurança, luvas e aventais protetores são altamente recomendados.

1ª

Materiais

- 1 lâmparina • 1 tripé com tela • 1 béquer de 200 mL
- 1 tenaz • fósforos • 1 colher de sopa de sal de cozinha
- água

Procedimento

- Coloque cerca de 100 mL de água em um béquer e leve-o ao fogo até ferver por alguns instantes.
- Adicione o sal.
- Observe o que ocorre e anote no caderno.

Pergunta

- 1) O que você observou quando foi colocado o sal na água em ebulição? Explique.

2ª

Materiais

- 2 banquinhos de mesmo tamanho • 1 pedaço de arame fino com um peso em cada extremidade • 1 barra de gelo

Procedimento

- Apóie as duas extremidades de uma barra de gelo sobre dois banquinhos.
- Sobre a barra de gelo, passe um arame fino que possua um peso em cada extremidade.
- Aguarde alguns minutos.
- Observe e faça anotações no caderno.

Pergunta

- 1) O que ocorreu? Explique.

3ª

Materiais

- 1 copo • 1 pinça • alguns pedaços de gelo-seco • água

ATENÇÃO: Para evitar acidentes, pois haverá a necessidade de manipular objetos muito frios, como o gelo-seco (CO₂ sólido), RECOMENDAMOS QUE O 3º EXPERIMENTO SEJA REALIZADO EXCLUSIVAMENTE PELO PROFESSOR DE MODO DEMONSTRATIVO. Óculos de segurança, luvas e aventais protetores são altamente recomendados.

Procedimento

- Coloque água, até a metade, em um copo.
- Adicione, com o auxílio de uma pinça, os pedaços de gelo-seco ao copo com água.
- Observe e faça anotações no caderno.

Pergunta

- 1) O que ocorreu? Explique.

4ª

Materiais

- 1 copo • alguns pedaços de gelo • martelo ou quebrador de gelo • 1 pano limpo • sal

Procedimento

- Tire alguns pedaços de gelo do freezer ou do congelador.
- Quebre-os, com auxílio de um pano e de um martelo, em pedaços menores.
- Coloque os pedacinhos de gelo em um copo e misture bastante sal a esse gelo.
- Observe e faça anotações no caderno.

Pergunta

- 1) Explique o que ocorreu.

5ª

Materiais

- 2 copos • 1 colher • água • sal

Procedimento

- Dissolva a maior quantidade possível de sal em meio copo com água.
- Agite bem para auxiliar a dissolução.
- Coloque a mesma quantidade de água em um outro copo.
- Coloque os dois copos no freezer (ou no congelador) e aguarde por 4 horas.
- Retire os dois copos, observe e faça anotações no caderno.

Pergunta

- 1) Explique o que ocorreu.

6ª

Materiais

- corante alimentício • 1 tubo de ensaio • 1 copo • água

Procedimento

- Dissolva um pouco de corante alimentício em água num tubo de ensaio.
- Coloque o tubo dentro de um copo vazio (que servirá de apoio ao tubo) e leve o conjunto ao freezer (ou ao congelador) até a solidificação total.
- Observe o que ocorreu e faça anotações no caderno.

Pergunta

- 1) O que ocorreu? Explique.

REVISÃO

Responda em seu caderno

- O que é abaixamento absoluto da pressão máxima de vapor de uma solução? E o que é efeito tonométrico ou abaixamento relativo da pressão máxima de vapor de uma solução?
- O que é efeito ebuliométrico ou elevação da temperatura de ebulição da solução?
- O que é efeito criométrico ou abaixamento da temperatura de congelção da solução?
- O que enuncia a lei de Raoult?



EXERCÍCIOS

Registre as respostas em seu caderno

Exercício resolvido

- 16 A pressão máxima de vapor de água pura, a 20 °C, é 17,54 mmHg. Dissolvendo-se 36 g de glicose (massa molecular = 180) em 500 g de água, quais serão os abaixamentos relativo e absoluto da pressão máxima de vapor da solução?

Resolução

- Cálculo do abaixamento relativo da pressão máxima de vapor da solução

$$\frac{\Delta p}{p_0} = K_t \cdot \frac{1.000 \cdot m_1}{m_2 \cdot M_1}$$

Considerando que o solvente é a água (massa molecular = 18), sua constante tonométrica vale:

$$K_t = \frac{M_2}{1.000} \Rightarrow K_t = \frac{18}{1.000}$$

Substituindo esse valor e os dados do problema na primeira fórmula, temos:

$$\frac{\Delta p}{p_0} = \frac{18}{1.000} \cdot \frac{1.000 \cdot 36}{500 \cdot 180}$$

$$\frac{\Delta p}{p_0} = 0,0072$$

(esse resultado é um número puro e não depende da temperatura)

- Cálculo do abaixamento absoluto da pressão máxima de vapor da solução
Tendo sido dada, no problema, a pressão máxima de vapor da água pura ($p_0 = 17,54$ mmHg), obtemos do resultado anterior:

$$\frac{\Delta p}{p_0} = \frac{\Delta p}{17,54} = 0,0072$$

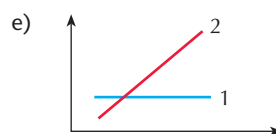
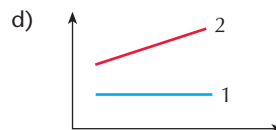
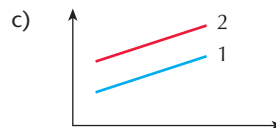
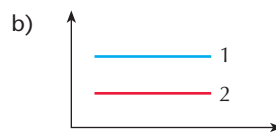
$$\Delta p = 0,1263 \text{ mmHg}$$

- 17 Qual é a pressão máxima de vapor, a 100 °C, de uma solução de 1,71 g de sacarose (massa molecular = 342) em 100 g de água?

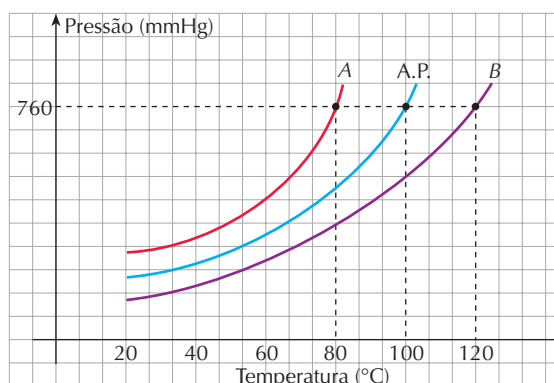
Observação: Lembramos que, a 100 °C, a pressão máxima de vapor da água pura é 1 atm ou 760 mmHg.

- 18 (Faap-SP) 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.

- 19 (Fuvest-SP) 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 mais bem representa a variação das temperaturas dos líquidos em função do tempo?



- 20 (UFRGS-RS) Considere o gráfico abaixo, que representa as variações das pressões máximas de vapor da água pura (A.P.) e duas amostras líquidas A e B, em função da temperatura.



O que se pode concluir em temperaturas iguais?

- a amostra A constitui-se de um líquido menos volátil que a água pura.
- a amostra B pode ser constituída de uma solução aquosa de cloreto de sódio.
- a amostra B constitui-se de um líquido que evapora mais rapidamente que a água pura.
- a amostra A pode ser constituída de solução aquosa de sacarose.
- as amostras A e B constituem-se de soluções aquosas preparadas com solutos diferentes.

Exercício resolvido

- 21 Dez gramas de uma substância, de massa molecular 266, foram dissolvidos em 500 g de tetracloreto de carbono. Qual a temperatura de ebulição da solução, sob pressão normal? (Dados relativos ao tetracloreto de carbono puro: temperatura de ebulição = 77,0 °C (sob pressão normal); calor latente de vaporização = 46 cal/g)



Resolução

- Cálculo da constante ebuliométrica molal do solvente (tetracloreto de carbono)

$$K_e = \frac{R \cdot T_0^2}{1.000 \cdot L_v}$$

$$K_e = \frac{2 \cdot (77 + 273)^2}{1.000 \cdot 46}$$

$$K_e \approx 5,32 \text{ } ^\circ\text{C} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$$

- Cálculo da temperatura de ebulição da solução

$$\Delta\theta_e = \theta_e - \theta_0 = K_e \cdot \frac{1.000 \cdot m_1}{m_2 \cdot M_1}$$

$$\theta_e - 77,0 = 5,32 \cdot \frac{1.000 \cdot 10}{500 \cdot 266}$$

$$\theta_e = 77,4 \text{ } ^\circ\text{C}$$

- 22 (UEL-PR) Uma solução aquosa de glicose apresenta concentração 0,50 molal. Calcular a elevação do ponto de ebulição da água, em graus Celsius (constante ebulioscópica molal da água = 0,52 °C/molal).
- 5,2
 - 2,6
 - 0,52
 - 0,26
 - 0,13

- 23 Qual é a temperatura de ebulição, sob pressão normal, de uma solução de 4,7 g de fenol (C₆H₆O) em 500 g de álcool comum? (massas atômicas: H = 1; C = 12; O = 16; constante ebuliométrica molal do álcool = 1,22 °C · kg · mol⁻¹; temperatura de ebulição do álcool puro, sob pressão normal = 78,52 °C)

- 24 (UGF-RJ) Leia o texto:

Em cerca de 20 dias, 500 bilhões de toneladas de gelo se desfizeram na Antártica, formando milhares de *icebergs*. É um acontecimento sem precedentes e alarmante pela rapidez com que ocorreu. Os cientistas não conseguem encontrar outra explicação para o fenômeno que não o aquecimento global, causado pelo efeito estufa, por sua vez resultado da emissão de gases como o dióxido de carbono.

O Globo, 21 mar. 2002.

Na água existem vários sais dissolvidos, dentre eles, o cloreto de sódio.

Relacionando-se as temperaturas de congelamento e de fervura da água pura com as de uma solução **1 molal** de cloreto de sódio, qual a variação que ela deverá sofrer?

- Congelar a 0 °C.
 - Ferver a 100 °C.
 - Congelar acima de 0 °C.
 - Ferver abaixo de 100 °C.
 - Congelar abaixo de 0 °C.
- 25 (UFMG) Num congelador, há cinco fôrmas que contêm líquidos diferentes, para fazer gelo e picolés de limão.

Se as fôrmas forem colocadas, ao mesmo tempo, no congelador e estiverem, inicialmente, com a mesma temperatura, vai congelar-se primeiro a fôrma que contém 500 mL de quê?

- De água pura.
- De solução, em água, contendo 50 mL de suco de limão.
- De solução, em água, contendo 100 mL de suco de limão.
- De solução, em água, contendo 50 mL de suco de limão e 50 g de açúcar.
- De solução, em água, contendo 100 mL de suco de limão e 50 g de açúcar.

Exercício resolvido

- 26 Qual é a temperatura de congelção de uma solução contendo 8,9 g de antraceno (C₁₄H₁₀) em 256 g de benzeno? (Temperatura de congelção do benzeno puro = 5,42 °C; constante criométrica molal do benzeno = 5,12 °C; massas atômicas: H = 1; C = 12)

Resolução

$$\Delta\theta_c = \theta_0 - \theta_c = K_c \cdot \frac{1.000 \cdot m_1}{m_2 \cdot M_1}$$

$$5,42 - \theta_c = 5,12 \cdot \frac{1.000 \cdot 8,9}{256 \cdot 178}$$

$$\theta_c = 4,42 \text{ } ^\circ\text{C}$$

- 27 (FEI-SP) Qual é a temperatura de solidificação de uma solução que contém dissolvido 0,5 mol de um composto molecular em 1.500 g de benzeno?

- 0 °C
- 1,7 °C
- 1,7 °C
- 3,8 °C
- 7,2 °C

Dados:

Temperatura de solidificação do benzeno: 5,5 °C

Constante crioscópica do benzeno: 5,1 °C · molal⁻¹

- 28 (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 crioscópica da água é 1,86 °C · molal⁻¹.

- 29 Em países frios, se deixarmos um automóvel parado ao relento, durante uma noite de inverno, a água do radiador poderá solidificar-se, arrebentando o próprio radiador ou outras partes do sistema de arrefecimento. Para evitar que isso aconteça, costuma-se adicionar etilenoglicol (CH₂OH — CH₂OH) à água do radiador. Calcule a massa de etilenoglicol que deve ser adicionada, por quilo de água, para que ela só comece a solidificar-se a 10 °C abaixo de zero (constante criométrica molal da água = 1,86 °C; massas atômicas: H = 1; C = 12).

EXERCÍCIOS COMPLEMENTARES

Registre as respostas em seu caderno

- 30 Qual é o abaixamento relativo da pressão máxima de vapor numa solução aquosa milimolar de um soluto não-volátil e não-iônico?

Observação: Essa solução é tão diluída que podemos considerar o valor da molalidade como sendo praticamente igual ao da molaridade.

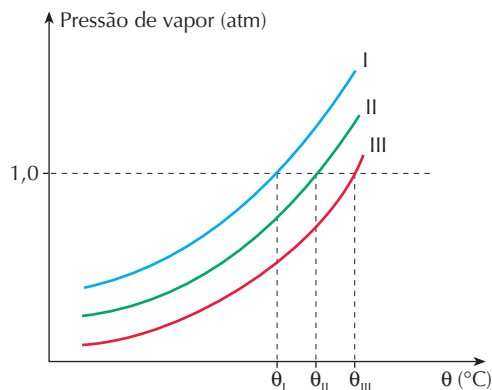
- 31 (Fuvest-SP) Numa mesma temperatura, foram medidas as pressões de vapor dos três sistemas abaixo.

x	100 g de benzeno
y	5,00 g de naftaleno dissolvidos em 100 g de benzeno (massa molar do naftaleno = 128 g/mol)
z	5,00 g de naftaceno dissolvidos em 100 g de benzeno (massa molar do naftaceno = 228 g/mol)

Os resultados, para esses três sistemas, foram: 105,0, 106,4 e 108,2 mmHg, não necessariamente nessa ordem. Tais valores são, respectivamente, as pressões de vapor dos sistemas:

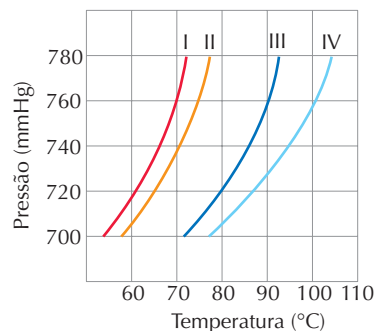
	105,0	106,4	108,2
a)	x	y	z
b)	y	x	z
c)	y	z	x
d)	x	z	y
e)	z	y	x

- 32 (UFPE) O gráfico abaixo representa a pressão de vapor (eixo das ordenadas), em atm, em função da temperatura (eixo das abscissas), em °C, de três amostras, I, II e III. Se uma dessas amostras for de água pura e as outras duas de água salgada, o que podemos afirmar?



- a) A amostra I é a amostra de água salgada.
 b) A amostra I é a mais volátil.
 c) A amostra II é mais concentrada que a amostra III.
 d) A amostra I é a menos volátil.
 e) Na temperatura θ_{III} e 1 atm a amostra II ainda não entrou em ebulição.
- 33 (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 nes-

ses 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.
- 34 (Cesgranrio-RJ) Determinou-se o ponto de fusão de uma substância X, encontrando-se um valor menor que o tabelado para essa substância. Isso pode significar o quê?
- a) Que a quantidade de substância utilizada na determinação foi menor do que o necessário.
 b) Que a quantidade de substância utilizada na determinação foi maior do que o necessário.
 c) Que uma parte da substância não fundiu.
 d) Que a substância contém impurezas.
 e) Que a substância está 100% pura.
- 35 O sulfeto de carbono puro se congela a $-108,65$ °C e tem constante crioscópica molal igual a $3,83$ °C. Uma solução de 12,8 g de enxofre em 766 g de sulfeto de carbono se congela a $-108,90$ °C.
- a) Qual é a massa molecular do enxofre?
 b) Qual é a atomicidade do enxofre, sabendo que sua massa atômica vale 32?
- 36 (UFPE) Por que a adição de certos aditivos na água dos radiadores de carros evita que ocorra o superaquecimento da mesma e também o seu congelamento, quando comparada com a da água pura?
- a) Porque a água mais o aditivo formam uma solução que apresenta pontos de ebulição e de fusão maiores que os da água pura.
 b) Porque a solução formada (água + aditivo) apresenta pressão de vapor maior que a água pura, o que causa um aumento no ponto de ebulição e de fusão.
 c) Porque o aditivo reage com a superfície metálica do radiador, que passa então a absorver energia mais eficientemente, diminuindo, portanto, os pontos de ebulição e de fusão quando comparados com a água pura.
 d) Porque o aditivo diminui a pressão de vapor da solução formada com relação à água pura, causando um aumento do ponto de ebulição e uma diminuição do ponto de fusão.
 e) Porque o aditivo diminui a capacidade calorífica da água, causando uma diminuição do ponto de fusão e de ebulição.

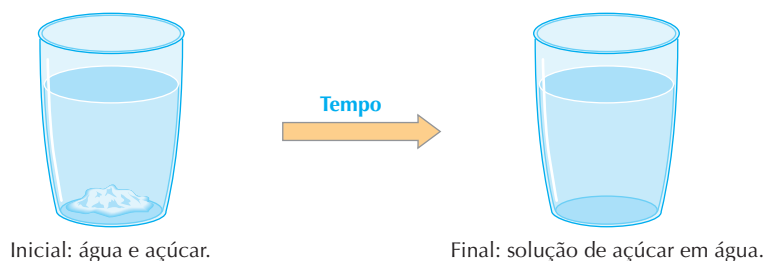
6 OSMOMETRIA

Colocando glóbulos vermelhos do sangue em água pura, notamos, utilizando o microscópio, que os glóbulos vão inchando e chegam mesmo a arrebentar. Por que acontece isso? Porque a água atravessa a membrana do glóbulo e penetra na célula **mais rapidamente do que os líquidos celulares conseguem sair**, o que aumenta o volume de líquido no interior do glóbulo e determina seu inchaço. Por outro lado, colocando-se os glóbulos vermelhos em água fortemente salgada, eles murcham. Por quê? Porque nesse caso os líquidos da célula saem **mais rapidamente do que a água consegue entrar**, o que esvazia parcialmente o glóbulo e determina seu enrugamento.

Outro exemplo: costumamos mergulhar os caules das flores em água, depois de colhidas, para mantê-las viçosas por mais tempo, porque a água penetra pelo caule e mantém as flores intumescidas. Por outro lado, se mergulhássemos os caules em água salgada, as flores murchariam rapidamente, pois acabariam perdendo água para a solução salgada.

Os fatos descritos ocorrem devido ao **fenômeno osmótico**, que explicaremos neste item.

6.1. Conceitos gerais



Colocando um pouco de açúcar num copo de água, verificamos que inicialmente o açúcar vai para o fundo: no entanto, com o passar do tempo, **mesmo que a água não sofra agitação**, notamos que **o açúcar se dissolve e se distribui uniformemente por toda a solução**. A esse movimento **espontâneo** do açúcar, dissolvendo-se e distribuindo-se por toda a solução, dá-se o nome de **difusão** (evidentemente, a difusão se torna “mais visível” se, em lugar do açúcar, usarmos uma substância colorida, como KMnO_4 , $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$, etc.).

Difusão é o movimento espontâneo entre partículas de substâncias diferentes, que se misturam dando origem a uma solução.

Note que a difusão é apenas um aspecto particular da **tendência geral, que existe na natureza, de igualar e uniformizar todas as coisas**:

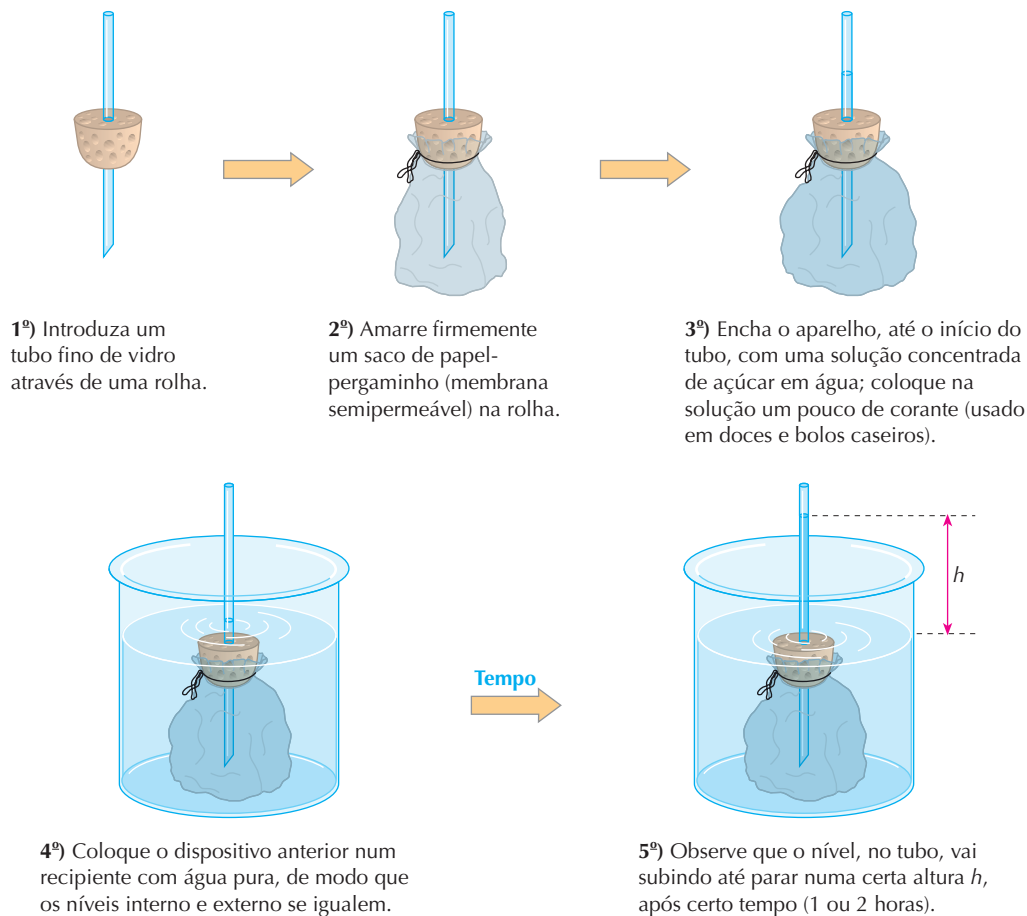
- os gases se misturam e se distribuem uniformemente num recipiente;
- nos vasos comunicantes os líquidos se movimentam até que os níveis se igualem;
- o calor passa de um corpo quente a um corpo frio até que as temperaturas se igualem;
- a eletricidade flui de um corpo para outro até que os potenciais elétricos se igualem;
- analogamente, na experiência anterior, o açúcar se difunde através da água até que sua concentração se torne igual em todos os pontos da solução.

Retomando a solução de água e açúcar, vamos supor agora a existência de uma película ou membrana que impeça a passagem do açúcar, mas não impeça a passagem da água — é o que se chama de **membrana semipermeável**, que pode ser exemplificada por tripas de animais (como as que envolvem lingüiças, salsichas), bexigas de animais, papel vegetal, papel-pergaminho, películas de acetato de celulose, etc.

Membrana semipermeável ideal é a que permite a passagem do solvente e impede a passagem do soluto.

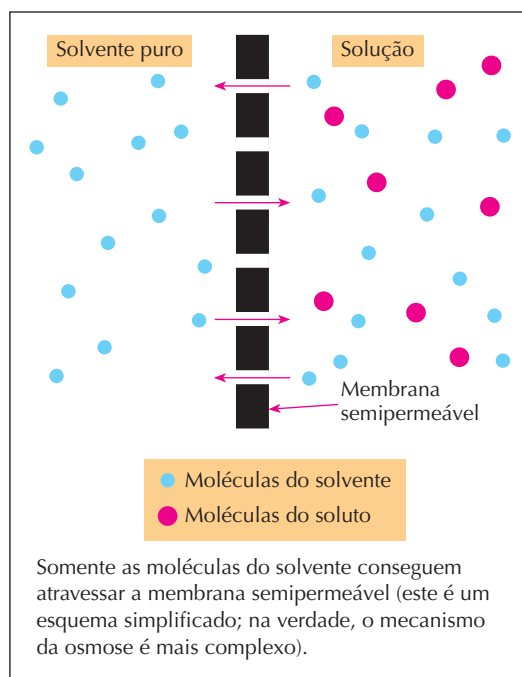
(Vale destacar que não existe uma membrana semipermeável perfeita; todas acabam deixando passar moléculas e íons menores, retendo apenas os solutos formados por partículas maiores.)

O que acontece quando uma membrana semipermeável impede a difusão do açúcar através da água? Muito simples: já que o açúcar não pode “procurar” a água, é a água que “procura” o açúcar. Uma verificação rudimentar desse fato pode ser feita do seguinte modo:



O que aconteceu nesse experimento? O papel-pergamimho (membrana semipermeável) impediu a passagem das moléculas de açúcar do “lado da solução” para o “lado do solvente puro”, **impedindo assim que o açúcar se difundisse por todo o solvente**; ocorreu, então, o movimento contrário, isto é, a água atravessou o pergaminho, entrando na solução e determinando a subida do nível no tubo de vidro. Esse movimento da água chama-se **osmose**. A pressão que impele a água chama-se **pressão osmótica**. E o aparelho anterior, embora rudimentar, é um **osmômetro** (do grego *osmos*, que significa “impulso”).

Na verdade, a água tanto pode entrar na solução — **endosmose** — como pode sair da solução — **exosmose**. No início do experimento anterior, a velocidade de endosmose é maior que a velocidade de exosmose; por isso o nível líquido, no tubo, vai subindo. Após certo tempo, o peso da coluna líquida (h) cria uma pressão hidrostática que contrabalança a pressão osmótica; nesse instante, as velocidades de endosmose e exosmose se igualam, e o nível líquido no tubo estaciona.

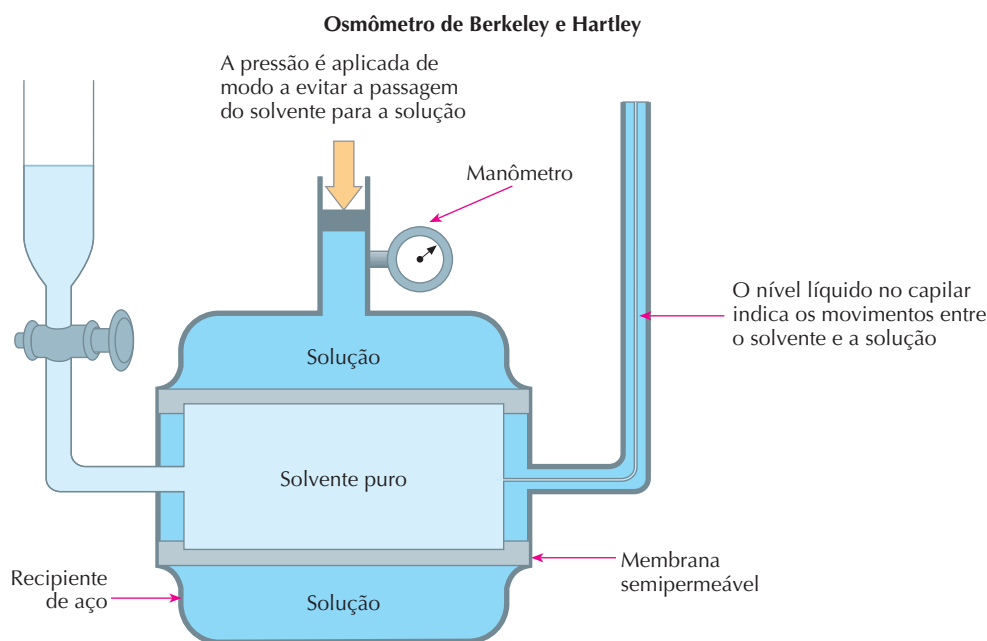




Notaremos os mesmos fenômenos se, no lugar da água pura, colocarmos uma solução aquosa de açúcar, mais diluída que a existente no interior do saco de pergaminho; continua valendo aqui a **tendência universal** que as soluções têm de procurar uniformizar as concentrações em todos os pontos do sistema.

Voltamos a insistir, porém, que os fenômenos só ocorrerão como acabamos de descrever quando a membrana for **semipermeável**. Se, pelo contrário, a membrana deixar passar soluto e solvente (membrana permeável), não notaremos nenhum fenômeno de natureza osmótica.

Observe ainda que, no experimento feito com o tubo de vidro e o saco de pergaminho, a água, ao entrar na solução, vai diluí-la. Os osmômetros modernos evitam essa diluição, aplicando uma pressão mecânica sobre a solução. É o que ocorre, por exemplo, no osmômetro de Berkeley e Hartley, esquematizado abaixo. Nesse osmômetro, a membrana semipermeável é uma placa porosa (semelhante às velas de filtro de água), impregnada de uma substância gelatinosa, que pode ser ferrocianeto cúprico, $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, ou acetato de celulose especial.



Do funcionamento dos osmômetros modernos surge a definição atual de pressão osmótica:

Pressão osmótica é a pressão exercida sobre a solução para impedir sua diluição pela passagem do solvente puro através de uma membrana semipermeável.

É interessante notar que, se a pressão mecânica sobre a solução for exagerada, o fenômeno normal se inverterá, isto é, o solvente passará da solução para o lado do solvente puro; é o que se denomina **osmose reversa**, que é empregada em processos de dessalinização da água do mar, para obtenção de água potável.

Define-se também:

Osmometria é o estudo e a medição da pressão osmótica das soluções.

6.2. Leis da osmometria

As leis da osmometria foram determinadas experimentalmente por Van't Hoff. Esse cientista comprovou que, em soluções diluídas de solutos não-iônicos, a pressão osmótica independe do soluto e obedece, fundamentalmente, a duas leis:



Primeira lei da osmometria

Em temperatura constante, a pressão osmótica é diretamente proporcional à molaridade da solução.

Matematicamente:

$$\pi = k\mathcal{M} \quad \text{ou} \quad \pi = k \frac{n_1}{V}$$

Em particular, para um número fixo (n_1) de mols do soluto, a pressão osmótica será inversamente proporcional ao volume da solução.

Segunda lei da osmometria

Em molaridade constante, a pressão osmótica é diretamente proporcional à temperatura absoluta da solução.

Matematicamente:

$$\pi = k'T$$

Note que essas leis são semelhantes às leis dos gases perfeitos: a primeira traduz a idéia da lei de Boyle-Mariotte; e a segunda, a lei de Charles Gay-Lussac. Experiências posteriores levaram a concluir que a **equação fundamental da osmometria**, para soluções moleculares e diluídas, é **idêntica à equação dos gases perfeitos**:

$$\pi V = n_1 RT \quad \text{ou} \quad \pi V = \frac{m_1}{M_1} RT$$

ou, ainda:

$$\pi = \frac{n_1}{V} RT \quad \text{ou} \quad \pi = \mathcal{M} RT$$

Nessas expressões: $\left\{ \begin{array}{l} \pi = \text{pressão osmótica da solução (atm);} \\ V = \text{é o volume da solução (L);} \\ T = \text{temperatura absoluta da solução (K);} \\ n_1 = \text{quantidade em mols do soluto;} \\ R = \text{constante universal dos gases perfeitos} = 0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{L}}{\text{mol} \cdot \text{K}}. \end{array} \right.$

Portanto, podemos dizer que: “a pressão osmótica de uma solução é igual à pressão que o **soluto** exerceria se fosse gasoso e se estivesse ocupando o volume todo da solução, na mesma temperatura da solução”.

Desse modo, a pressão osmótica pode atingir valores bastante elevados. Por exemplo, 1 mol de um soluto não-iônico, presente em 1 L de solução, exerce a 0 °C uma pressão osmótica igual a 22,4 atm!

Jacobus Henricus Van't Hoff

Físico-químico holandês, nasceu em 1852 e faleceu em 1911. Foi professor nas universidades de Amsterdã e de Berlim e muito contribuiu para o desenvolvimento da Físico-Química, com seus trabalhos na Osmometria, na Termodinâmica e na Cinética Química. Desenvolveu também a teoria do carbono tetraédrico, de grande importância na explicação da estrutura dos compostos orgânicos. Por seus trabalhos, Van't Hoff foi agraciado, em 1901, com o primeiro Prêmio Nobel atribuído à Química.



GARCIA-PELAYO / CID

6.3. Classificação das soluções

Tendo duas soluções, à **mesma temperatura**, com pressões osmóticas π_A e π_B , dizemos que:

- a solução *A* é **hipertônica** em relação à *B*, quando $\pi_A > \pi_B$;
- a solução *A* é **isotônica** em relação à *B*, quando $\pi_A = \pi_B$;
- a solução *A* é **hipotônica** em relação à *B*, quando $\pi_A < \pi_B$.

Duas soluções isotônicas são também denominadas **soluções isomóticas** ou **soluções de igual tonicidade**.

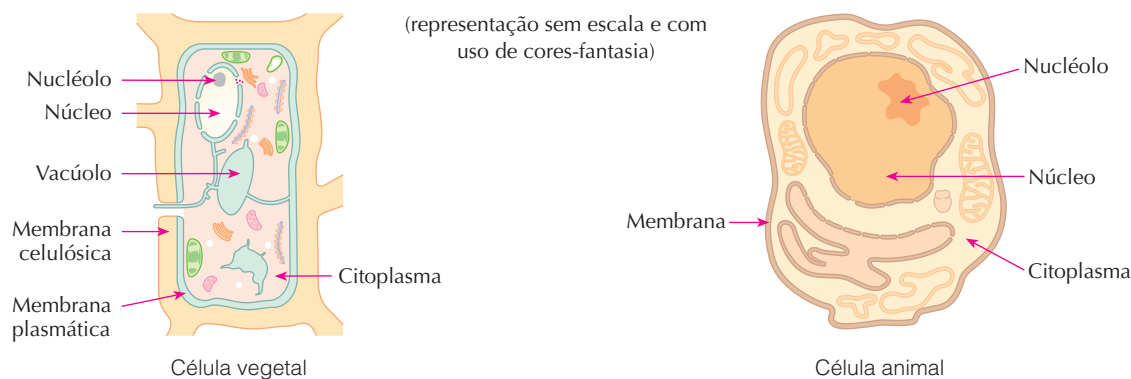
6.4. Determinação de massas moleculares

A pressão osmótica é um efeito coligativo muito mais pronunciado do que os efeitos tonométrico, ebuliométrico e criométrico. Sendo assim, a pressão osmótica pode ser determinada com precisão, constituindo um excelente método para determinação de massas moleculares dos solutos.

Também é interessante acrescentar que, em uma solução coloidal, os efeitos tonométrico, ebuliométrico e criométrico são imperceptíveis; a pressão osmótica, contudo, pode ser medida e constitui um dos métodos de determinação da **massa média** das partículas coloidais (também chamada de **massa micelar média**).

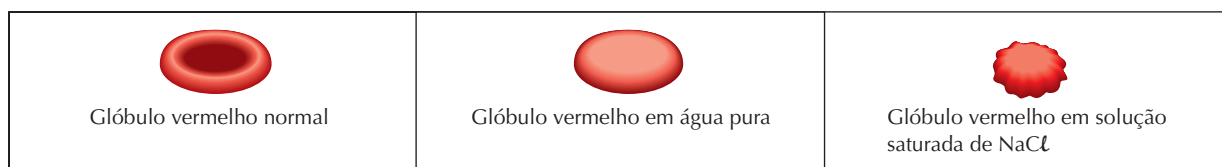
6.5. A pressão osmótica e os seres vivos

Todas as células vivas, vegetais e animais, são envolvidas por membranas de caráter semipermeável. Essa semipermeabilidade, porém, tem caráter seletivo, isto é, a membrana da célula “reconhece” e deixa entrar as moléculas dos alimentos, deixa sair as moléculas finais do metabolismo, mas não deixa sair as moléculas constituintes da própria célula.



A água, que é um constituinte fundamental dos seres vivos, entra e sai das células, atravessando a membrana celular, trazendo e levando inúmeras substâncias. Da diferença entre a concentração da solução aquosa, dentro e fora da célula, resultam fenômenos biológicos de grande importância, como os que descreveremos agora.

- a) O sangue humano tem várias substâncias dissolvidas, que lhe conferem uma pressão osmótica da ordem de 7,8 atm (não confunda com a **pressão arterial**, que é a pressão mecânica do sangue medida nos consultórios médicos). Sendo assim, os glóbulos vermelhos do sangue, por exemplo, estão calibrados para viver nessa pressão osmótica de 7,8 atm. Se um glóbulo vermelho for colocado em água pura, a água começará a penetrar através da membrana, e o glóbulo vermelho irá “inchando” até “explodir”. Se, pelo contrário, colocarmos um glóbulo vermelho numa solução aquosa com bastante sal, ele irá “murchar”, devido à saída de água de seu interior.



Por esse motivo, o **soro fisiológico** injetado nas veias dos pacientes **deve ser isotônico em relação ao sangue**, isto é, deve ter sais dissolvidos em quantidade (equivalente a 0,9% de NaCl) tal que a pressão osmótica do soro seja também 7,8 atm, igual à do sangue.



b) Outro fenômeno biológico decorrente da pressão de origem osmótica surge na desidratação infantil, em que a criança perde muita água, podendo morrer em algumas horas; também nesse caso se administra o soro fisiológico para reequilibrar a pressão osmótica do organismo. Numa emergência, pode-se preparar um soro caseiro, dissolvendo-se, em 1 litro de água fervida, 1 colher de sal e 2 colheres de açúcar.

c) Interessante também é o que ocorre com os peixes. Como acontece em todos os seres vivos, o organismo dos peixes é formado por uma alta porcentagem de água, na qual estão dissolvidas muitas substâncias. No organismo do peixe de água doce, a concentração dessas substâncias é maior do que na água externa; pelo contrário, no organismo do peixe de água salgada, a concentração de suas substâncias internas é menor do que na água externa; desse modo, qualquer peixe deve ter um metabolismo e um sistema de adaptação para compensar o desequilíbrio entre a pressão osmótica interna de seu organismo e a pressão osmótica externa da água circundante; é por isso que, normalmente, um peixe de água doce não pode viver em água salgada e vice-versa.



d) A pressão osmótica é também muito importante para os vegetais:

- as flores recém-cortadas se mantêm viçosas quando seus caules são mergulhados em água; isso acontece porque a água penetra pelo caule e chega até as pétalas das flores, mantendo-as inturgescidas;



- analogamente, as frutas secas, como a ameixa-preta, incham quando colocadas em água;
- pelo contrário, as verduras cruas murcham mais rapidamente após serem temperadas com sal, porque este retira água das células das verduras, por efeito osmótico;
- a pressão osmótica é também a principal responsável pela subida da seiva, desde a terra até a parte mais alta das árvores; e não se esqueça de que existem árvores com 50 m de altura e até mais.



e) A pressão osmótica contribui também para a conservação dos alimentos. A **carne salgada** e as **frutas cozidas em calda muito doce** não se estragam com facilidade. Nesse caso, o excesso de sal ou de açúcar faz as células dos microrganismos que poderiam deteriorar esses alimentos perderem água por osmose, num processo que acaba por matá-los.



6.6. Conclusões

Neste capítulo, estudamos quatro fenômenos, denominados **efeitos coligativos** ou **propriedades coligativas**, a saber:

Propriedade coligativa	Estudada pela
Diminuição ou abaixamento da pressão máxima de vapor do solvente	Tonoscopia ou tonometria
Aumento ou elevação da temperatura de ebulição do solvente	Ebulioscopia ou ebuliometria
Diminuição ou abaixamento da temperatura de congelação do solvente	Crioscopia ou criometria
Pressão osmótica	Osmoscopia ou osmometria

Das leis de Raoult e de Van't Hoff, decorre também que a intensidade desses fenômenos **depende apenas do número de partículas** existente na solução, **não dependendo da natureza dessas partículas**. Assim, por exemplo, se x moléculas de açúcar, dissolvidas em 1 L de água, provocam o aumento da temperatura de ebulição da água de 100 °C para 101 °C, iremos verificar que outras x moléculas de qualquer substância, não ionizada, irão provocar exatamente o mesmo efeito.

Desse fato, decorre a definição:

Propriedades coligativas das soluções são propriedades que dependem apenas do número de partículas dispersas na solução, independentemente da natureza dessas partículas.

ATIVIDADES PRÁTICAS

ATENÇÃO: Nunca cheire nem experimente substância alguma utilizada nestas atividades.

1ª

Materiais

- 1 cenoura ou um pepino
- 1 frasco de vidro transparente
- sal
- água

Procedimento

- Coloque uma cenoura ou um pepino em água com bastante sal e deixe em repouso por dois dias.
- Observe o que ocorreu e faça anotações no caderno.

Pergunta

- 1) O que ocorreu? Explique.

2ª

Materiais

- 1 saquinho de papel vegetal ou 1 pedaço de “pele” de lingüiça (que deve ser de tripa de animal e não de plástico)
- suco de beterraba com bastante açúcar
- 1 recipiente com água

Procedimento

- No saquinho de papel vegetal ou na “pele” de lingüiça, coloque um pouco de suco de beterraba.
- Amarre bem a boca desse saquinho, deixando um espaço vazio em seu interior, e coloque-o em um recipiente com água.
- Deixe-o em repouso por dois dias.
- Observe o que aconteceu e faça anotações no caderno.

Pergunta

- 1) O que ocorreu? Explique.

REVISÃO

Responda em seu caderno

- O que é difusão?
- O que é membrana semipermeável ideal?
- O que é pressão osmótica?
- Qual a relação da pressão osmótica com a molaridade e a temperatura absoluta da solução?
- Quando uma solução pode ser chamada de hipertônica, isotônica e hipotônica?
- O que são propriedades coligativas das soluções?



EXERCÍCIOS

Registre as respostas em seu caderno

Observação: Nos exercícios e testes que virão a seguir, considere sempre conhecido o valor da constante universal dos gases perfeitos:

$$R = 0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{L}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \quad \text{ou} \quad R = 62,3 \frac{\text{mmHg} \cdot \text{L}}{\text{K} \cdot \text{mol}}$$

- 37 (Vunesp) Uma das formas de conseguir cicatrizar feridas, segundo a crença popular, é a colocação de açúcar ou pó de café sobre elas. O que estuda a propriedade coligativa que melhor explica a retirada de líquido, pelo procedimento descrito, favorecendo a cicatrização?
- a) osmometria. c) endoscopia. e) ebuliometria.
b) crioscopia. d) tonoscopia.
- 38 (UFMT) A água-de-coco apresenta características isotônicas em relação ao sangue humano, não sendo necessário acrescentar nenhum eletrólito. Outro aspecto importante está relacionado com o envasamento da água, permitindo conservá-la em embalagens Tetra Pak, ou Longa Vida, como também em recipientes que mantêm a água a baixas temperaturas.

(Texto adaptado:

<http://www.fotunecity.com/meltingpot/ethiopia/614/index.html>)

Em relação à água-de-coco, julgue as proposições.

- ⓪ A água-de-coco é uma solução heterogênea que apresenta duas fases, uma sólida e outra líquida.
- ① Se a água-de-coco fosse uma solução hipotônica e a ela não fosse acrescentado nenhum eletrólito, ela poderia romper as hemácias do sangue.
- ② O fato de a água-de-coco e o sangue serem misturas isotônicas permite concluir que, quando em contato uma com a outra, a célula animal tende a se contrair, enrugando-se de modo a perder o formato original.
- ③ Pode-se definir pressão osmótica como a pressão externa que se deve exercer numa solução para impedir que, quando em contato com o solvente, ela se dilua, devido à passagem do mesmo, através de uma membrana semipermeável.
- 39 (U. São Francisco-SP) Sabe-se que por osmose o solvente de uma solução mais diluída atravessa uma membrana semipermeável na direção da solução mais concentrada.

Sabe-se, também, que um peixe de água doce é hipertônico em relação à água do rio e hipotônico em relação à água do mar. Se um peixe de água doce for colocado na água do mar, o que acontece com ele?

- a) Morre porque entra água do mar no seu corpo.
b) Morre porque sai água do seu corpo.
c) Morre porque entra sal no seu corpo.
d) Morre porque sai sal do seu corpo.
e) Sobrevive normalmente.

Exercício resolvido

- 40 Calcule a pressão osmótica, a 27 °C, de uma solução aquosa que contém 6 g de glicose ($M = 180 \text{ g/mol}$) em 820 mL de solução.

Resolução

$$\pi V = \frac{m_1}{M_1} RT$$

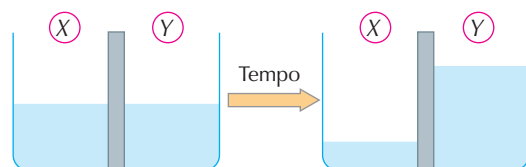
$$\pi \cdot 0,820 = \frac{6}{180} \cdot 0,082 \cdot 300 \Rightarrow \pi = 1 \text{ atm}$$

- 41 (FEI-SP) Adotando, para a constante universal dos gases ideais, o valor $0,082 \text{ L} \cdot \text{atm/mol} \cdot \text{K}$, qual a pressão osmótica de uma solução que contém 6,0 g de uréia (massa molecular = 60 u) em 2 litros de água, à temperatura de 20 °C?
- a) 6,60 atm c) 1,20 atm e) 72,00 atm
b) 1,0 atm d) 2,40 atm
- 42 Uma solução contendo 9 g de glicose ($M = 180 \text{ g/mol}$) em 200 mL de solução é isotônica de uma solução aquosa de uréia ($M = 60 \text{ g/mol}$). Qual a concentração da solução de uréia?
- 43 (EEM-SP) Com 22,8 g de As_2S_3 prepara-se 1 L de solução coloidal dessa substância. O sistema obtido apresenta pressão osmótica igual a 7,6 mmHg a 27 °C (dados: $S = 32$; $\text{As} = 75$). Qual o número de moléculas de As_2S_3 que constituem a micela do colóide obtido?

EXERCÍCIOS COMPLEMENTARES

Registre as respostas em seu caderno

- 44 (PUC-PR) Volumes iguais de duas soluções, sendo uma de glicose (solução X) e outra de sacarose (solução Y), são postos em contato através de uma membrana semipermeável (permeável à água e não permeável à glicose e à sacarose).



Com o passar do tempo, houve alteração no nível de líquido dos compartimentos conforme mostrado nos esquemas acima. Com base nessas informações identifique a alternativa correta.

- a) a solução Y é hipotônica em relação à X.

- b) a solução Y é mais diluída que a X.
c) a solução Y tem maior pressão osmótica que a X.
d) a solução X é hipertônica em relação à Y.
e) a solução X tem maior pressão osmótica que a Y.

- 45 (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. Explique, utilizando equações químicas balanceadas e propriedades de soluções, conforme for necessário, por que:

- a) a casca do ovo se dissolve no vinagre.
b) o ovo sem casca incha quando mergulhado em água e murcha quando mergulhado em salmoura.

- 46 (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

Quais 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
- 47 Uma solução aquosa, de soluto não-iônico, tem pressão osmótica igual a 16,4 atm, a 47 °C. Pergunta-se:

- b) Qual é a sua concentração, sabendo-se que a massa molecular do soluto é igual a 200?

- 48 (FMU/Fiam-Faam/Fisp-SP) Uma injeção endovenosa deve ser isotônica em relação ao sangue para não lesar os glóbulos vermelhos. Se o sangue possui pressão osmótica igual a 7,65 atm a 37 °C, que massa de glicose (C₆H₁₂O₆) deve ser utilizada para preparar 10 mL de uma injeção endovenosa?

- a) 0,45 g
 b) 0,54 g
 c) 2,7 g
 d) 4,54 g
 e) 5,4 g

- 49 (Vunesp) Isolou-se uma proteína de uma amostra de soro sanguíneo. Uma dispersão coloidal de 685 mg da referida proteína, em água suficiente para formar 10,0 mL de solução, tem uma pressão osmótica de 0,28 atm a 7 °C ($R = 0,082 \text{ L} \cdot \text{atm} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$). Considerando a proteína como sendo um composto covalente típico, qual é sua massa molecular?

- a) $5,6 \cdot 10^3 \text{ g/mol}$
 b) 685 g/mol
 c) $6 \cdot 10^{23} \text{ g/mol}$
 d) $12 \cdot 10^{-3} \text{ g/mol}$
 e) $12 \cdot 10^3 \text{ g/mol}$

7 AS PROPRIEDADES COLIGATIVAS NAS SOLUÇÕES IÔNICAS

Ainda no século XIX, Raoult e Van't Hoff já haviam percebido que, em concentrações idênticas, as soluções eletrolíticas apresentavam efeitos coligativos maiores do que os das soluções não-eletrolíticas. Por que acontece isso? A resposta veio com a teoria da dissociação iônica de Arrhenius: "em soluções eletrolíticas, as moléculas do soluto se dividem em íons". Ora, uma vez que as propriedades coligativas dependem do número de partículas dissolvidas, é evidente que um aumento do número de partículas acarreta um aumento nos efeitos coligativos. Por exemplo, colocando-se 100 moléculas de açúcar na água, resultarão exatamente 100 partículas dissolvidas; no entanto, colocando-se 100 "moléculas" de NaCl na água, ocorrerá a dissociação $\text{NaCl} \longrightarrow \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$; e, uma vez que cada "molécula" de NaCl se divide em dois íons (Na⁺ e Cl⁻), teremos, no final, 200 partículas em solução. Com isso, é evidente que o efeito coligativo será duas vezes maior do que o verificado na solução de açúcar — admitindo-se ambas dissolvidas em um mesmo volume de água. É por esse motivo que se verifica, experimentalmente, que uma solução aquosa 0,1 molal de NaCl se congela a -0,372 °C, enquanto uma solução aquosa 0,1 molal de açúcar se congela a apenas -0,186 °C.

Por essa razão, Van't Hoff propôs a criação de um fator de correção para as fórmulas das propriedades coligativas, que passou a ser chamado de **fator *i* de Van't Hoff**. Sendo assim, as fórmulas vistas anteriormente para os efeitos tonométrico $\left(\frac{\Delta p}{p_0}\right)$, ebuliométrico ($\Delta\theta_e$) e criométrico ($\Delta\theta_c$) passam a ser escritas:

$$\text{(Efeito coligativo)} = K \cdot W \cdot i$$

Para o efeito osmótico, temos:

$$\pi V = n_1 RTi \quad \text{ou} \quad \pi = \mathcal{M} RTi$$

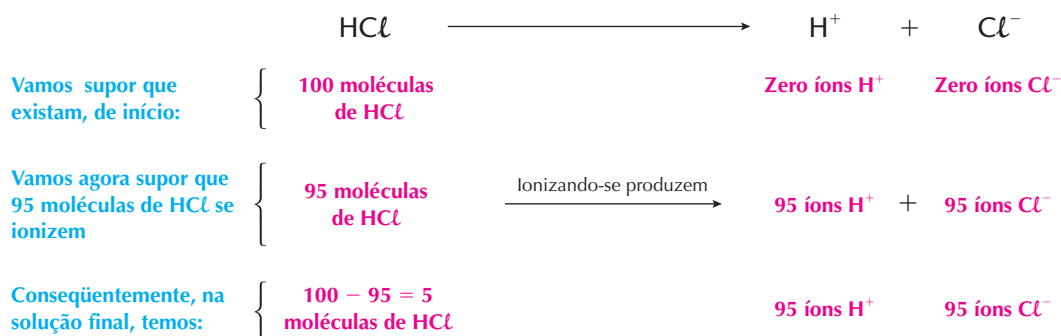
Na verdade, o fator i de Van't Hoff apenas traduz o aumento do número de partículas causado pela dissociação, isto é:

$$i = \frac{\text{Número de partículas finais}}{\text{Número de partículas iniciais}}$$

No exemplo inicial do NaCl, temos:

$$i = \frac{2 \text{ partículas finais (Na}^+ \text{ e Cl}^-)}{1 \text{ "partícula" inicial (NaCl)}} \Rightarrow \boxed{i = 2}$$

E se a ionização não for total? Seja, por exemplo, o caso do HCl com os valores numéricos exemplificados abaixo:

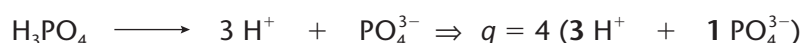
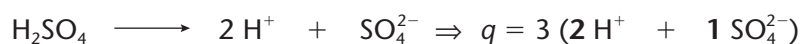
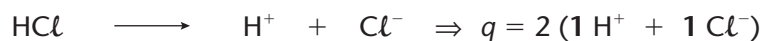


Portanto, na solução final: $5 \text{ HCl} + 95 \text{ H}^+ + 95 \text{ Cl}^- = 195$ partículas ao todo. Isso significa que cada **100 moléculas iniciais de HCl** dão origem a **195 partículas finais**. Ora, se o número de partículas aumenta na proporção de $\frac{195}{100} = 1,95$, os efeitos coligativos são também 1,95 vez maior do que seria se não tivesse ocorrido a ionização do HCl.

Matematicamente, pode-se concluir que a fórmula genérica para o fator i de Van't Hoff é:

$$i = 1 + \alpha \cdot (q - 1)$$

Nessa expressão, α é o grau de ionização do soluto e q é o número de íons produzidos pela ionização de **uma** molécula do soluto. Vejamos o valor de q em alguns exemplos:



Variação do fator de Van't Hoff

Pela fórmula $i = 1 + \alpha \cdot (q - 1)$, concluímos que:

- quando $\alpha = 0$ (solução molecular) $\Rightarrow \boxed{i = 1}$
 - quando $\alpha = 1$ (solução totalmente ionizada) $\Rightarrow \boxed{i = q}$
- } Portanto: $\boxed{1 \leq i \leq q}$

Considere também que, sempre que uma solução vai sendo diluída, o valor de α tende a 100% e, em conseqüência, o valor de i tende a se igualar ao valor de q .

Veja que, no exemplo do HCl, $i = 1,95$. De fato, para o HCl o fator i só poderá situar-se no intervalo $1 \leq i \leq 2$, pois cada molécula de HCl ao se dissociar só produz 2 íons (H^+ e Cl^-).

OBSERVAÇÕES

1ª Sabemos que **todo sal é iônico por natureza**, de modo que o grau de dissociação **real** de um sal é sempre 100%. Sendo assim, num sal sempre deveríamos ter $i = q$. Por exemplo, no NaCl ($i = 2$), no CaCl_2 ($i = 3$), no FeCl_3 ($i = 4$), no $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ($i = 5$), etc. Em outras palavras, numa solução salina, um efeito coligativo deveria sempre ser o dobro, o triplo, o quádruplo, o quádruplo, etc. do efeito verificado numa solução molecular de igual molalidade (ou molaridade, na osmometria). Entretanto, isso não acontece; na realidade o efeito coligativo é sempre **um pouco menor** que o dobro, o triplo, etc. Esse fato nos leva a crer que o sal não estava totalmente dissociado ($\alpha < 100\%$), o que é um absurdo.

Então, o que de fato acontece?

Os íons positivos e negativos se atraem eletricamente, ficando mais ou menos “presos” uns aos outros, e dando a impressão de que não tenha ocorrido dissociação total. Por esse motivo, quando achamos $\alpha < 100\%$ para um sal, costumamos chamá-lo de **grau de dissociação aparente**. Entretanto, se a solução for sendo gradativamente diluída, os cátions e ânions se afastam uns dos outros, a atração recíproca diminui e o grau de dissociação tende para seu valor real, isto é, 100%.

2ª Além da dissociação iônica, qualquer outro fenômeno que venha a alterar o número de partículas dispersas na solução irá afetar, sem dúvida, as propriedades coligativas. Um exemplo importante é o fenômeno chamado de **associação molecular**, que ocorre quando as moléculas se agrupam de duas em duas, de três em três, etc. Nesse caso, o número final de partículas diminui, o mesmo acontecendo com os efeitos coligativos. Temos, em suma, um fenômeno que produz um **efeito oposto ao da dissociação iônica**.

Por exemplo, o ácido benzóico ($\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$), quando dissolvido em benzeno, tem suas moléculas agrupadas de duas a duas ($\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$)₂. Se essa associação for completa (100%), o número de partículas dispersas se reduzirá à metade, o mesmo acontecendo com os efeitos coligativos.

REVISÃO

Responda em seu caderno

- O que indica o fator de Van't Hoff nas soluções iônicas?
- Qual é a fórmula genérica utilizada para calcular o fator de Van't Hoff?
- Qual é a variação do fator de Van't Hoff?

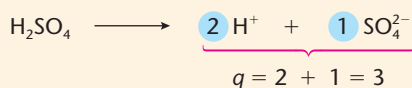
**EXERCÍCIOS**

Registre as respostas em seu caderno

Exercício resolvido

50 Em uma solução aquosa, o grau de ionização do ácido sulfúrico é 85%. Calcule o fator de Van't Hoff.

Resolução



$$i = 1 + \alpha \cdot (q - 1)$$

$$i = 1 + 0,85 \cdot (3 - 1) \Rightarrow \boxed{i = 2,70}$$

51 Em uma solução aquosa, o grau de dissociação aparente do sulfato de alumínio é 90%. Calcule o fator de Van't Hoff.

Exercício resolvido

52 (FEI-SP) Calcule a pressão de vapor a 30 °C de uma solução de cloreto de sódio, contendo 10,0 g de NaCl e 250,0 g de água. Admita o cloreto de sódio completamente dissociado (pressão máxima de vapor de água a 30 °C = 31,8 mmHg).

Resolução

- Cálculo do fator de Van't Hoff do NaCl

$$i = 1 + \alpha \cdot (q - 1)$$

$$i = 1 + 1(2 - 1)$$

$$\boxed{i = 2}$$

- Cálculo da pressão de vapor da solução
Pela fórmula da tonometria, temos:

$$\frac{p_0 - p}{p_0} = K_t \cdot \frac{1.000 \cdot m_1}{m_2 \cdot M_1} \cdot i$$

$$\text{em que: } K_t = \frac{M_2}{1.000}$$

Sendo: $M_1 = \text{mol do soluto (NaCl)} = 58,5 \text{ g}$

$M_2 = \text{mol do solvente (H}_2\text{O)} = 18,0 \text{ g}$

Portanto:

$$\frac{31,8 - p}{31,8} = \frac{18}{1.000} \cdot \frac{1.000 \cdot 10}{250 \cdot 58,5} \cdot 2$$

$$\boxed{p \approx 31,02 \text{ mmHg}}$$

- 53 Em uma solução aquosa de concentração igual a 9,8 g/L, o ácido sulfúrico está 75% ionizado. Qual é o valor aproximado do abaixamento relativo da pressão máxima de vapor dessa solução? (H = 1; S = 32; O = 16).

Observação: Admita a densidade da solução como sendo praticamente igual a 1 g/mL.

- 54 (UCSal-BA) À mesma temperatura, qual a água que tem menor pressão de vapor d'água?
- A água do mar.
 - A água de torneira.
 - A água de rio.
 - A água mineral.
 - A água de piscina.

Exercício resolvido

- 55 (Mackenzie-SP) Qual o grau de ionização de uma solução aquosa de NaCl cuja concentração é de 80 g/1.000 g e que ferve a 101,35 °C? (Constante ebuliométrica molal da água = 0,52 °C; massas atômicas: Na = 23; Cl = 35,5)

Resolução

- Cálculo do fator de Van't Hoff

$$\Delta\theta_e = \theta_e - \theta_0 = K_e \cdot \frac{1.000 \cdot m_1}{m_2 \cdot M_1} \cdot i$$

$$101,35 - 100 = 0,52 \cdot \frac{1.000 \cdot 80}{1.000 \cdot 58,5} \cdot i$$

$$i = 1,898$$

- Cálculo do grau de ionização pedido

$$i = 1 + \alpha \cdot (q - 1)$$

$$1,898 = 1 + \alpha \cdot (2 - 1)$$

$$\alpha = 0,898 \text{ ou } 89,8\%$$

- 56 (PUC-PR) Uma solução de 16 g de brometo de cálcio (CaBr₂) em 800 g de água eleva de 0,13 °C o ponto de ebulição dessa solução (K_e = 0,52; massas atômicas: Ca = 40; Br = 80). Qual o grau de dissociação do brometo de cálcio?

- 30%
- 45%
- 60%
- 68%
- 75%

- 57 (Unifor-CE) Sob a mesma pressão, uma solução aquosa de sal de cozinha (NaCl) ferve à mesma temperatura que uma solução aquosa, de mesma concentração em mol/L, de quê?

- De glicose (C₆H₁₂O₆).
- De sacarose (C₁₂H₂₂O₁₁).
- De sulfato de sódio (Na₂SO₄).
- De sulfato de magnésio (MgSO₄).
- De cloreto de magnésio (MgCl₂).

Exercício resolvido

- 58 Qual será o abaixamento máximo da temperatura de congelção de uma solução aquosa 0,03 molal de sulfato de cromo, Cr₂(SO₄)₃? (Constante criométrica molal da água = 1,86 °C)

Resolução

Numa solução iônica de concentração fixa, qualquer efeito coligativo atingirá seu valor máximo quando o fator de Van't Hoff também atingir seu máximo. Neste problema:

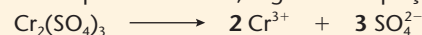
$$\Delta\theta_c(\text{máx.}) = K_c \cdot W \cdot i_{\text{máx.}}$$

Já vimos na página 86 que $1 \leq i \leq q$ e que i atingirá o valor máximo (q) quando a dissociação do soluto for total ($\alpha = 1$). Conseqüentemente, neste problema teremos:

$$i = 1 + \alpha \cdot (q - 1)$$

$$i = 1 + 1 \cdot (5 - 1) \Rightarrow i_{\text{máx.}} = 5$$

Na verdade esse cálculo nem precisaria ser feito se lembrássemos de que todas as "moléculas" Cr₂(SO₄)₃ se dissociaram. Assim sendo, teremos um total de 5 partículas por "molécula", segundo a equação:



Portanto:

$$\Delta\theta_c(\text{máx.}) = 1,86 \cdot 0,03 \cdot 5 \Rightarrow \Delta\theta_c(\text{máx.}) = 0,279 \text{ °C}$$

- 59 (Vunesp) Qual é a solução aquosa que apresenta menor ponto de congelção?

- CaBr₂ de concentração 0,10 mol/L.
- KBr de concentração 0,20 mol/L.
- Na₂SO₄ de concentração 0,10 mol/L.
- glicose (C₆H₁₂O₆) de concentração 0,50 mol/L.
- HNO₃ de concentração 0,30 mol/L.

- 60 Uma solução de glicose (não-iônica) se congela a -0,56 °C. Qual é a temperatura de congelção de uma solução, de mesma molalidade, de cloreto de cálcio, suposto totalmente dissociado?

Exercício resolvido

- 61 Qual o abaixamento da temperatura de congelção de uma solução que contém 2,44 g de ácido benzóico (M = 122 g/mol) em 500 g de benzeno, sabendo-se que nessa solução as moléculas do soluto estão totalmente associadas de duas em duas (C₆H₅COOH)₂? (Constante criométrica molal do benzeno = 5,12 °C)

Resolução

Já que as moléculas do soluto estão totalmente associadas de duas em duas, vamos considerar a massa molecular do soluto como sendo o dobro do normal:

$$\Delta\theta_c = K_c \cdot \frac{1.000 \cdot m_1}{m_2 \cdot M_1}$$

$$\Delta\theta_c = 5,12 \cdot \frac{1.000 \cdot 2,44}{500 \cdot (122 \cdot 2)}$$

$$\Delta\theta_c = 0,1024 \text{ °C}$$

Note que o mesmo resultado seria obtido, efetuando o cálculo com a massa molecular normal (M = 122 g/mol) e dividindo o efeito final por 2, já que o número de partículas do soluto se reduz à metade, por efeito da associação.

- 62 Qual é a pressão osmótica máxima de uma solução aquosa de hidróxido de sódio, de concentração igual a 80 g/L, a 27 °C?

Exercício resolvido

- 63 (Faap-SP) Verifique se existe isotonia entre uma solução aquosa de NaCl 0,1 M, à temperatura de 27 °C, e uma solução aquosa de sacarose 0,2 M, à mesma temperatura.

Resolução

Uma das maneiras de relacionar os efeitos coligativos de duas soluções é comparar suas equações matemáticas (por exemplo, dividindo uma equação pela outra). Neste problema:

$$\left. \begin{array}{l} \bullet \text{ para a solução de NaCl:} \\ \pi_1 = m_1 RT_1 i_1 \\ \bullet \text{ para a solução de sacarose:} \\ \pi_2 = m_2 RT_2 i_2 \end{array} \right\} \frac{\pi_1}{\pi_2} = \frac{m_1 RT_1 i_1}{m_2 RT_2 i_2}$$

Nesse caso cancelamos T_1 contra T_2 , pois as duas soluções estão à mesma temperatura. Quanto aos fatores de Van't Hoff: na primeira solução, como não foi dado o valor de α , podemos supor o NaCl totalmente dissociado e que, portanto, $i_1 = q_1 = 2$; a segunda solução é molecular e, portanto, $i_2 = 1$ (nem teria sido necessário colocar i_2 na segunda fórmula). Conseqüentemente:

$$\frac{\pi_1}{\pi_2} = \frac{0,1 \cdot 2}{0,2 \cdot 1} = 1 \Rightarrow \boxed{\pi_1 = \pi_2}$$

Isso prova que as soluções são isotônicas.

- 64 Uma solução aquosa 0,28 molar de glicose é isotônica a uma solução aquosa 0,10 molar de um cloreto de me-

tal alcalino-terroso, na mesma temperatura. Calcular o grau de dissociação aparente do sal.

- 65 (Vunesp) Considerando-se 100 mL de cada solução e dissociação completa das substâncias iônicas, qual solução aquosa apresenta maior pressão osmótica?
- 0,010 mol/L de uma proteína não-dissociada.
 - 0,500 mol/L de frutose.
 - 0,050 mol/L de cloreto de potássio.
 - 0,025 mol/L de nitrato férrico.
 - 0,100 mol/L de cloreto de cálcio.

- 66 (Vunesp) Injeções endovenosas de glicose são aplicadas em pessoas que estão alcoolizadas. A solução de glicose, que é injetada nas veias desses pacientes, deve ser isotônica em relação ao sangue, para não lesar os glóbulos vermelhos.

Considerando que o sangue humano possui uma pressão osmótica (π) da ordem de 7,8 atmosferas:

- qual deve ser o valor da pressão osmótica da injeção endovenosa a ser aplicada no paciente alcoolizado?
- demonstre através de cálculos que o soro fisiológico, utilizado nas injeções endovenosas, é solução com concentração $m = 0,16$ mol/L em cloreto de sódio (NaCl).

Considere: $R = 0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{L}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$; $T = 298 \text{ K}$ e $\pi = mRTi$

EXERCÍCIOS COMPLEMENTARES

Registre as respostas em seu caderno

- 67 (EEM-SP) A temperatura de ebulição do solvente de uma solução de cloreto de sódio, sob pressão constante, tende a aumentar ou diminuir com o decorrer da ebulição. Justifique.
- 68 (Mackenzie-SP) Dentre as soluções abaixo, identifique a que entra em ebulição em temperatura mais elevada.
- 0,2 mol/L de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$
 - 0,1 mol/L de NaCl (cloreto de sódio)
 - 0,1 mol/L de $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ (glicose)
 - 0,4 mol/L de KNO_3
 - 0,2 mol/L de MgSO_4
- 69 (PUC-Campinas-SP) Comparam-se as seguintes soluções aquosas, à mesma temperatura e todas de igual concentração em mol/L:
- glicose;
 - sacarose;
 - cloreto de sódio;
 - cloreto de cálcio.
- Das resoluções acima, quais são isotônicas (exercem igual pressão osmótica)?
- I e II.
 - I e III.
 - I e IV.
 - II e III.
 - III e IV.
- 70 (UFRGS-RS) Analise as soluções aquosas abaixo discriminadas:
- | | |
|--|-------------|
| I. $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ | 0,040 mol/L |
| II. AgNO_3 | 0,025 mol/L |
| IV. Na_2CO_3 | 0,020 mol/L |
| V. MgCl_2 | 0,010 mol/L |
- Qual das afirmações a seguir é correta, considerando que as espécies iônicas estão 100% ionizadas?

- A pressão de vapor da solução III é mais alta que a pressão de vapor da solução IV.
- O ponto de congelamento da solução IV é o mais alto de todas as soluções.
- A pressão osmótica da solução II é maior do que a pressão osmótica da solução III.
- A solução I tem ponto de ebulição mais elevado do que o ponto de ebulição da solução II.
- O ponto de ebulição da solução I é o mais baixo de todas as soluções.

- 71 (UEMG) Preparam-se duas soluções aquosas a 760 mmHg e 25 °C, denominadas A e B.

- Solução A: 1.000 mL de glicose ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$) 2,0 molar;
 - Solução B: 1.000 mL de H_2SO_4 2,0 molar e 60% ionizado. ($\text{C} = 12$; $\text{H} = 1$; $\text{O} = 16$; $\text{S} = 32$)
- Sobre essas informações, identifique a alternativa correta.
- as soluções A e B têm a mesma pressão máxima de vapor.
 - a solução ácida ferverá primeiro.
 - a solução ácida se congelará após o ponto de congelamento da solução glicosada.
 - qualquer solução em questão evapora mais solvente que a água pura, sob as mesmas condições.
 - a solução glicosada tem mais partículas dispersas que a solução ácida.

- 72 (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. (Constante ebulioscópica molal da água = 0,52 °C. Constante crioscópica molal da água = 1,86 °C.) O que essas informações permitem prever, de acordo com as propriedades coligativas, em relação ao ponto de congelamento da solução?

- 3,72 °C
- 1,86 °C
- 4,65 °C
- 5,58 °C
- 2,79 °C



73 (EEM-SP) 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?

74 (ITA-SP) Considere os valores da temperatura de congelamento de soluções 1 milimol/L das seguintes substâncias:

- I. $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$
- II. $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$
- III. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$
- IV. Na_2CrO_4
- V. $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$

Identifique a alternativa **correta** relativa à comparação dos valores dessas temperaturas.

- a) $\text{I} < \text{II} < \text{V} < \text{III} < \text{IV}$
- b) $\text{I} < \text{V} < \text{II} \approx \text{III} \approx \text{IV}$
- c) $\text{II} < \text{III} < \text{IV} < \text{I} < \text{V}$
- d) $\text{V} < \text{II} < \text{III} < \text{IV} < \text{I}$
- e) $\text{V} \approx \text{II} < \text{III} < \text{IV} < \text{I}$

75 (Unifesp) Uma solução aquosa contendo 0,9% de NaCl (chamada de soro fisiológico) ou uma solução de glicose a 5,5% são isotônicas (apresentam a mesma pressão osmótica) com o fluido do interior das células vermelhas do sangue e são usadas no tratamento de crianças desidratadas ou na administração de injeções endovenosas.

- a) Sem calcular as pressões osmóticas, mostre que as duas soluções são isotônicas a uma mesma temperatura.
- b) O laboratorista preparou por engano uma solução de NaCl, 5,5% (em vez de 0,9%). O que deve ocorrer com as células vermelhas do sangue se essa solução for usada em uma injeção endovenosa? Justifique.

Dados: As porcentagens se referem à relação massa/volume.

Massas molares em g/mol:

NaCl..... 58,5

Glicose..... 180

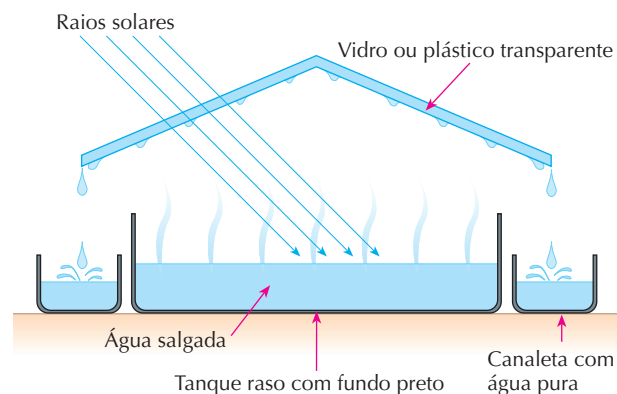
LEITURA

OSMOSE REVERSA

Há no mundo regiões que, apesar de situadas à beira-mar, têm pouca água potável; exemplos são as ilhas gregas, a ilha de Malta, a ilha de Páscoa, as ilhas Fernando de Noronha e os países desérticos do Golfo Pérsico. Nesses casos, seria interessante aproveitar a água do mar, tornando-a potável, tal como já se faz, por exemplo, em navios, plataformas marítimas, etc. Por outro lado, encontramos em nosso planeta lugares onde existe água no subsolo, mas contendo muito sal (água salobra), como em certas regiões do nordeste brasileiro.

Há vários processos de dessalinização da água, que atualmente permitem obter, em todo o mundo, cerca de 15 bilhões de litros de água potável por dia.

Um dos mais antigos é o processo de **evaporação**. Nesse caso, o modo mais simples é colocar a água salgada num tanque com fundo preto; esse tanque é coberto por um teto inclinado, feito de vidro ou de plástico transparente para deixar passar a luz solar; os vapores se condensam na parte interna do teto, e a água condensada escorre para canaletas de recolhimento. Esse processo é simples e barato, mas exige tanques que ocupam grandes áreas — e, evidentemente, só pode ser empregado onde há luz solar abundante. É possível também, embora seja muito mais cara, a evaporação da água salgada por aquecimento por queima de carvão ou de petróleo, ou até mesmo com o uso da energia nuclear.

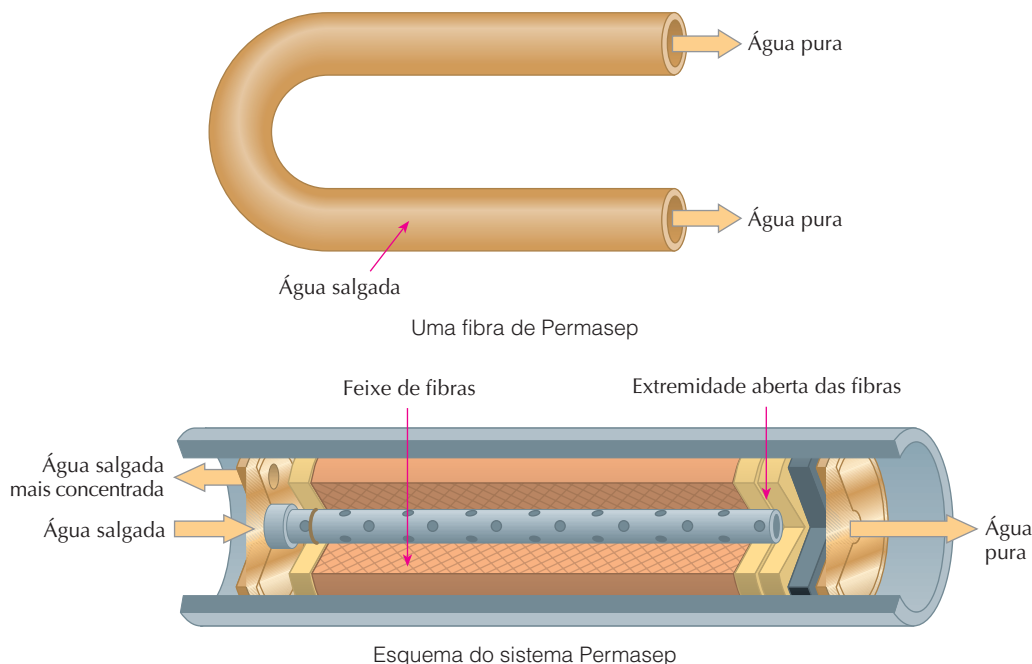


Outro processo possível de dessalinização seria o de **congelamento**. A água do mar é uma solução relativamente diluída; quando a resfriamos, produzimos “gelo puro”, isto é, sem sal, como já foi explicado no estudo da criometria (página 71). Não se usa esse processo por causa de inúmeras dificuldades técnicas. O curioso é mencionar que já houve até a idéia de arrastar *icebergs* de regiões frias para regiões que necessitam de água potável (por exemplo, do Pólo Norte para a Califórnia).

De todos os processos de dessalinização da água do mar (e também das águas salobras), um dos mais promissores é o da **osmose reversa**. Quando falamos de osmose, dissemos que o fluxo normal é a passagem de água pura para a solução, através da membrana semipermeável. Comentamos também que, no osmômetro de Berkeley e Hartley (página 79), aplica-se uma pressão mecânica sobre a solução, para impedir a entrada de água pura. Se a pressão sobre a solução for bastante aumentada, vai ocorrer a passagem da água **da solução para a água pura**, isto é, no sentido contrário ao da osmose normal; é o que se denomina **osmose reversa**. Nesse processo, a maior dificuldade é fabricar membranas eficientes e de longa duração. Indústrias químicas já desenvolveram membranas adequadas à osmose reversa.



Uma delas usa membranas, denominadas Permasep, na forma de fibras plásticas ocas do tipo “fio de cabelo” e contendo poros extremamente pequenos. Milhares dessas fibras são encapsulados dentro de um tubo de aço, bastante resistente, conforme o desenho abaixo. A água salgada circula por fora das fibras a uma pressão de 40 a 50 atm (a pressão osmótica da água do mar é 24,8 atm); devido à pressão aplicada, a água pura atravessa a parede semipermeável das fibras, chega ao miolo oco de cada fibra e sai pelas extremidades abertas das fibras. A água salgada, agora mais concentrada, sai pela outra extremidade do tubo. Não é possível purificar a água salgada em uma única operação; sendo assim, a água deve atravessar uma bateria de tubos iguais ao descrito.



A outra indústria fabrica membranas em elementos enrolados em espiral. A água salgada é pressionada contra a membrana; a água pura atravessa a membrana e sai por um tubo colocado no centro do rolo. Também aqui é necessária uma bateria de elementos para obter uma boa purificação da água, como é mostrado na foto abaixo.



Unidade de dessalinização de água por osmose reversa.

Uma das maiores instalações mundiais de obtenção de água potável, por osmose reversa, está situada em Jubail, na Arábia Saudita. Praticamente 50% da água potável desse país é retirada da água do mar.

Atualmente já são vendidos aparelhos manuais de purificação de água, por osmose reversa, para uso de esportistas, principalmente em competições marítimas; são aparelhos pesando cerca de 3,5 kg e que podem produzir 4,5 litros de água potável por hora.



Questões sobre a leitura

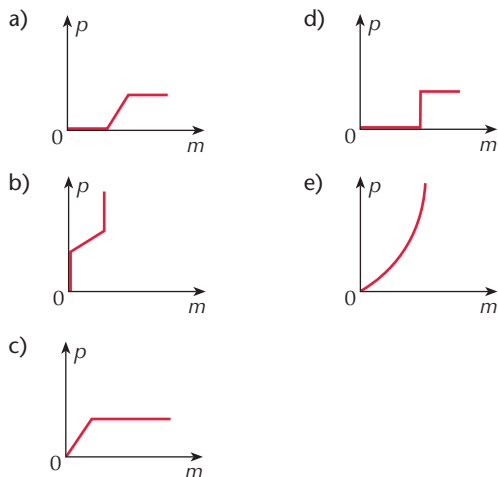
Responda em seu caderno

- 76 Por que a água do mar não serve para o consumo urbano e industrial?
- 77 Qual é o processo mais simples e barato de tratar uma água salobra tornando-a potável?
- 78 No que consiste o processo de osmose reversa, usado na purificação de águas salgadas?
- 79 (UFC-CE) A escassez mundial de água potável é uma dura realidade em alguns países ricos, que já reciclam quimicamente a água utilizada. Tal procedimento tem causado surpresas nas populações humanas, resultando dificuldades na aceitação de consumo. Contudo, a quase totalidade da água disponível no planeta Terra tem sido naturalmente reciclada, desde a formação do planeta, há bilhões de anos. Você não deve espantar-se caso o seu próximo copo de água contenha algumas moléculas que já foram ingeridas por Dom Pedro I ou mesmo por Aristóteles. Escolha a alternativa correta.
- O processo de reciclagem natural da água (chuvas) é representativo exclusivamente de um fenômeno químico.
 - A água é uma substância química de difícil purificação, pois entra em ebulição a $0\text{ }^{\circ}\text{C}$, a 1 atm de pressão.
 - A água proveniente das chuvas e de processos artificiais de purificação é sempre considerada uma mistura heterogênea de hidrogênio e oxigênio.
 - A água é considerada um líquido não volátil, pois, a $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, não experimenta o processo de evaporação.
 - A água pura é constituída, quanto à massa, de 11,11% de hidrogênio e 88,89% de oxigênio.
- 80 (Enem-MEC) Em nosso planeta a quantidade de água está estimada em $1,36 \cdot 10^6$ 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 pólos e geleiras. O uso de água do mar para obtenção de água potável ainda não é realidade em larga escala. Entre outras razões, porque isso acontece?
- Porque o custo dos processos tecnológicos de dessalinização é muito alto.
 - Porque não se sabe como separar adequadamente os sais nela dissolvidos.
 - Porque comprometeria muito a vida aquática dos oceanos.
 - Porque a água do mar possui materiais irremovíveis.
 - Porque a água salgada do mar tem temperatura de ebulição alta.

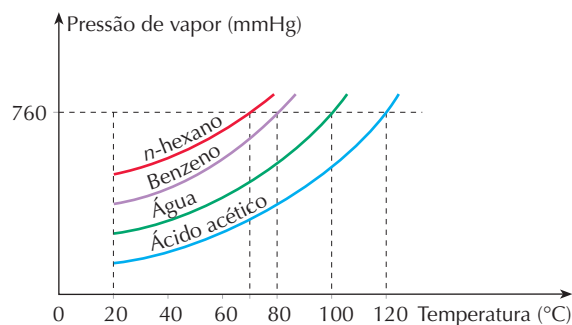
DESAFIOS

Registre as respostas em seu caderno

- 81 (ITA-SP) 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 termostata 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 de vácuo. Feito isso, introduzimos no recipiente, lentamente, água pura (isenta de ar) até um total de 40 g. Qual dos gráficos abaixo descreve corretamente a variação da pressão (p) no recipiente *versus* a massa (m) de água introduzida após evacuação prévia do recipiente?



- 82 (PUC-MG) O gráfico a seguir apresenta a variação das pressões de vapor do *n*-hexano, benzeno, água e ácido acético com a temperatura.



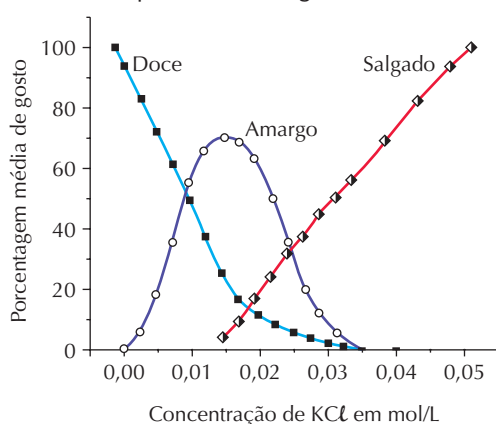
Identifique a afirmativa **incorreta**.

- As pressões de vapor das substâncias aumentam com a temperatura.
 - A ordem crescente de volatilidade a $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ é: ácido acético < água < benzeno < *n*-hexano.
 - Na pressão de 760 mmHg, o benzeno apresenta ponto de ebulição igual a $80\text{ }^{\circ}\text{C}$.
 - O ácido acético é a substância que apresenta menor pressão de vapor.
 - Uma mistura de água e ácido acético, em qualquer proporção, terá, no nível do mar, ponto de ebulição entre 60 e $80\text{ }^{\circ}\text{C}$.
- 83 (UCB-DF) Em regiões onde o inverno é rigoroso, são encontradas algumas espécies de borboletas que produzem substâncias causadoras de um efeito coligativo nos seus fluidos corporais, permitindo assim que elas não se congelem e consigam sobreviver. A respeito dos efeitos coligativos, sabe-se que, quando comparados à mesma temperatura e pressão, estes dependem unicamente do número de partículas do soluto não-volátil e não da natureza do soluto.



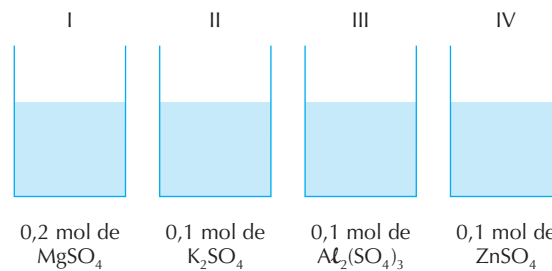
Baseando-se nessas informações e com relação às propriedades coligativas, julgue os itens a seguir, identificando a(s) alternativa(s) correta(s).

- a) O efeito coligativo que evita a morte, por congelamento, das borboletas é denominado crioscopia (efeito crioscópico).
- b) O abaixamento da pressão de vapor em soluções diluídas é diretamente proporcional à concentração do soluto.
- c) Soluções aquosas concentradas evaporam mais rapidamente do que a água pura.
- d) Um soluto não-volátil aumenta o ponto de congelamento de um solvente.
- e) Um líquido entra em ebulição quando sua pressão de vapor se iguala à pressão externa.
- 84** (ITA-SP) Na pressão de 1 atm, a temperatura de sublimação do CO_2 é igual a 195 K. Na pressão de 67 atm, a temperatura de ebulição é igual a 298 K. Identifique a opção que contém a afirmação **correta** sobre as propriedades do CO_2 .
- a) A pressão do ponto triplo está acima de 1 atm.
- b) A temperatura do ponto triplo está acima de 298 K.
- c) A uma temperatura acima de 298 K e na pressão de 67 atm, tem-se que o estado mais estável do CO_2 é o líquido.
- d) Na temperatura de 195 K e pressões menores do que 1 atm, tem-se que o estado mais estável do CO_2 é o sólido.
- e) Na temperatura de 298 K e pressões maiores do que 67 atm, tem-se que o estado mais estável do CO_2 é o gasoso.
- 85** (Faap-SP) Calcule a pressão osmótica, a 27 °C, de uma solução que contém 0,90 g de glicose ($M = 180 \text{ g/mol}$) e 34,20 g de sacarose ($M = 342 \text{ g/mol}$) dissolvidas em 100 mL de solução.
- 86** (Unicamp-SP) O cloreto de potássio é muitas vezes usado em dietas especiais como substituto de cloreto de sódio. O gráfico abaixo mostra a variação do sabor de uma solução aquosa de cloreto de potássio em função da concentração desse sal. Ao preparar uma sopa (1,5 litro), foi colocada a quantidade mínima de KCl necessária para obter sabor "salgado", sem as componentes "amargo" e "doce".



- a) Qual a quantidade, em gramas, de KCl adicionado à sopa?
- b) Qual a pressão osmótica π , a 57 °C, dessa solução de KCl? ($\pi = \eta RT$, em que η é a concentração de partículas em mol/L; $R = 0,082 \text{ L} \cdot \text{atm} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$; T é a temperatura absoluta)

- 87** (UFRJ) Certas propriedades físicas de um solvente, tais como temperatura de ebulição e de solidificação, são alteradas quando nele dissolvemos um soluto não-volátil. Para verificar esse fato, quatro sais distintos foram dissolvidos em frascos contendo a mesma quantidade de água, como indica o esquema a seguir:



- a) Coloque as soluções I, II, III e IV em ordem crescente de abaixamento da temperatura de solidificação que ocorre devido à adição do soluto.
- b) Sabendo que o volume final da solução do frasco II é de 3 litros, calcule a concentração de K_2SO_4 , em g/L.

- 88** (Unicamp-SP) 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 $0,5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 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 $0,5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 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.

- 89** Supondo os solutos totalmente dissociados, calcule a temperatura de congelamento de uma solução que contém 2 g de NaOH ($M = 40 \text{ g/mol}$) e 14,2 g de Na_2SO_4 ($M = 142 \text{ g/mol}$) dissolvidos em 500 g de água (constante crioscópica molal da água = 1,86 °C).



Nos fornos de pizzarias, a queima da lenha libera calor e assa a pizza.

Tópicos do capítulo

- 1 A energia e as transformações da matéria
- 2 Por que as reações químicas liberam ou absorvem calor?
- 3 Fatores que influem nas entalpias (ou calores) das reações
- 4 Equação termoquímica
- 5 Casos particulares das entalpias (ou calores) das reações
- 6 Lei de Hess

Leitura: *A produção e o consumo de energia*

Apresentação do capítulo

A vida moderna depende cada vez mais da energia — para movimentar as indústrias, para iluminar casas e escritórios, para o funcionamento dos meios de transporte, para os sistemas de comunicação, etc. Até mesmo a nossa diversão consome muita energia — o rádio, a televisão, a luz nas danceterias, o som nos shows de rock, etc. Enfim, nos dias atuais, energia é sinônimo de conforto.

Não podemos esquecer também que são os alimentos que fornecem a energia necessária para manter a vida e toda a atividade de nosso corpo.

A química estuda a matéria, suas transformações e a energia associada a essas transformações. Todas as transformações físicas e/ou químicas produzem ou consomem energia, principalmente na forma de calor. Neste capítulo, estudaremos as quantidades de calor liberadas ou absorvidas durante as reações químicas.

1 A ENERGIA E AS TRANSFORMAÇÕES DA MATÉRIA

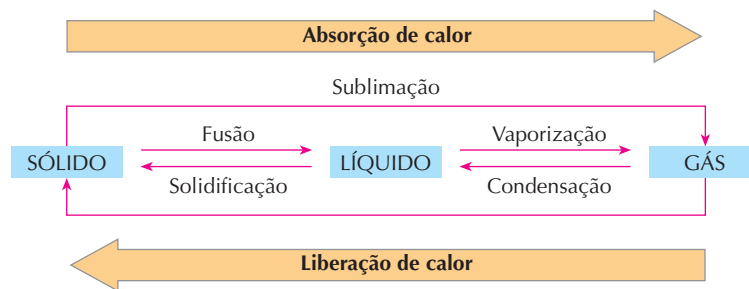
1.1. Conceitos gerais

As transformações físicas e as reações químicas são, quase sempre, acompanhadas por liberação ou absorção de calor, e vários fenômenos conhecidos ilustram bem esse fato. Sabemos, por exemplo, que precisamos **fornecer** calor (energia) para que a água se aqueça e se vaporize; e que, no sentido inverso — isto é, quando o vapor de água se condensa —, ele **libera** o calor (energia) que havia recebido anteriormente.

A importância de conhecer (e controlar) essas trocas de calor é imensa. A energia térmica do vapor de água, por exemplo, era a energia utilizada nas antigas locomotivas a vapor, e, em nossos dias, essa energia é empregada para acionar modernas turbinas — em usinas termoelétricas, na propulsão de grandes navios, etc.

No esquema ao lado, mostramos a associação da energia (calor) com os fenômenos físicos denominados **mudanças do estado de agregação** da matéria.

Analogamente, as transformações químicas também são acompanhadas por liberação ou absorção de energia, conforme exemplificamos nesta tabela:



Reações químicas que liberam energia	Reações químicas que absorvem energia
A queima do carvão libera calor (energia térmica).	Devemos fornecer calor para o cozimento dos alimentos.
A queima de uma vela produz luz (energia luminosa).	O sol fornece a luz (energia luminosa) necessária à fotossíntese clorofiliana nos vegetais.
A reação química em uma pilha produz energia elétrica.	Com a energia elétrica, pode-se provocar a reação de cromagem de um pára-choque de automóvel.
No motor de um automóvel, a queima da gasolina produz energia mecânica (energia cinética).	Uma pancada violenta (energia mecânica) pode iniciar a detonação de um explosivo.

O **calor** é, sem dúvida, a forma mais comum de energia que acompanha as reações químicas. Voltando aos exemplos da primeira coluna da tabela acima, podemos notar que:

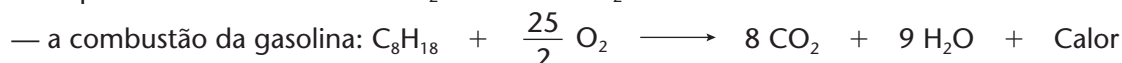
- na queima do carvão, jogamos fora os produtos químicos da reação (CO e CO_2) e aproveitamos apenas o **calor**;
- velas foram inventadas para produzir **luz**, mas produzem também **calor**.
- uma bateria elétrica, se usada muito intensamente, acaba por se aquecer; isto é, além de **energia elétrica**, libera também **calor**.
- o motor do automóvel foi inventado para produzir movimento, mas ele se aquece, isto é, libera também **calor**.

De todos esses fatos que mencionamos resulta a importância deste capítulo da Físico-Química, denominado Termoquímica.

Termoquímica é o estudo das quantidades de calor liberadas ou absorvidas durante as reações químicas.

Para a Termoquímica, as reações químicas se classificam em:

- **reações exotérmicas** — são as que produzem ou liberam calor, como por exemplo:



(veja que, nesses exemplos, estamos considerando o calor como se fosse um dos “produtos” da reação);



- **reações endotérmicas** — são as que absorvem calor, como por exemplo:
 - a decomposição do carbonato de cálcio: $\text{CaCO}_3 + \text{Calor} \longrightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$
 - a síntese do óxido nítrico: $\text{N}_2 + \text{O}_2 + \text{Calor} \longrightarrow 2 \text{NO}$
 (nesses exemplos, estamos considerando o calor como um “reagente” necessário ao andamento da reação).

Em geral, basta provocarmos uma **reação exotérmica** para que ela se inicie e prossiga sozinha, como no exemplo da queima do carvão. Pelo contrário, uma **reação endotérmica** ocorre somente quando fornecemos continuamente o calor de que ela necessita, como no caso do cozimento dos alimentos.

1.2. Calorimetria

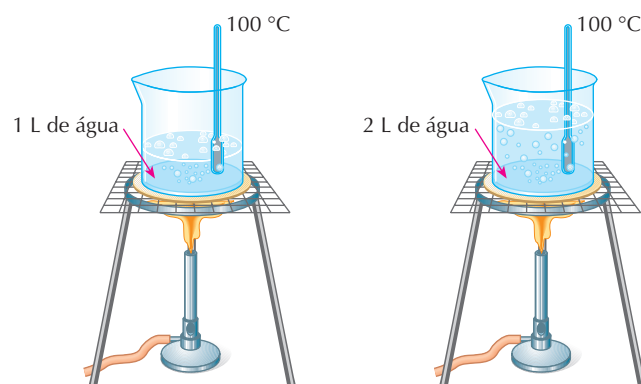
Já comentamos inúmeras vezes que, no desenvolvimento das pesquisas científicas, é muito importante a medição das grandezas envolvidas nos fenômenos observados. No assunto que iniciamos agora, a medição que mais vai nos interessar é a da quantidade de calor trocada entre um sistema qualquer e o ambiente. Formalmente, define-se:

Calorimetria é o estudo e a medição das quantidades de calor liberadas ou absorvidas durante os fenômenos físicos e/ou químicos.

Neste ponto, é muito importante lembrarmos a diferença entre **quantidade de calor** e **temperatura**. Imaginemos, por exemplo, dois béqueres, respectivamente com 1 L e 2 L de água, ambos em ebulição e ao nível do mar.

A temperatura é a mesma (100 °C) nos dois casos; no entanto, a quantidade de calor no segundo béquer é o dobro daquela que existe no primeiro, já que ali a quantidade de água também é o dobro.

Note que a **temperatura** de um corpo depende da maior ou menor agitação (**velocidades** de translação, de vibração e de rotação) das partículas (átomos, moléculas ou íons) que constituem o corpo. A **quantidade de calor**, por sua vez, depende da própria temperatura e da massa total do sistema.



Unidades de quantidade de calor

É usual expressar **quantidade de calor** em **calorias (cal)**:

Caloria é a quantidade de calor necessária para elevar de 14,5 °C para 15,5 °C a temperatura de 1 g de água.

Na Termoquímica, usa-se bastante o múltiplo **quilocaloria**, que é 1.000 vezes maior que a caloria.

$$1 \text{ kcal} = 1.000 \text{ cal}$$

Como as várias formas de energia se equivalem (isto é, uma se transforma em outra), podemos também expressar as “quantidades de calor” em outras unidades de energia (e de trabalho), como, por exemplo, **erg**, **joule**, etc. Lembramos que:

$$1 \text{ cal} = 4,18 \cdot 10^7 \text{ erg} = 4,18 \text{ J}$$

Ressaltamos que no Brasil se adota oficialmente o **Sistema Internacional de Unidades (SI)**, no qual a unidade de energia é o **joule (J)**. Por esse motivo, essa unidade e seu múltiplo — **quilojoule (kJ)** — estão sendo cada vez mais usados em calorimetria:

$$1 \text{ kJ} = 1.000 \text{ J}$$



Calorímetros

São aparelhos usados para medir a quantidade de calor que é liberada ou absorvida numa transformação física ou química.

Um dos mais simples é o **calorímetro de água**, esquematizado ao lado. Colocando um corpo aquecido (ou provocando uma reação química) dentro da água do calorímetro, a água se aquece. Pela elevação da temperatura da água, podemos calcular a quantidade de calor que é liberada pelo corpo ou pela reação. Para o cálculo, devemos recorrer aos nossos conhecimentos de Física:

- a quantidade de calor cedida (Q_c) pelo corpo (ou pela reação) é igual à quantidade de calor recebida (Q_r) pela água:

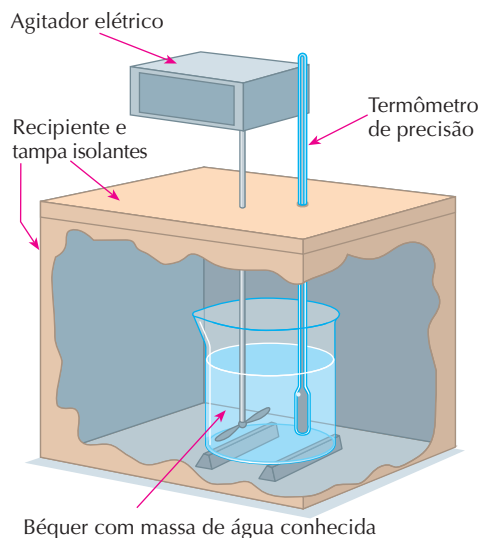
$$Q_c = Q_r$$

- a quantidade de calor recebida pela água (ou por qualquer substância) é dada pela fórmula:

$$Q_r = mc \cdot \Delta\theta$$

em que: $\left\{ \begin{array}{l} m = \text{massa da substância (g)} \\ c = \text{calor específico da substância (cal/g} \cdot \text{°C)} \\ \Delta\theta = \text{variação da temperatura} \end{array} \right.$

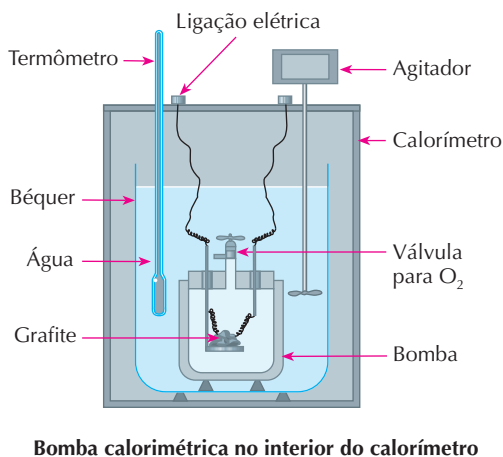
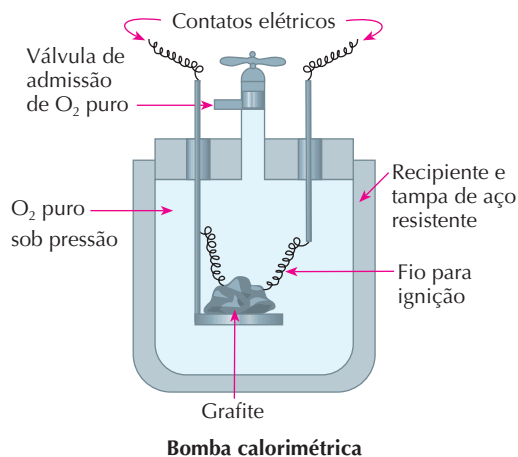
Note, por essa última fórmula, que a quantidade de calor de um corpo depende de sua massa, da temperatura (como já havíamos dito) e também de uma constante física, característica da própria substância, que é o seu **calor específico**. Este é definido como a “quantidade de calor necessária para elevar de 1 °C a temperatura de 1 g da substância”.



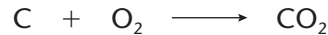
Cuidado para não se queimar com um pastel — seu recheio é mais quente, em parte porque tem calor específico mais elevado do que a “casca” do pastel.

Bomba calorimétrica

É um aparelho utilizado para medir o **calor de combustão** das substâncias. Seu esquema é apresentado nas figuras seguintes:



Vamos supor que se queira medir o calor de combustão do carbono (grafite):



Colocamos na bomba calorimétrica, sobre uma pequena placa metálica, uma massa conhecida de grafite, que deve ser atravessada por um fio de ignição. Fechamos a tampa do aparelho e introduzimos oxigênio puro, em excesso e sob pressão. O aparelho é mergulhado na água de um calorímetro, enquanto os seus contatos ficam conectados a uma fonte de energia elétrica. Ligada a fonte, a corrente incandesce o fio de ignição e provoca a queima da grafite. A quantidade de calor que sai da bomba é absorvida pelo calorímetro e é calculada do mesmo modo que no calorímetro de água.

Como a bomba calorimétrica é um aparelho hermeticamente fechado e de **volume constante**, costuma-se denominar **calor a volume constante** (Q_v) à quantidade de calor aí medida.

ALIMENTAÇÃO E OBESIDADE

Os alimentos são os “combustíveis” do nosso corpo. Durante o nosso metabolismo, eles se queimam (embora essa combustão nem sempre seja total), e a energia resultante dessa combustão é utilizada no funcionamento do nosso organismo, na manutenção da temperatura do nosso corpo e em nossos movimentos. Um adulto necessita de uma dieta que lhe forneça, em média, de 2.500 a 3.000 kcal diariamente (o equivalente ao consumo energético de uma lâmpada de 100 W de potência acesa 24 horas por dia).

Ingerindo alimentos em excesso, nós engordamos, ou seja, esse excesso fica armazenado no organismo na forma de gordura; por outro lado, se a alimentação é insuficiente, emagrecemos, isto é, nosso organismo aproveita a gordura armazenada, queimando-a para a manutenção de nossa atividade biológica.

A tabela seguinte mostra os valores energéticos de alguns alimentos comuns.

Atenção: é muito comum as indústrias de alimentos chamarem de **calorias** o que na verdade são **quilocalorias**.

Alimento	Energia (kcal/g)	Alimento	Energia (kcal/g)
Óleo de amendoim	8,84	Milho	3,48
Manteiga	7,20	Feijão	3,47
Castanha-do-pará	6,54	Trigo	3,30
Carne de porco	5,79	Pão	2,80
Amendoim	5,64	Ovo	1,63
Chocolate	5,18	Batata	1,10
Farinha de soja	4,21	Banana	0,85
Açúcar	3,85	Peixe	0,76
Carne de vaca	3,82	Leite	0,65
Queijo prato	3,70	Laranja	0,49
Arroz	3,62	Tomate	0,22

INFORMAÇÃO NUTRICIONAL

(Uma porção: 40g (aprox. 3/4 xícara)
Porções por pacote:
1,20kg de Arroz = 112 porções

	100g	40g	40g x 120ml de leite integral*	% VDR (†)
Valor Calórico(kcal)	350	140	150	5%
Carboidratos (g)	45	18	35	7%
- Açúcares (g)	19	8	15	4%
- Amido (g)	26	10	20	3%
Proteínas (g)	13	5	10	10%
Gordura Total (g)	3	1	1	1%
- Saturada (g)	0	0	0	0%
- Monoinsaturada (g)	0	0	0	0%
- Poliinsaturada (g)	3	1	1	1%
Coletestrol (mg)	0	0	0	0
Fibra alimentar (g)	10	4	4	40%
- Fibra solúvel (g)	3	1	1	3%
- Fibra insolúvel (g)	7	3	3	33%
Sódio (mg)	300	120	120	7%

(*): O uso de leite integral acresce 35 kcal.

(†): % do Valor Diário de Referência (VDR) com base em uma dieta de 2.500 kcal.

	100g	40g	40g x 120ml de leite integral*	% VDR (†)
Cálcio (mg)	200,00	80,00	100	10%
Ferro (mg)	8,75	3,50	3,50	25%
Zinco (mg)	4,38	1,75	1,75	20%
Vitamina A (µg ER)	320,00	120,00	150	25%
Vitamina C (mg)	13,50	5,40	5,40	25%
Vitamina B1 (mg)	0,88	0,35	0,35	30%
Vitamina B2 (mg)	1,00	0,40	0,40	25%
Niacina (mg EN)	11,25	4,50	4,50	25%
Vitamina B6 (mg)	1,75	0,70	0,70	25%
Vitamina B12 (µg)	0,60	0,24	0,24	70%
Ácido Fólico (µg)	135,00	54,00	54,00	30%



Ao lado, temos as informações nutricionais contidas em uma caixa de cereal matinal.

ATIVIDADES PRÁTICAS — PESQUISA

1ª

Procedimento

- Esfregue as mãos uma na outra.
- Observe o que acontece e anote no caderno.

Pergunta

- 1) O que ocorreu? Por quê?

ATENÇÃO: Nunca cheire nem experimente substância alguma utilizada nestas atividades.

Os experimentos 2 e 3 devem ser realizados com a supervisão de um adulto, pois o etanol (álcool comum) não deve ser manipulado perto de chamas ou faíscas. Ele pode se inflamar e causar queimaduras, incêndios e explosões.

2ª

Materiais

- água
- álcool
- toalha

Procedimento

- Molhe as mãos com água.
- Enxugue-as e, em seguida, molhe-as com álcool.
- Observe se há diferença nas sensações e anote no caderno.

Pergunta

- 1) Em qual das duas situações você sentiu maior sensação de frio? Tente explicar.

3ª

Materiais

- álcool
- 1 termômetro
- 1 pedaço de barbante
- 1 chumaço de algodão

Procedimento

- Pendure o termômetro com o barbante e anote a temperatura no caderno.
- Envolve o bulbo do termômetro com o algodão, molhe o algodão com álcool e, após alguns minutos, leia novamente a temperatura, anotando no caderno.

Pergunta

- 1) O que aconteceu? Por quê?

4ª

Pesquisa

Procure obter, consultando livros, rótulos de alimentos industrializados, etc., as “calorias” de vários alimentos. Compare o “conteúdo energético” de grupos de alimentos como: frutas, legumes, massas, etc.

REVISÃO

Responda em seu caderno

- O que é Termoquímica?
- O que são reações exotérmica e endotérmica?
- O que é calorimetria?
- O que é caloria?
- Qual é a unidade de medida, no SI, utilizada para indicar quantidade de calor ou energia?
- Do que depende a variação da quantidade de calor de um corpo?



EXERCÍCIOS

Registre as respostas em seu caderno

- (Vunesp) Em uma cozinha, estão ocorrendo os seguintes processos:
 - gás **queimando** em uma das “bocas” do fogão e
 - água **fervejando** em uma panela que se encontra sobre essa “boca” do fogão.Com relação a esses processos, o que se pode afirmar?
 - I e II são exotérmicos.
 - I é exotérmico e II é endotérmico.
 - I é endotérmico e II é exotérmico.
 - I é isotérmico e II exotérmico.
 - I é endotérmico e II é isotérmico.
- (Enem-MEC) Ainda hoje, é muito comum as pessoas utilizarem vasilhames de barro (moringas ou potes de cerâmica não-esmaltada) para conservar água a uma temperatura menor do que a do ambiente. Isso ocorre porque:
 - o barro isola a água do ambiente, mantendo-a sempre a uma temperatura menor que a dele, como se fosse isopor.
 - o barro tem poder de “gelar” a água pela sua composição química. Na reação, a água perde calor.
 - o barro é poroso, permitindo que a água passe através dele. Parte dessa água evapora, tomando calor da moringa e do restante da água, que são assim resfriadas.
 - o barro é poroso, permitindo que a água se deposite na parte de fora da moringa. A água de fora sempre está a uma temperatura maior que a de dentro.
 - a moringa é uma espécie de geladeira natural, liberando substâncias higroscópicas que diminuem naturalmente a temperatura da água.
- (UFMG) Ao se sair molhado em local aberto, mesmo em dias quentes, sente-se uma sensação de frio. Esse fenômeno está relacionado com a evaporação da água que, no caso, está em contato com o corpo humano. O que explica essa sensação de frio?
 - A evaporação da água é um processo endotérmico e cede calor ao corpo.
 - A evaporação da água é um processo endotérmico e retira calor do corpo.
 - A evaporação da água é um processo exotérmico e cede calor ao corpo.
 - A evaporação da água é um processo exotérmico e retira calor do corpo.

Exercício resolvido

- 4 A quantos joules correspondem 500 cal?

Resolução

$$\left. \begin{array}{l} 1 \text{ cal} \text{ ————— } 4,18 \text{ J} \\ 500 \text{ cal} \text{ ————— } x \end{array} \right\} \begin{array}{l} x = 2.090 \text{ J} \\ x = 2,09 \text{ kJ} \end{array} \text{ ou}$$

- 5 A quantas calorias corresponde uma energia ou trabalho de 200 J?

Exercício resolvido

- 6 Que quantidade de calor é liberada por uma reação química que é capaz de elevar de 20 °C para 28 °C a temperatura de 2 kg de água? (Calor específico da água = 1 cal/g · °C)

Resolução

Em $Q = m \cdot c \cdot \Delta\theta$, temos:

m = massa da água = 2 kg = 2.000 g

c = calor específico da água = 1 cal/g · °C

$\Delta\theta$ = variação da temperatura = 28 – 20 = 8 °C

Então:

$$Q = 2.000 \cdot 1 \cdot 8$$

$$Q = 16.000 \text{ cal} \quad \text{ou} \quad 16 \text{ kcal}$$

- 7 1 L de água está à temperatura ambiente (22 °C). Recebendo todo o calor de uma reação química que libera 25 kcal, qual será a temperatura final da água?
- 8 (Unifor-CE) Foi medido em um calorímetro que um mol de etanol produz $3,6 \cdot 10^2$ kcal. Sabendo-se que a densidade do álcool é de 0,782 g/cm³, na combustão de 100 mL de etanol serão produzidas:
- a) $612 \cdot 10^3$ cal c) $612 \cdot 10^2$ kcal
b) $281,5 \cdot 10^2$ kcal d) $782 \cdot 10^3$ cal
- 9 (FEI-SP) A oxidação de 1 g de gordura num organismo humano libera 9.300 calorias. Se o nosso corpo possui 5.300 g de sangue, quanto de gordura deve ser metabolizado para fornecer o calor necessário para elevar a temperatura do sangue da temperatura ambiente (25 °C) até a temperatura de nosso corpo (37 °C)?
- Observação:** Supor o calor específico do sangue igual ao calor específico da água.
- a) 0,65 g c) 65 g e) Nenhuma das anteriores.
b) 6,8 g d) 68 g

- 10 (U. São Judas-SP) Os alunos de um curso da USJT realizam todos os dias 30 minutos de ginástica para manter a forma atlética. Um deles deseja perder alguns quilos de gordura localizada para entrar em forma e é orientado pelo professor a fazer uma ginástica monitorada, na qual terá que despender 15 kcal/minuto. Analisando a tabela dada:

Substâncias	Valor calórico (kcal/g)
Glicose	3,8
Carboidratos	4,1
Proteínas	4,1
Gorduras	9,3

Quantos quilos de gordura esse aluno perderá depois de 93 dias de atividades de ginástica?

Suponha que sua alimentação diária seja de 2.500 kcal e inalterada.

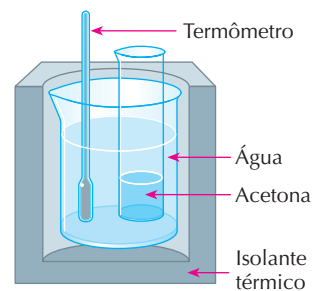
- a) 5,0 kg d) 4,5 kg
b) 7,5 kg e) 3,0 kg
c) 10,0 kg
- 11 (Unicamp-SP) Você sabia que uma barra de chocolate contém 7% de proteínas, 59% de carboidratos e 27% de lipídios e que a energia de combustão das proteínas e dos carboidratos é de 17 kJ/g e dos lipídios é 38 kJ/g aproximadamente?
- a) Se essa barra de chocolate tem 50 g, quanto de energia ela me fornecerá?
- b) Se considerarmos o “calor específico” do corpo humano como $4,5 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, qual será a variação de temperatura do meu corpo se toda essa energia for utilizada para o aquecimento? O meu “peso”, isto é, a minha massa, é 60 kg. Admita que não haja dissipação do calor para o ambiente.

EXERCÍCIOS COMPLEMENTARES

Registre as respostas em seu caderno

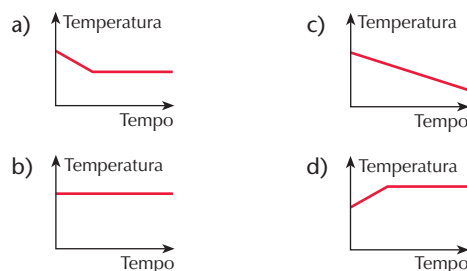
- 12 (Uerj) Ao se dissolver uma determinada quantidade de cloreto de amônio em água a 25 °C, obteve-se uma solução cuja temperatura foi de 15 °C. A transformação descrita caracteriza um processo do tipo:
- a) atérmico d) exotérmico
b) adiabático e) endotérmico
c) isotérmico
- 13 (Fuvest-SP) Uma das reações que ocorrem na obtenção de ferro a partir da hematita é:
- $$\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s}) + 3 \text{CO}(\text{g}) \longrightarrow 3 \text{CO}_2(\text{g}) + 2 \text{Fe}(\text{s})$$
- O calor liberado por essa reação é cerca de 29 kJ por mol de hematita consumida. Supondo que a reação se inicie à temperatura ambiente (25 °C) e que todo esse calor seja absorvido pelo ferro formado (o qual não chega a se fundir), a temperatura alcançada por este é da ordem de: (calor requerido para elevar de 1 °C a temperatura de um mol de ferro: 25 J/mol · °C)
- a) $1 \cdot 10^2$ °C d) $1 \cdot 10^3$ °C
b) $2 \cdot 10^2$ °C e) $6 \cdot 10^3$ °C
c) $6 \cdot 10^2$ °C
- 14 (FEI-SP) Queimando 20,0 g de um carvão, obteve-se um desprendimento de 140.000 cal. Qual é o teor em carbono nesse carvão, admitindo-se que as impurezas são incombustíveis? (Calor de combustão do carbono: 96.000 cal/mol)

- 15 (UFMG) Um béquer aberto, contendo acetona, é mergulhado em outro béquer maior, isolado termicamente, o qual contém água, conforme mostrado na figura.



A temperatura da água é monitorada durante o processo de evaporação da acetona, até que o volume desta se reduz à metade do valor inicial.

Escolha a alternativa cujo gráfico descreve qualitativamente a variação da temperatura registrada pelo termômetro mergulhado na água, durante esse experimento.



2 POR QUE AS REAÇÕES QUÍMICAS LIBERAM OU ABSORVEM CALOR?

2.1. Energia interna

De modo geral, podemos considerar que existem dois tipos de energia — a energia cinética e a energia potencial.

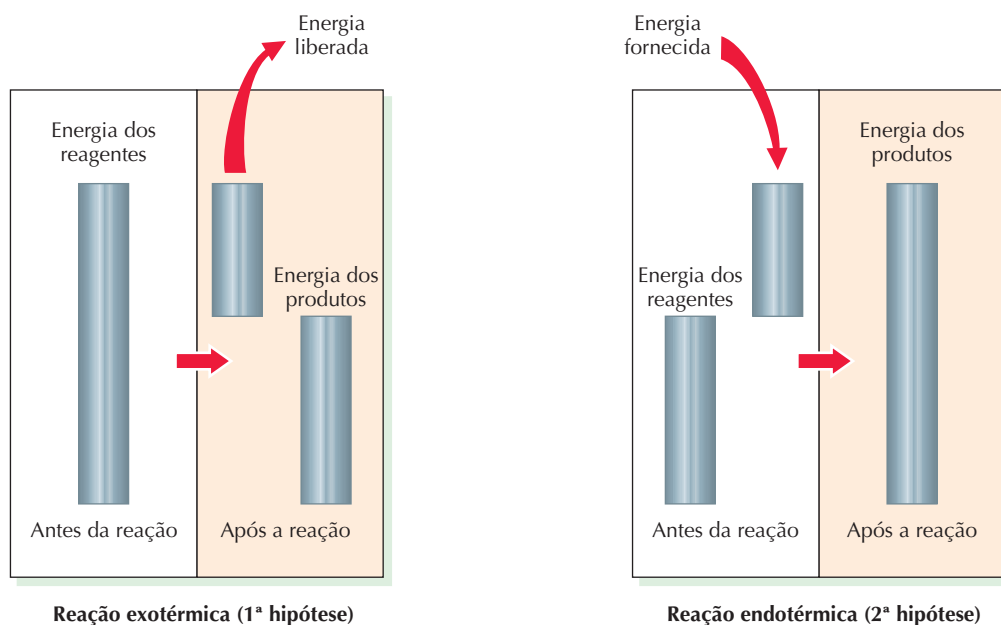
A **energia cinética**, como o próprio nome diz, é a energia que está **associada ao movimento**, como, por exemplo: a energia de uma pedra rolando montanha abaixo; a energia das águas numa cachoeira; a energia do vento; a energia elétrica (fluxo de elétrons) que percorre um condutor elétrico; as energias radiantes, como a energia solar; e a energia em forma de calor, ao se transferir de um corpo para outro.

A **energia potencial** é a que fica **armazenada** num sistema e que pode ser **aproveitada posteriormente para produzir algum trabalho**. É o caso da energia que um corpo tem devido à altura em que se encontra; assim, por exemplo, dizemos que a água parada em uma represa tem uma certa quantidade de energia potencial, que é transformada em energia elétrica depois que a água desce pelos dutos e movimentam os geradores de uma hidroelétrica.

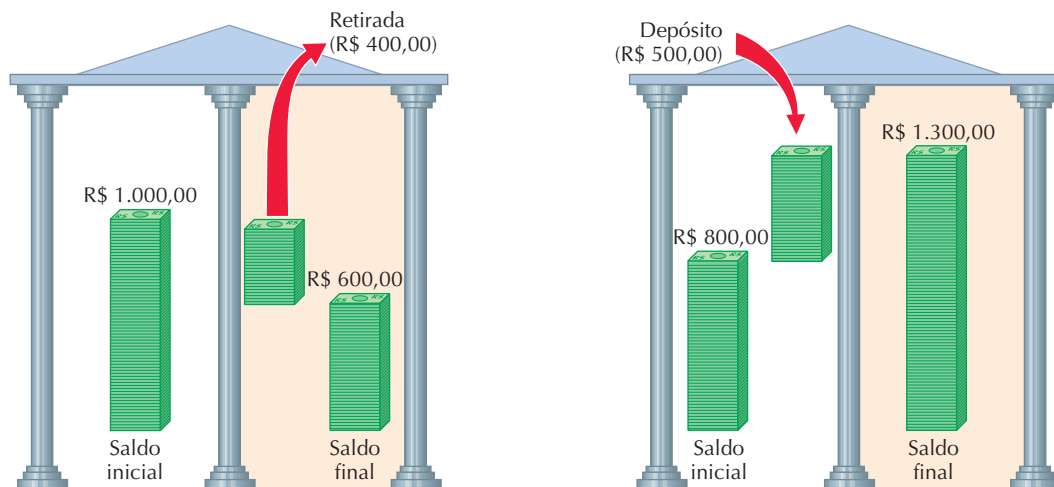
Desse modo, a explicação do calor liberado ou absorvido por uma reação é muito simples. Podemos admitir que toda e qualquer substância possui certa quantidade de energia interna ou potencial (E) armazenada em seu interior, parte na forma de energia química (nas ligações entre os átomos, na coesão entre as moléculas, etc.) e parte na forma de energia térmica (nos movimentos de translação, rotação e vibração de átomos e moléculas). Assim sendo, diante de uma reação química, devemos considerar duas hipóteses:

- 1ª hipótese:** Quando a energia interna total dos reagentes (energia inicial) for **maior** do que a energia interna total dos produtos formados (energia final), haverá uma **sobra** de energia; conseqüentemente, a reação irá **liberar energia** — em forma de calor, por exemplo (reação exotérmica);
- 2ª hipótese:** Quando a energia interna total dos reagentes (energia inicial) for **menor** do que a dos produtos formados (energia final), a reação somente poderá ser processada se puder **absorver**, no mínimo, **a energia que falta** — em forma de calor, por exemplo (reação endotérmica).

Essas duas hipóteses estão esquematizadas abaixo.



O que acabamos de expor se assemelha, por exemplo, às situações de nossa conta bancária:



Como conclusão do que acabamos de expor, resulta a seguinte afirmativa:

A energia total após a reação é igual à energia total antes da reação.

Essa é a chamada **lei da conservação da energia** (ou **primeiro princípio da Termodinâmica**); note que há uma perfeita analogia com a lei da conservação da matéria (lei de Lavoisier). Essa lei pode também ser enunciada de duas maneiras:

A energia não pode ser criada nem destruída, apenas transformada.

Em um **sistema isolado**, a quantidade total de energia é constante.

O princípio da conservação da energia surgiu na década de 1840, como resultado dos estudos do cientista inglês James Joule e dos cientistas alemães Julius von Mayer e Hermann von Helmholtz.

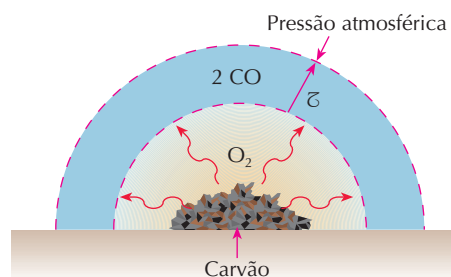
Os exemplos a seguir mostram a validade desse princípio na natureza:

- quando um corpo cai, ele perde energia potencial e ganha igual quantidade de energia cinética, representada pelo movimento do corpo;
- quando esticamos o elástico de um estilingue, gastamos nossa energia; esta fica armazenada no elástico e é transferida à pedra quando soltamos o elástico;
- em uma reação química, quando as moléculas perdem energia interna ou potencial (que é uma energia química), nós ganhamos igual quantidade de calor e/ou trabalho.

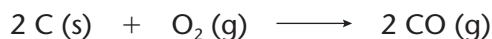
Enfim, o princípio da conservação da energia nos ensina o seguinte: sempre que um sistema sofre uma transformação física e/ou química, podemos fazer uma **contabilidade da energia** (ou **balanço energético**) e constatar que a energia total ganha é sempre igual à energia total perdida.

2.2. Entalpia

A determinação da variação da energia interna numa reação (como a queima do carvão, por exemplo) é feita numa bomba calorimétrica, que já explicamos nas páginas 97 e 98. Considerando-se que a bomba calorimétrica é um recipiente fechado, costuma-se dizer que a medição foi feita a **volume constante**. Na vida cotidiana, porém, o carvão queima em **ambiente aberto**, como ocorre numa churrasqueira. Nesse caso, uma consequência imediata é o fato de os gases formados serem obrigados a “empurrar” o ar atmosférico que circunda o carvão que está queimando.



Consideremos, por exemplo, a equação:



Nessa reação, o volume do C (sólido) é desprezível em relação aos volumes do O₂ e do CO gasosos. Considerando que 1 mol de O₂ produz 2 mols de CO, concluímos que o volume final do CO será o dobro do volume inicial do O₂ (a *P* e *T* constantes). Pois bem, é exatamente esse aumento de volume que irá deslocar o ar atmosférico, realizando o chamado **trabalho de expansão** (ζ). Esse trabalho é tanto maior quanto maior for a variação de volume (ΔV) e a pressão atmosférica, o que origina a fórmula: $\zeta = P \cdot \Delta V$.

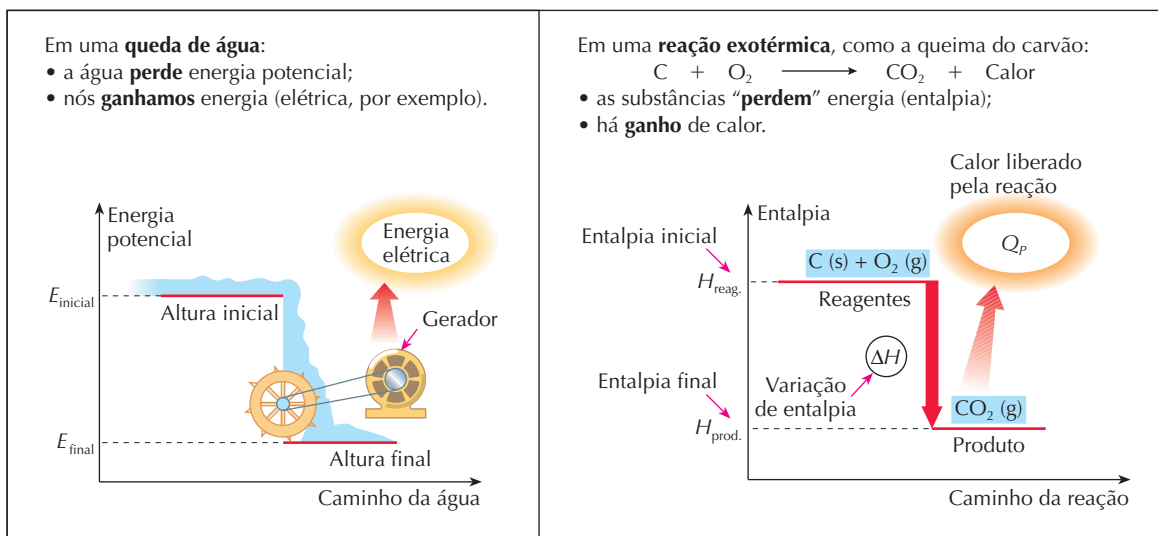
Considerando agora a equação de Clapeyron ($PV = nRT$), verificamos que $P \cdot \Delta V$ será igual a $(\Delta n)RT$, em que Δn é a variação da quantidade de mols, durante a reação. Com isso, o trabalho de expansão pode ser expresso também por: $\zeta = (\Delta n)RT$.

Como decorrência da lei da conservação da energia, esse trabalho de expansão deverá ser “descontado” da energia liberada pela reação, resultando no final um “saldo” menor de energia. Esse “saldo final” é chamado **entalpia** (*H*) ou **conteúdo de calor**. Essa grandeza sempre se refere à energia liberada ou absorvida pela reação em **sistemas abertos**, como é o caso das reações feitas em contato com o ar atmosférico. Considerando-se que, em um determinado local, a atmosfera tem pressão constante, costuma-se dizer que:

A variação da entalpia é a medida da quantidade de calor liberada ou absorvida pela reação, a pressão constante.

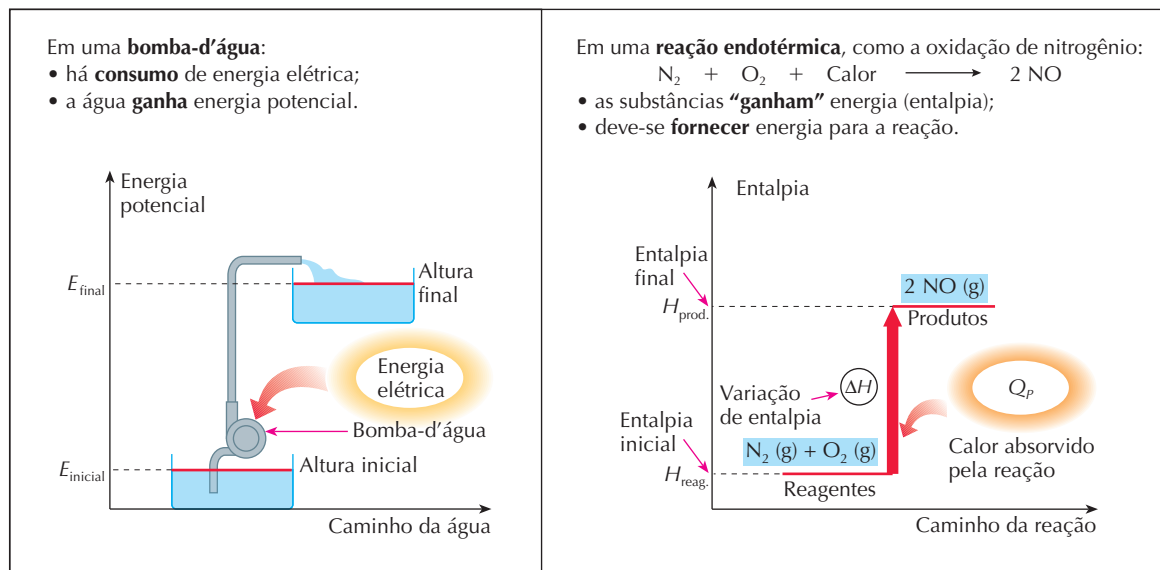
Note então a diferença: enquanto a variação da energia livre é medida a **volume constante**, a variação de entalpia é medida a **pressão constante**. Considerando que no cotidiano o último caso é muito mais comum do que o primeiro, trataremos, de agora em diante, apenas da entalpia.

Uma comparação oportuna pode ser feita entre as **energias liberadas nas quedas de água** e nas **reações exotérmicas**:



- no primeiro caso, a variação de energia da água é $\Delta E = E_{\text{final}} - E_{\text{inicial}} < 0$; note que o valor de ΔE é **negativo**, indicando que, na queda, a água **perde** energia potencial;
- analogamente, no segundo caso, temos $\Delta H = H_{\text{prod.}} - H_{\text{reag.}} < 0$; o valor **negativo** de ΔH indica que as substâncias **perdem** energia (entalpia) durante a reação — e é exatamente essa energia (isto é, o calor que é liberado) que nós vamos aproveitar.

O inverso ocorre no funcionamento das bombas-d'água e nas reações endotérmicas:



- no primeiro caso, $\Delta E = E_{\text{final}} - E_{\text{inicial}} > 0$, indicando que a água **ganhou** energia potencial;
- no segundo caso, $\Delta H = H_{\text{prod.}} - H_{\text{reag.}} > 0$, indicando que as substâncias **ganham** energia (entalpia).

Os diagramas de entalpia são comumente chamados de **diagramas de energia**. Na prática, não é possível determinar os valores absolutos das entalpias; por esse motivo, falaremos sempre em **variações de entalpia**.

FRANK & ERNEST® by Bob Thaves



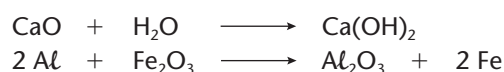
LATAS INTELIGENTES

Uma aplicação interessante dos fenômenos (físicos ou químicos) que provocam trocas de calor é o das latas que se aquecem ou esfriam.

Na Coreia do Sul foi inventada uma latinha para cerveja ou refrigerante que gela o produto em 15 segundos, sem precisar de geladeira. O segredo está numa serpentina, no interior da lata, que é cheia de gás carbônico sob pressão. Ao abrir a lata, o gás é liberado, acarretando um rápido resfriamento, que gela a bebida.

Ao contrário, existem recipientes que aquecem seu conteúdo — café, leite, sopa, etc. É uma idéia que já foi aplicada, durante a Segunda Guerra Mundial, para fornecer comida quente aos soldados em campo de batalha.

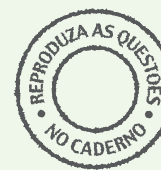
Para obter o aquecimento, são usadas diversas reações exotérmicas, como:



REVISÃO

Responda em seu caderno

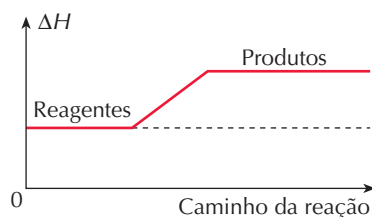
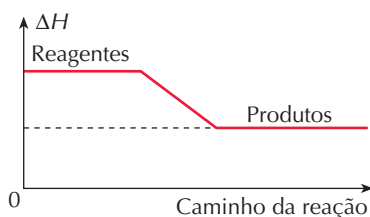
- Que informação, sobre uma dada reação química, é consequência do balanço das energias internas existentes nos reagentes e nos produtos da reação?
- O que diz o primeiro princípio da Termodinâmica?
- A uma pressão constante, o que indica a variação de entalpia em uma reação?



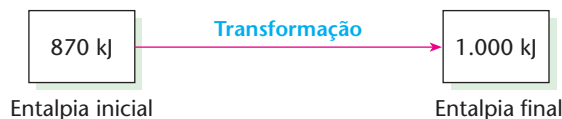
EXERCÍCIOS

Registre as respostas em seu caderno

- 16 (UFRRJ) Algumas reações químicas se processam espontaneamente, porém outras necessitam absorver energia de uma fonte externa. Caracterize, nos diagramas abaixo, a variação de entalpia das reações, identificando-as como endotérmicas e exotérmicas.



- 17 (Uece) Observe o esquema.

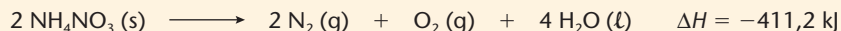


De acordo com o esquema apresentado, podemos dizer que esse processo deverá ser:

- endotérmico, com $\Delta H = +1.870$ kJ.
 - endotérmico e absorver 130 kJ.
 - exotérmico e liberar 130 kJ.
 - exotérmico, com $\Delta H = -1.870$ kJ.
- 18 (UCS-RS) Considere as equações:
- $2 \text{CO (g)} + \text{O}_2 \text{(g)} \longrightarrow 2 \text{CO}_2 \text{(g)} \quad \Delta H = -565,6 \text{ kJ}$
 - $2 \text{CH}_4 \text{(g)} + 3 \text{O}_2 \text{(g)} \longrightarrow 2 \text{CO}_2 \text{(g)} + 4 \text{H}_2\text{O (l)} \quad \Delta H = -1.452,6 \text{ kJ}$
 - $3 \text{O}_2 \text{(g)} \longrightarrow 2 \text{O}_3 \text{(g)} \quad \Delta H = +426,9 \text{ kJ}$
 - $\text{Fe}_2\text{O}_3 \text{(g)} + 3 \text{C (s)} \longrightarrow 2 \text{Fe (s)} + 3 \text{CO (g)} \quad \Delta H = +490,8 \text{ kJ}$
 - $2 \text{Na (s)} + 2 \text{H}_2\text{O (l)} \longrightarrow 2 \text{NaOH (s)} + \text{H}_2 \text{(g)} \quad \Delta H = -281,8 \text{ kJ}$
- A reação química em que há maior quantidade de calor liberado, em kJ/mol, é:
- I
 - II
 - III
 - IV
 - V

Exercício resolvido

- 19 (PUC-Campinas-SP) Nos Estados Unidos, em 1947, a explosão de um navio cargueiro carregado do fertilizante nitrato de amônio causou a morte de cerca de 500 pessoas. A reação ocorrida pode ser representada pela equação:



Nesse processo, quando há decomposição de 1,0 mol do sal, ocorre:

- liberação de 411,2 kJ
- absorção de 411,2 kJ
- liberação de 305,6 kJ
- absorção de 205,6 kJ
- liberação de 205,6 kJ

Resolução

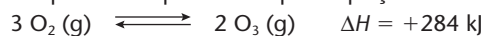
O valor negativo de ΔH já indica que a reação **libera calor**. Além disso, devemos notar que o valor de ΔH que aparece numa equação sempre se refere às **quantidades de reagentes e produtos** envolvidos na reação. Uma vez que, na equação, vemos que 2 mols de NH_4NO_3 produzem $\Delta H = -411,2$ kJ, temos:

$$\left. \begin{array}{l} 2 \text{ mols de } \text{NH}_4\text{NO}_3 \text{ ————— } 411,2 \text{ kJ} \\ 1 \text{ mol de } \text{NH}_4\text{NO}_3 \text{ ————— } x \end{array} \right\} x = 205,6 \text{ kJ}$$

Alternativa e.

Observação: Com este exercício, queremos lembrar que muitos problemas de Termoquímica vêm associados ao cálculo estequiométrico.

- 20 (Vunesp) Ozonizador é um aparelho vendido no comércio para ser utilizado no tratamento da água. Nesse aparelho é produzido ozônio (O_3) a partir do oxigênio do ar (O_2), que mata os microorganismos presentes na água. A reação de obtenção do ozônio a partir do oxigênio pode ser representada pela equação:

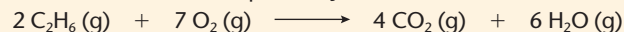


Com base nessa equação, e considerando a transformação de 1.000 g de O_2 (g) em O_3 (g), qual é a quantidade de calor envolvida na reação?

- a) 2.958,33 kJ e a reação é endotérmica. c) 739,58 kJ e a reação é exotérmica. e) 184,90 kJ e a reação é endotérmica.
b) 1.479,16 kJ e a reação é exotérmica. d) 369,79 kJ e a reação é endotérmica.

Exercício resolvido

- 21 Qual é o trabalho de expansão realizado, a 127 °C, pela reação:



- a) para as quantidades escritas na equação? b) em relação a 1 mol de C_2H_6 ?

Resolução

$$a) \zeta = (\Delta n)RT$$

$$\Delta n = \Sigma n_{\text{prod.}} - \Sigma n_{\text{reag.}} \Rightarrow \Delta n = (4 + 6) - (2 + 7) \Rightarrow \Delta n = 1 \text{ mol}$$

Nesse cálculo só consideramos os gases, desprezando sólidos e líquidos.

$$R = 2 \frac{\text{cal}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \text{ (constante universal dos gases perfeitos)}$$

$$\theta = 127 \text{ }^\circ\text{C} \Rightarrow T = 400 \text{ K}$$

$$\text{Portanto: } \zeta = 1 \cdot 2 \cdot 400 \Rightarrow \boxed{\zeta = 800 \text{ cal}}$$

- b) O valor que acabamos de calcular, 800 cal, corresponde à equação escrita no enunciado, em que aparecem 2 mols de C_2H_6 ; portanto, para 1 mol de C_2H_6 , teremos a metade do valor anterior, ou seja: $\boxed{400 \text{ cal}}$

- 22 Calcule o trabalho realizado pela reação $N_2 (g) + 3 H_2 (g) \longrightarrow 2 NH_3 (g)$, a 527 °C:
a) em kJ; b) em kcal.

EXERCÍCIOS COMPLEMENTARES

Registre as respostas em seu caderno

- 23 (UFMT) Nas reações químicas, a quantidade de calor liberada ou absorvida pela transformação é denominada calor de reação.

Se uma reação é:

- (0) exotérmica, o sistema perde calor e a vizinhança ganha a mesma quantidade perdida pelo sistema.
(1) endotérmica, o sistema ganha calor e a vizinhança perde a mesma quantidade recebida pelo sistema.
(2) exotérmica, sua entalpia final é menor que sua entalpia inicial, logo sua variação de entalpia (ΔH) é menor que zero.
(3) endotérmica, sua entalpia final é maior que sua entalpia inicial, logo sua variação de entalpia (ΔH) é maior que zero.

Aponte a(s) alternativa(s) correta(s).

- 24 (Univali-SC) Em um texto encontramos a seguinte frase: "Quando a água sofre fusão, ocorre uma reação química exotérmica". Na frase há:

- a) apenas um erro, porque a água não se funde.
b) apenas um erro, porque a reação química é endotérmica.
c) apenas um erro, porque não se trata de uma reação química, mas de processo químico.
d) dois erros, porque não se trata de reação química nem o processo químico é exotérmico.
e) três erros, porque a água não se funde, não ocorre reação química e o processo físico é endotérmico.

- 25 (UFMG) A dissolução de cloreto de sódio sólido em água foi experimentalmente investigada, utilizando-se dois tubos de ensaio, um contendo cloreto de sódio sólido e o outro, água pura, ambos à temperatura ambiente. A água

foi transferida para o tubo que continha o cloreto de sódio. Logo após a mistura, a temperatura da solução formada decresceu pouco a pouco.

Considerando-se essas informações, o que é **correto** afirmar?

- a) A entalpia da solução é maior que a entalpia do sal e da água separados.
b) O resfriamento do sistema é causado pela transferência de calor da água para o cloreto de sódio.
c) O resfriamento do sistema é causado pela transferência de calor do cloreto de sódio para a água.
d) O sistema libera calor para o ambiente durante a dissolução.

- 26 (UFPA) Considere a reação:



- a) Qual o valor da variação de entalpia?
b) A reação é endotérmica ou exotérmica?
c) Represente a reação em um gráfico de entalpia \times caminho da reação.
d) Represente graficamente a reação inversa.

- 27 Qual é o trabalho realizado pela reação $C (s) + O_2 (g) \longrightarrow CO_2 (g)$ a 27 °C?

- 28 Em uma reação química realizada a temperatura constante, encontramos os seguintes valores termodinâmicos:

$$\Delta E = -3,2 \text{ kcal} \quad \Delta H = -3,6 \text{ kcal}$$

Pergunta-se:

- a) A reação é exotérmica ou endotérmica?
b) A reação se processa com aumento ou com diminuição de volume?
c) Qual é o trabalho correspondente?

3 FATORES QUE INFLUEM NAS ENTALPIAS (OU CALORES) DAS REAÇÕES

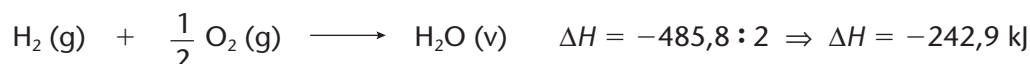
3.1. Influência das quantidades de reagentes e de produtos

A quantidade de calor liberada ou absorvida em uma reação depende, em primeiro lugar, das **quantidades dos reagentes e dos produtos** que participam da reação. Por convenção, considera-se que o valor de ΔH , escrito ao lado de uma equação química, seja referente às **quantidades em mols escritas na equação**; por exemplo, a equação:



já indica que há liberação de 485,8 kJ quando **2 mols** de hidrogênio reagem com **1 mol** de oxigênio, produzindo **2 mols** de água.

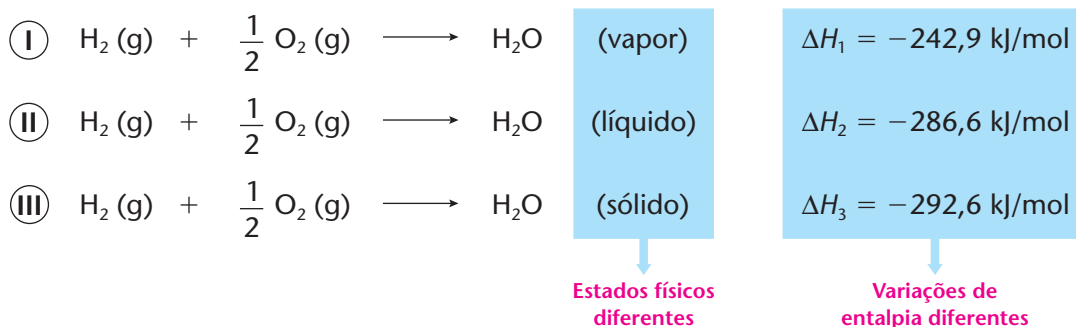
Se a equação for multiplicada ou dividida por um número, o mesmo acontecerá com a quantidade de calor; assim, por exemplo, dividindo a equação acima por 2, temos:



A entalpia de uma reação química depende também de uma série de **fatores físicos**, presentes durante essa reação. É o que estudaremos agora.

3.2. Influência do estado físico dos reagentes e dos produtos da reação

Considere os seguintes exemplos:

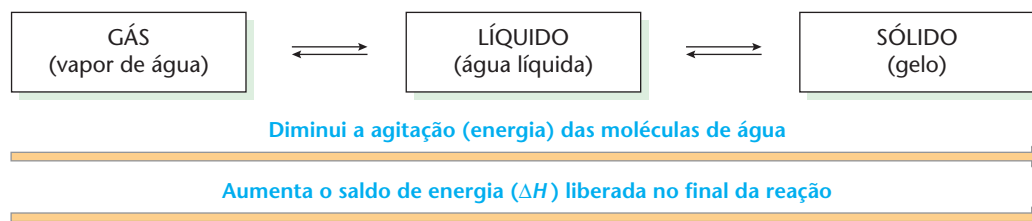


Nos exemplos acima, notamos que o simples fato de a água formada se apresentar nos estados de **vapor**, **líquido** e **sólido** (gelo) já altera a entalpia da reação. Notamos também que o **valor absoluto** de ΔH varia na seguinte ordem:

$$|\Delta H_3| > |\Delta H_2| > |\Delta H_1|$$

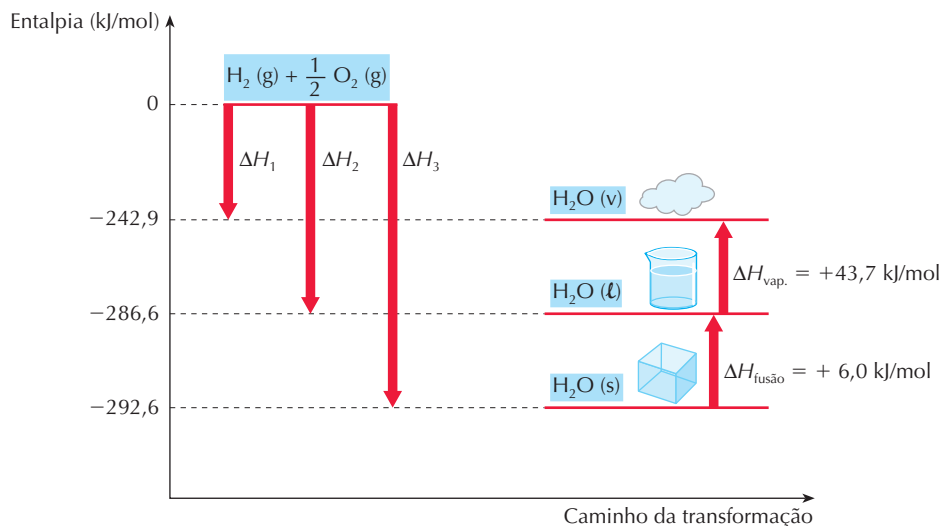
Por que isso acontece?

Podemos dizer que o fenômeno químico em si $\left(\text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} \right)$ produz uma certa quantidade de energia. Uma parte dessa energia ficará "dentro" da água produzida, na forma de agitação de suas moléculas — no estado de vapor, o grau de agitação (energia) das moléculas é máximo; no estado líquido, tem intensidade intermediária; e, no estado sólido, a agitação é mínima. Conseqüentemente, o saldo de energia que "sobra" e será liberado pela reação, na forma de calor, será: relativamente menor, com a água na forma de vapor; intermediário, com a água líquida; e maior, com a água na forma sólida. Em resumo, temos:



Note que esse raciocínio é uma simples aplicação da contabilidade de energia (balanço energético), exigido pelo princípio da conservação da energia.

O que acabamos de explicar pode ser traduzido pelo gráfico seguinte:



As diferenças entre ΔH_1 , ΔH_2 e ΔH_3 , mostradas no gráfico, correspondem às quantidades de calor, liberadas ou absorvidas, durante as mudanças de estado físico da água. Verifica-se experimentalmente que o **calor latente de vaporização** da água é de 2,43 kJ/g; isso significa que 1 g de água **absorve** 2,43 kJ para evaporar; conseqüentemente, 1 mol (18 g) de água vai absorver 43,7 kJ para evaporar; esse valor é chamado, por isso, de entalpia (ou calor) **molar** de vaporização da água. Ora, esse valor corresponde exatamente à diferença entre as variações de entalpia verificadas nas equações (I) e (II) da página anterior.

$$\Delta H_{\text{vap.}} = \Delta H_1 - \Delta H_2 \Rightarrow \Delta H_{\text{vap.}} = -242,9 - (-286,6) \Rightarrow \Delta H_{\text{vap.}} = +43,7 \text{ kJ/mol}$$

A propósito, podemos dizer que o calor latente de vaporização da água é algo que podemos sentir na própria pele. De fato, quando suamos, é sinal de que o organismo está procurando se “livrar” do excesso de calor; e a água contida no suor, ao evaporar, “rouba” de nossa pele 43,7 kJ/mol, provocando uma diminuição de temperatura que somos capazes de sentir. Por outro lado, em uma sauna úmida, a sensação de calor deve-se, em parte, ao vapor d’água que se condensa sobre a pele e libera os 43,7 kJ/mol.

FRANK & ERNEST © By Bob Tahves



Passando agora à fronteira sólido/líquido, ocorre que o **calor latente de fusão** do gelo vale 334 J/g, indicando que 1 g de gelo **absorve** 334 J para fundir; conseqüentemente, 1 mol (18 g) de gelo vai absorver 6.012 J (ou, aproximadamente, 6,0 kJ) para se fundir; este valor é chamado, por isso, de entalpia (ou calor) **molar** de fusão do gelo e corresponde exatamente à diferença entre as variações de entalpia verificadas nas equações (I) e (II), dadas na página 107.

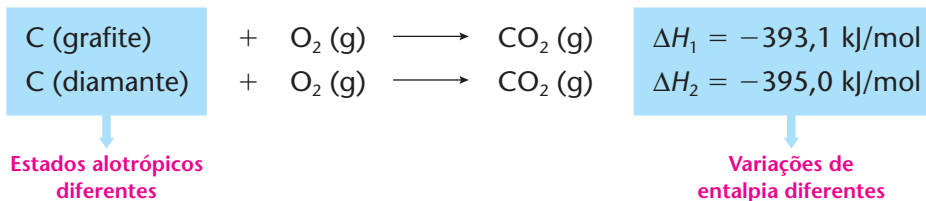
$$\Delta H_{\text{fusão}} = \Delta H_2 - \Delta H_3 \Rightarrow \Delta H_{\text{fusão}} = -286,6 - (-292,6) \Rightarrow \Delta H_{\text{fusão}} = +6,0 \text{ kJ/mol}$$

3.3. Influência do estado alotrópico

Influem também na entalpia ou calor de uma reação as diferentes **formas alotrópicas** apresentadas pelos elementos químicos, como por exemplo:

- carbono, como grafite ou diamante;
- enxofre, monoclinico ou rômico;
- fósforo, branco ou vermelho;
- oxigênio, como gás oxigênio (O_2) ou ozônio (O_3).

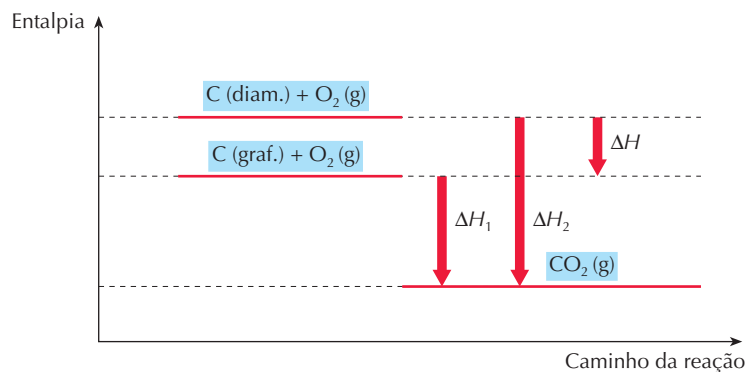
Por exemplo:



Por que isso acontece?

Porque o diamante possui, em sua estrutura cristalina, maior quantidade de entalpia “acumulada” do que a grafite; por ocasião da queima, essa quantidade adicional de conteúdo de calor é liberada, o que explica o maior ΔH da segunda reação. Mais uma vez, vemos em funcionamento a contabilidade de energia (ou balanço energético) exigida pelo princípio da conservação da energia.

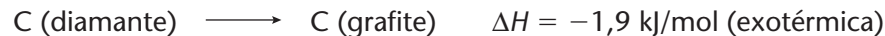
Graficamente, temos:



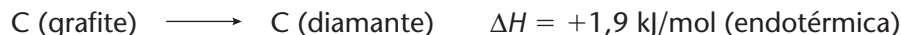
Com esse gráfico e os valores de entalpia acima, calculamos:

$$\Delta H = \Delta H_2 - \Delta H_1 \Rightarrow \Delta H = -395,0 - (-393,1) \Rightarrow \Delta H = -1,9 \text{ kJ/mol}$$

Essa diferença corresponde à reação:



Ou, no processo inverso:



Como regra geral, podemos dizer que a forma alotrópica de **entalpia maior** é a **mais reativa**; e a de **entalpia menor** é a **mais estável** (e portanto **mais abundante** quando ocorre na natureza). No último exemplo, a grafite é, sem dúvida, mais estável (e mais abundante na natureza) do que o diamante.

Lembramos que, atualmente, é possível fabricar diamantes sintéticos. Como o diamante possui entalpia muito elevada, sua produção é muito cara, pois exige altas temperaturas (da ordem de $3.000^\circ C$) e altas pressões (acima de 100.000 atm). Contudo existe um tipo de diamante sintético ultracristalino que vem sendo produzido a uma temperatura menor que $800^\circ C$ e que está sendo usado para auxiliar no transplante de retinas artificiais em pessoas que ficaram cegas no decorrer de suas vidas.

Conclusões idênticas são válidas para as formas alotrópicas de outros elementos químicos. Assim, podemos dizer que:

- o enxofre rômico é mais estável (menos reativo) que o monoclinico;
- o fósforo vermelho é mais estável (menos reativo) que o branco;
- o oxigênio (O_2) é mais estável (menos reativo) que o ozônio (O_3).

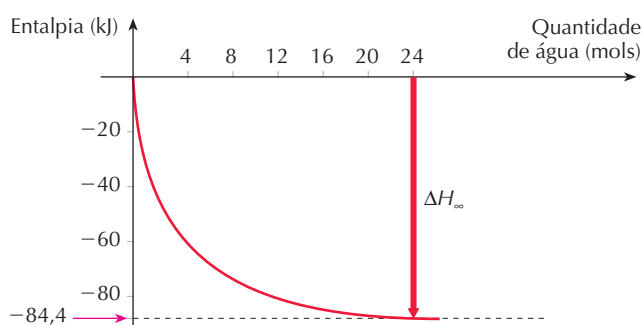
3.4. Influência da dissolução/diluição

Você já reparou que a dissolução da soda cáustica (NaOH) na água é acompanhada por aquecimento? Nesse caso, dizemos que a dissolução é exotérmica.

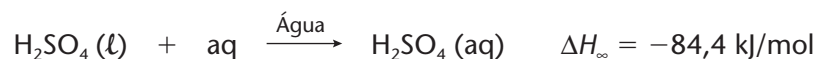
Outras vezes, a dissolução é endotérmica. Por exemplo, dissolvendo tiosulfato de sódio (Na₂S₂O₃) em água, o frasco fica gelado.

Vamos imaginar agora a seguinte experiência: **1 mol** de ácido sulfúrico (H₂SO₄) é dissolvido a 25 °C em **quantidades crescentes de água**. Verificamos que, **até certo limite**, quanto maior a quantidade de água, maior será o calor total liberado na dissolução, de acordo com a tabela e o gráfico:

Número de mols de água usado na dissolução	Calor liberado ΔH (kJ)
0	Zero
1	-28,0
2	-40,9
4	-54,3
8	-63,1
16	-70,2
∞	-84,4



Notamos que, mesmo aumentando infinitamente a quantidade de água de dissolução, a quantidade total de calor liberado **tende para um certo limite**. Essa quantidade **máxima** de calor, que é liberada pela dissolução de 1 mol de ácido sulfúrico, é denominada **entalpia (ou calor) de diluição total (ou infinita)** da substância, e escreve-se:



em que a abreviação **aq** indica **meio aquoso**.

Evidentemente, falar em diluição **total** ou **infinita** é apenas força de expressão. No exemplo anterior, não é necessário dissolver 1 mol de H₂SO₄ numa quantidade “infinita” de água para que haja liberação de 84,4 kJ, pois com cerca de 24 mols de água já se consegue esse resultado.

Devemos salientar que, nas **reações em solução**, admite-se sempre que os reagentes já estejam nesse estado de **diluição total** ou **infinita**.

COMPRESSAS DE EMERGÊNCIA

Uma aplicação interessante do calor de dissolução são as compressas de emergência, que estão à venda em vários países. Elas são usadas como primeiro-socorro nas contusões sofridas, por exemplo, em práticas esportivas.

Existe a **compressa quente**, que é um saco de plástico com uma ampola de água e um produto químico seco (cloreto de cálcio ou sulfato de magnésio, por exemplo). Com uma leve pancada, a ampola se quebra e a água dissolve o produto químico, liberando calor:



Analogamente, a **compressa fria** contém um produto químico de dissolução endotérmica (como nitrato de amônio, por exemplo).



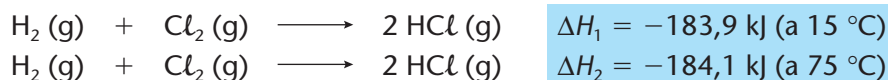
Essas compressas não são reutilizáveis e seu efeito dura cerca de 30 minutos.



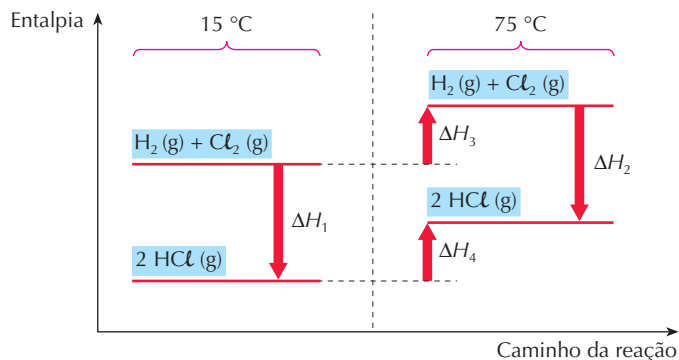
MICHAEL NEMETH / THE IMAGE BANK-GETTY IMAGES

3.5. Influência da temperatura na qual se efetua a reação química

Considere os seguintes exemplos:



Ou, graficamente:



Considerando que a reação é a mesma, por que ΔH_1 é diferente de ΔH_2 ?

Simplesmente porque a quantidade de calor ΔH_3 (necessária para aquecer a mistura $\text{H}_2 + \text{Cl}_2$ de 15°C para 75°C) é diferente da quantidade de calor ΔH_4 (necessária para aquecer 2HCl de 15°C para 75°C), em decorrência da diferença entre o calor específico da mistura $\text{H}_2 + \text{Cl}_2$ e o calor específico do HCl . Mais uma vez, estamos fazendo uma contabilidade de energia, como nos obriga o princípio da conservação da energia.

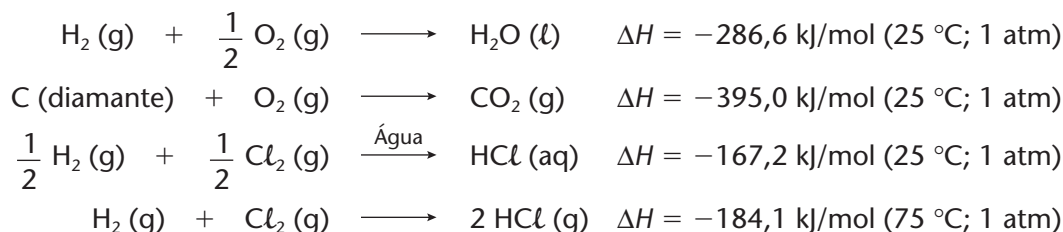
3.6. Influência da pressão

A pressão praticamente não influi nos calores de reações que envolvem sólidos e líquidos. Mesmo em reações que envolvem gases, a influência da pressão é muito pequena, tornando-se perceptível somente em pressões elevadíssimas (da ordem de 1.000 atm). Sendo assim, não devemos nos preocupar com a influência da pressão em nossos cálculos.

4 EQUAÇÃO TERMOQUÍMICA

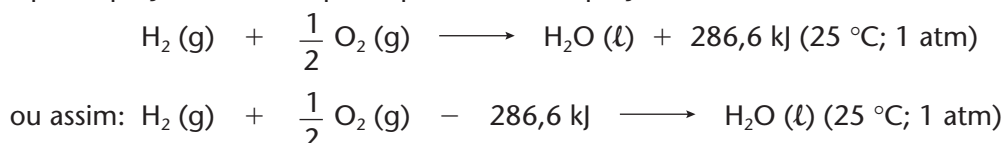
Equação termoquímica é a equação química à qual acrescentamos a entalpia da reação e na qual mencionamos todos os fatores que possam influir no valor dessa entalpia.

Exemplos:



É importante observar que a **quantidade de calor**, expressa pelo ΔH , **sempre se refere às quantidades dos reagentes e dos produtos** que aparecem escritas na equação termoquímica.

Antigamente as equações termoquímicas eram escritas colocando-se o **calor** como um dos termos da própria equação. Por exemplo, a primeira das equações escritas acima ficaria:



REVISÃO

Responda em seu caderno

- A que se deve a alteração no ΔH decorrente dos estados físicos dos reagentes e dos produtos?
- Em uma reação exotérmica, como o calor liberado varia com os estados físicos dos produtos (gasoso, líquido e sólido)?
- Qual é o valor de entalpia da forma alotrópica mais estável de um elemento?
- O que é calor (ou entalpia) de diluição total?
- A temperatura na qual uma reação é efetuada influi na variação de entalpia? Por quê?
- O que é uma equação termoquímica?

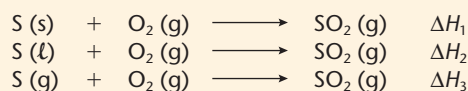


EXERCÍCIOS

Registre as respostas em seu caderno

Exercício resolvido

- 29 Coloque as reações mencionadas abaixo em ordem crescente de liberação de calor, indicando esse fato em um gráfico de entalpia.



Resolução

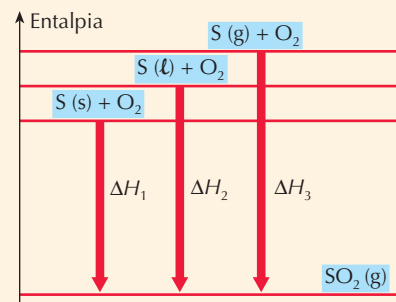
À medida que uma substância passa, sucessivamente, do estado sólido para o líquido e para o gasoso, sua entalpia ou conteúdo de calor vai aumentando. Aplicando essa idéia ao enxofre, que é o **único que se altera fisicamente, nas três reações dadas**, e considerando que a **reação de combustão é sempre exotérmica**, temos o gráfico ao lado.

Note que ΔH_1 , ΔH_2 e ΔH_3 são negativos (reação exotérmica), mas em valor absoluto temos:

$$|\Delta H_1| < |\Delta H_2| < |\Delta H_3|$$

que representa a ordem de liberação de calor.

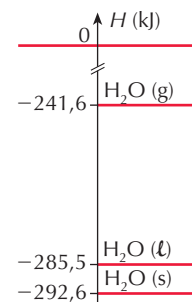
Concluimos então que o enxofre gasoso, ao queimar-se, libera mais calor do que o enxofre líquido, e este libera mais calor do que o enxofre sólido.



- 30 (UFSM-RS) Observe o diagrama ao lado.

De acordo com esse diagrama, o que se pode concluir da transformação?

- $\text{H}_2\text{O (g)} \longrightarrow \text{H}_2\text{O (l)}$, $\Delta H = -43,9 \text{ kJ}$ e o processo é exotérmico.
- $\text{H}_2\text{O (l)} \longrightarrow \text{H}_2\text{O (g)}$, $\Delta H = +43,9 \text{ kJ}$ e o processo é exotérmico.
- $\text{H}_2\text{O (s)} \longrightarrow \text{H}_2\text{O (g)}$, $\Delta H = -51,0 \text{ kJ}$ e o processo é endotérmico.
- $\text{H}_2\text{O (g)} \longrightarrow \text{H}_2\text{O (s)}$, $\Delta H = +51,0 \text{ kJ}$ e o processo é endotérmico.
- $\text{H}_2\text{O (s)} \longrightarrow \text{H}_2\text{O (l)}$, $\Delta H = -7,1 \text{ kJ}$ e o processo é endotérmico.



- 31 (UFRRJ) O que acontece com a temperatura da solução quando o cloreto de amônio (NH_4Cl) se dissolve em água, formando uma solução de caráter ácido — pH inferior a sete — na qual ocorre absorção de calor ($\Delta H = + 3,9 \text{ kcal/mol}$)?

- Decompõe a água.
- Diminui.
- Aumenta a concentração do soluto.
- Aumenta.
- Permanece a mesma.

- 32 (Mackenzie-SP)
- $$\begin{array}{l} \text{C (grafite)} + \text{O}_2 \text{ (g)} \longrightarrow \text{CO}_2 \text{ (g)} \quad \Delta H = -94,0 \text{ kcal} \\ \text{C (diamante)} + \text{O}_2 \text{ (g)} \longrightarrow \text{CO}_2 \text{ (g)} \quad \Delta H = -94,5 \text{ kcal} \end{array}$$

Relativamente às equações acima, fazem-se as seguintes afirmações:

- C (grafite) é a forma alotrópica menos energética.
- As duas reações são endotérmicas.
- Se ocorrer a transformação de C (diamante) em C (grafite), haverá liberação de energia.
- C (diamante) é a forma alotrópica mais estável.

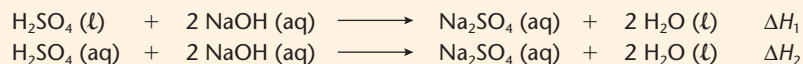
Identifique as informações corretas.

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



Exercício resolvido

- 33 A entalpia de diluição total do H_2SO_4 é $\Delta H = -20,2$ kcal/mol. Conseqüentemente, qual das reações abaixo libera maior quantidade de calor?



Qual é o valor absoluto da diferença $\Delta H_1 - \Delta H_2$?

Resolução

Quando o enunciado do problema diz que “a entalpia de diluição total do H_2SO_4 é $\Delta H = -20,2$ kcal/mol”, significa que, dissolvendo-se **1 mol** de H_2SO_4 (ℓ) em bastante água até chegarmos ao H_2SO_4 (aq), o **máximo** de calor liberado será 20,2 kcal (note que o sinal **negativo** do ΔH indica **calor liberado**). Verificando então que a **única diferença** entre as duas equações é H_2SO_4 (ℓ) e H_2SO_4 (aq), concluímos que a primeira reação irá liberar maior quantidade de calor, pois ao calor da própria reação irá somar-se o calor da diluição total do H_2SO_4 (ℓ). Matematicamente, podemos escrever: $|\Delta H_1| > |\Delta H_2|$. Evidentemente, a resposta à segunda pergunta, “Qual é o valor absoluto da diferença $\Delta H_1 - \Delta H_2$?”, são os mesmos 20,2 kcal.

- 34 (UFPEL-RS) Ao preparar argamassa, o pedreiro mistura água na cal viva ou cal virgem (CaO). Essa reação provoca grande liberação de calor e produz a cal extinta — $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (aq).

A cal viva usada é obtida a partir do carbonato de cálcio (CaCO_3), através de sua decomposição térmica. As equações termoquímicas que envolvem os processos citados acima são:

- I. decomposição do CaCO_3

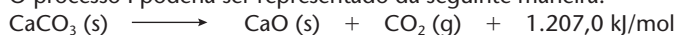


- II. formação da cal extinta



Com relação aos processos I e II, o que se pode afirmar?

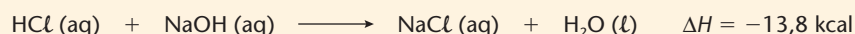
- O processo II apresenta entalpia dos produtos menor que a dos reagentes, sendo, por isso, exotérmico.
- Os processos I e II são exotérmicos.
- O processo I apresenta entalpia dos produtos maior que a dos reagentes, sendo, por isso, exotérmico.
- O processo I poderia ser representado da seguinte maneira:



- Os processos I e II absorvem calor, sendo endotérmicos.

Exercício resolvido

- 35 Sabendo-se que:

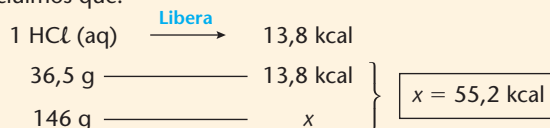


pergunta-se:

- A reação é exotérmica ou endotérmica?
- Qual é a quantidade de calor envolvida na neutralização de 146 g de HCl (aq), segundo a equação acima?

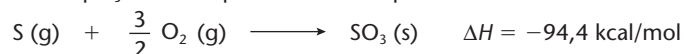
Resolução

- A reação é exotérmica, de acordo com o valor negativo do ΔH dado.
- Da própria equação, concluímos que:



Observação: Voltamos a lembrar que muitos problemas de Termoquímica vêm associados ao **cálculo estequiométrico**.

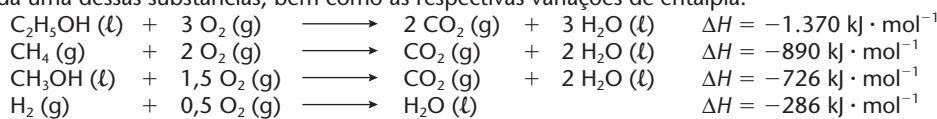
- 36 (Unisinos-RS) Considerando a equação termoquímica abaixo representada:



podemos afirmar que, na formação de 200 g de trióxido de enxofre:

- ocorre a liberação de 94,4 kcal, uma vez que a reação é exotérmica.
- ocorre a absorção de 94,4 kcal, uma vez que a reação é endotérmica.
- ocorre a liberação de 169,5 kcal, uma vez que a reação é exotérmica.
- ocorre a absorção de 236 kcal, uma vez que a reação é endotérmica.
- ocorre a liberação de 236 kcal, uma vez que a reação é exotérmica.

- 37 (UFMG) Etanol, metano e metanol são combustíveis de uso amplo. Hidrogênio molecular, utilizado nos ônibus espaciais, tem sido objeto de muitos estudos visando a seu maior uso. São dadas as equações das reações de combustão completa de 1 mol de cada uma dessas substâncias, bem como as respectivas variações de entalpia.



As massas molares de etanol, metano, metanol e hidrogênio molecular são, respectivamente, 46 g/mol, 16 g/mol, 32 g/mol e 2 g/mol.

Considerando o calor liberado pela queima de um grama de cada uma dessas substâncias, o combustível mais eficiente é:

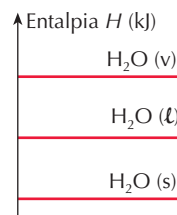
- a) etanol b) hidrogênio c) metano d) metanol
- 38 (Mackenzie-SP) A queima de 4,0 kg de metano (CH_4) liberou 53.200 kcal. O calor de combustão de um mol de metano é igual a:
(Dado: massa molar do metano = 16 g/mol)
- a) 13.300 kcal b) 0,66 kcal c) 212,8 kcal d) 13,3 kcal e) 212.800 kcal

EXERCÍCIOS COMPLEMENTARES

Registre as respostas em seu caderno

- 39 (Unicamp-PR) Dado o gráfico ao lado, o que podemos afirmar em relação à formação de um iceberg?

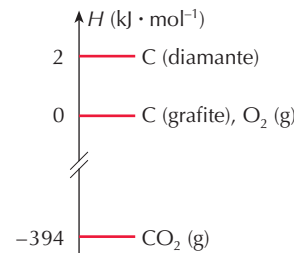
- a) É um processo endotérmico.
b) É um processo exotérmico.
c) Apresenta ΔH positivo.
d) Apresenta ΔH igual a zero.
e) Não libera nem absorve calor.



- 40 (UFMG) Considere o diagrama de entalpia, ao lado, envolvendo o dióxido de carbono e as substâncias elementares diamante, grafite e oxigênio.

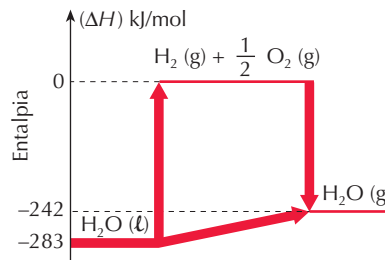
Considerando esse diagrama, identifique a afirmativa falsa.

- a) A transformação do diamante em grafite é exotérmica.
b) A variação de entalpia na combustão de 1 mol de diamante é igual a $-392 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.
c) A variação de entalpia na obtenção de 1 mol de $\text{CO}_2(\text{g})$, a partir da grafita, é igual a $-394 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.
d) A variação de entalpia na obtenção de 1 mol de diamante, a partir da grafita, é igual a $2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.



- 41 (Cesgranrio-RJ) Considere o diagrama de entalpia ao lado. Escolha a opção que contém a equação termoquímica correta.

- a) $\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \quad \Delta H = +242 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
b) $\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \longrightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \quad \Delta H = -41 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
c) $\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \longrightarrow \text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) \quad \Delta H = +283 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
d) $\text{H}_2\text{O}(\text{g}) \longrightarrow \text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) \quad \Delta H = 0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
e) $\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \quad \Delta H = +41 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$



- 42 (UFSCar-SP) Ao misturar uma solução aquosa de iodeto de potássio com uma solução aquosa de nitrato de chumbo, ocorre a formação imediata de um precipitado amarelo. Aquecendo-se a mistura até próximo da ebulição, o precipitado é totalmente dissolvido, sendo formado novamente com o resfriamento da mistura até a temperatura ambiente. Quanto à fórmula do precipitado formado e à natureza termoquímica de seu processo de dissolução, pode-se afirmar com acerto que são, respectivamente:

- a) KNO_3 — endotérmica c) $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ — exotérmica e) PbI_2 — endotérmica
b) KNO_3 — exotérmica d) PbI_2 — exotérmica

- 43 (FEI-SP) Dada a equação termoquímica:



Na formação de 160 g de dióxido de enxofre:

- a) há liberação de 72 kcal, pois a reação é exotérmica. d) há desprendimento de 180 kcal, pois a reação é exotérmica.
b) há absorção de 72 kcal, pois a reação é endotérmica. e) há absorção de 180 kcal, pois a reação é endotérmica.
c) não há troca de calor, pois a reação é atérmica.

- 44 (PUC-RJ) A mistura de hidrazina (N_2H_4) e peróxido de hidrogênio (H_2O_2) pode ser utilizada na propulsão de foguetes:

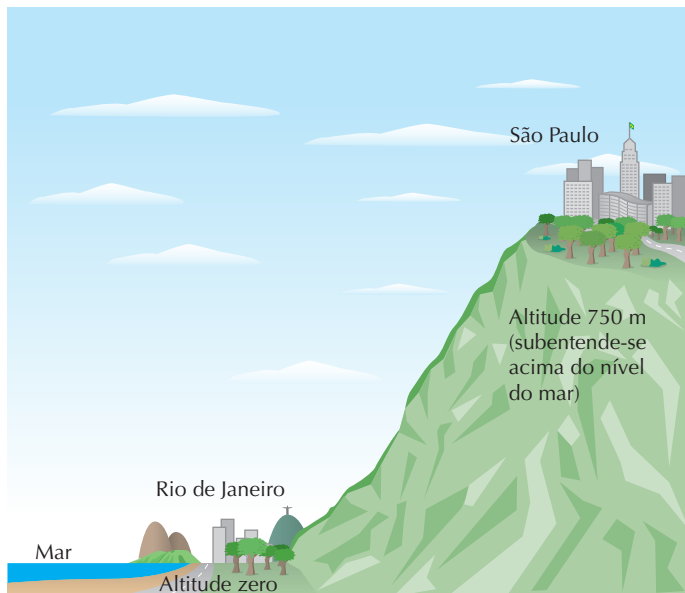


Admitindo que o peróxido de hidrogênio está em excesso e que o rendimento da reação é de 100%, calcule a energia liberada quando se consomem 64 g de hidrazina.

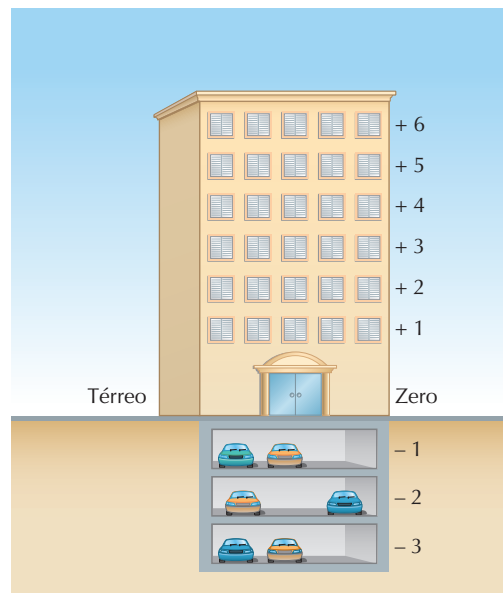
5 CASOS PARTICULARES DAS ENTALPIAS (OU CALORES) DAS REAÇÕES

5.1. Estado padrão dos elementos e dos compostos químicos

Grande parte das medições que nos rodeiam, no dia-a-dia, é feita a partir de um **referencial arbitrário**, como ilustramos nos exemplos abaixo:



Considera-se **arbitrariamente** que o nível do mar tem **altitude zero**; a partir daí, medem-se as demais altitudes.



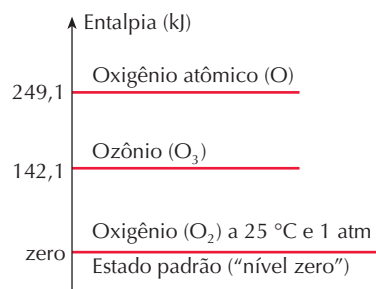
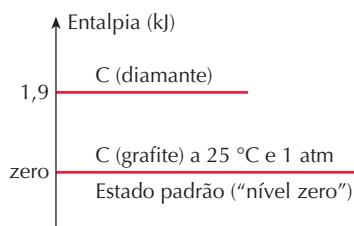
Em um edifício, pode-se considerar o térreo, **arbitrariamente**, como o **andar zero**; os andares superiores serão +1, +2, +3, etc., e os andares do subsolo serão -1, -2, -3, etc.

Também na Termoquímica é interessante escolher um nível de referência para os valores da entalpia e atribuir a ele o valor zero. Isso é feito dizendo-se que:

Um elemento ou composto químico está no **estado padrão** quando se apresenta em seu estado (físico, alotrópico ou cristalino) **mais comum e estável**, a 25 °C e a 1 atm de pressão.

Toda **substância simples**, no estado padrão, tem entalpia igual a zero.

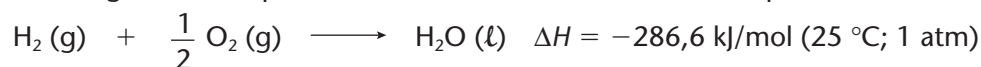
Por exemplo:



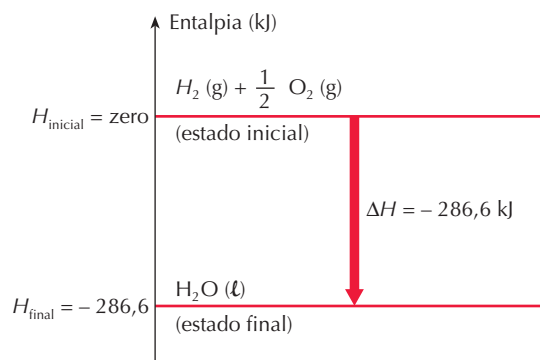
Note que somente estarão no "nível zero" as **substâncias simples**, em sua forma **mais comum e estável** — para o carbono, essa forma é a grafite; para o oxigênio, a substância O₂; e assim por diante. Conseqüentemente, as **substâncias compostas** estarão sempre em níveis diferentes de zero, isto é, terão sempre uma entalpia **diferente de zero**; é a chamada **entalpia padrão de formação das substâncias**, que veremos a seguir.

5.2. Entalpia (ou calor) padrão de formação de uma substância (ΔH_f^0)

Considere o seguinte exemplo, com todas as substâncias no estado padrão:



A representação gráfica dessa reação é dada abaixo. Podemos interpretar o gráfico da seguinte maneira: o $\text{H}_2(\text{g})$ e o $\frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g})$ estão no nível zero, pois são substâncias simples e estão no estado padrão; notando que a reação é exotérmica, concluímos que o sistema em reação perde energia (calor) para o meio ambiente; conseqüentemente, o produto final — $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ — ficará em um nível de energia mais baixo ($-286,6 \text{ kJ}$).



Voltando ao gráfico, podemos interpretá-lo algebricamente dizendo que:

$$\Delta H = H_{\text{final}} - H_{\text{inicial}} \quad \text{ou} \quad \Delta H = H_{\text{produtos}} - H_{\text{reagentes}}$$

No caso da reação dada, teremos:

$$\Delta H = H_{\text{H}_2\text{O}} - \left(H_{\text{H}_2} + H_{\frac{1}{2}\text{O}_2} \right) \Rightarrow \Delta H = -286,6 - (\text{zero} + \text{zero}) \Rightarrow \Delta H = -286,6 \text{ kJ}$$

Esse valor é chamado de entalpia (ou calor) padrão de formação do $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ e é designado por ΔH_f^0 , em que o expoente **zero** indica o estado padrão, e o índice **f** indica que se trata da entalpia de formação. Formalmente, define-se:

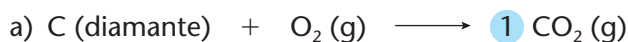
Entalpia (ou calor) padrão de formação de uma substância é a variação de entalpia verificada na formação de **1 mol** da substância, a partir das substâncias simples correspondentes, estando todas no estado padrão.

Pelo fato de se referir à formação de **1 mol** da substância, esse valor é também chamado de **calor molar de formação** da substância.

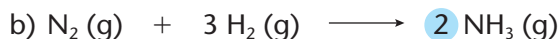
Damos a seguir mais dois exemplos, também a 25°C e 1 atm :



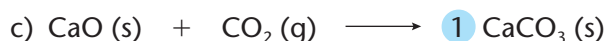
Atenção: tome cuidado para não cometer erros comuns, como por exemplo:



(O ΔH associado a essa equação não representa o calor de formação do CO_2 , pois o diamante não é a forma mais estável do carbono.)



(O ΔH , nessa equação, não representa o calor de formação do NH_3 , pois aí aparecem 2 mols de NH_3 , em vez de 1 mol.)



(O ΔH , nessa equação, não representa o calor de formação do CaCO_3 , pois a reação parte de substâncias compostas e não de substâncias simples.)

Damos a seguir uma tabela com os valores das **entalpias padrão de formação** de algumas substâncias comuns.

Substância	Entalpia de formação (ΔH_f°)	
	kcal/mol	kJ/mol
Ca (s)	Zero	Zero
CaO (s)	-151,9	-634,9
Ca(OH) ₂ (s)	-235,8	-985,6
C (grafite)	Zero	Zero
C (diamante)	+0,5	+2,1
CO (g)	-26,4	-110,3
CO ₂ (g)	-94,1	-393,3
CH ₄ (g)	-17,9	-74,8
CH ₃ OH (l)	-57,0	-238,2
CS ₂ (l)	+21,0	+87,8

Substância	Entalpia de formação (ΔH_f°)	
	kcal/mol	kJ/mol
HF (g)	-64,2	-268,3
HCl (g)	-22,1	-92,3
HBr (g)	-8,7	-36,3
HI (g)	+6,2	+25,9
N ₂ (g)	Zero	Zero
NO (g)	+21,6	+90,1
NH ₃ (g)	-11,0	-45,9
HNO ₃ (l)	-41,4	-173,1
Na (s)	Zero	Zero
NaCl (s)	-98,6	-412,1

O conhecimento das entalpias padrão de formação das substâncias é muito importante, pois permite calcular as variações de entalpia das reações químicas das quais essas substâncias participam.

Vamos calcular a variação de entalpia da reação $\text{NH}_3 \text{ (g)} + \text{HBr (g)} \longrightarrow \text{NH}_4\text{Br (s)}$, conhecendo as seguintes entalpias padrão de formação, em kJ/mol: $\text{NH}_3 \text{ (g)} = -45,9$; $\text{HBr (g)} = -36,3$; $\text{NH}_4\text{Br (s)} = -270,8$.

Como já visto: $\Delta H = H_{\text{produtos}} - H_{\text{reagentes}}$

Nesse caso, temos:

$$\Delta H = H_{f(\text{NH}_4\text{Br})} - (H_{f(\text{NH}_3)} + H_{f(\text{HBr})}) \Rightarrow \Delta H = -270,8 - (-45,9 - 36,3) \Rightarrow \Delta H = -188,6 \text{ kJ/mol}$$

É importante notar que o cálculo das variações de entalpia de todas as reações químicas pode ser efetuado a partir das entalpias padrão de formação das substâncias que participam da reação dada.

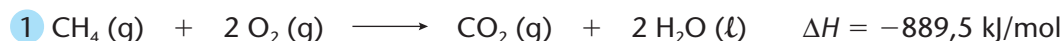
5.3. Entalpia (ou calor) de combustão de uma substância

Entalpia (ou calor) de combustão de uma substância é a variação de entalpia (quantidade de calor liberada) verificada na **combustão total de 1 mol** de uma determinada substância, supondo-se no estado padrão todas as substâncias envolvidas nessa combustão.

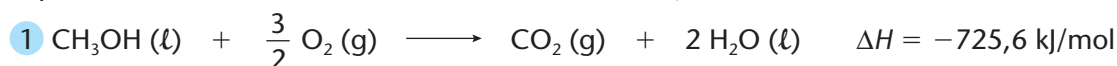
Pelo fato de se referir à combustão total de **1 mol** de uma substância, esse valor também é chamado de **calor molar de combustão**.

Por exemplo, a 25 °C e 1 atm, temos:

- entalpia (ou calor) de combustão do metano (CH₄):



- entalpia (ou calor) de combustão do álcool metílico (CH₃OH):



Note que ΔH , nesses exemplos, é sempre **negativo**, pois as reações de combustão são sempre **exotérmicas**.

É muito comum medir a entalpia de combustão de uma substância orgânica como nos dois exemplos anteriores. Nesse caso, considera-se sempre **combustão total** aquela que leva à formação de CO₂ e H₂O.

A tabela seguinte apresenta os valores das **entalpias de combustão** de algumas substâncias orgânicas comuns:

Substância	Fórmula	Entalpia de combustão	
		kcal/mol	kJ/mol
Metano	CH ₄ (g)	-212,8	-889,5
Etano	C ₂ H ₆ (g)	-372,8	-1.558,3
Acetileno	C ₂ H ₂ (g)	-310,6	-1.298,3
Benzeno	C ₆ H ₆ (l)	-781,0	-3.264,6
Etanol	C ₂ H ₅ OH (l)	-326,7	-1.365,6
Ácido acético	CH ₃ COOH (l)	-209,4	-875,3
Glicose	C ₆ H ₁₂ O ₆ (g)	-673,0	-2.813,1
Sacarose	C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁ (s)	-1.348,9	-5.638,4

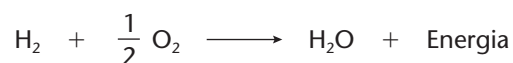
Esses valores são facilmente medidos com a bomba calorimétrica, que vimos na página 97. Por esse motivo, as entalpias de combustão são muito empregadas no cálculo das variações de entalpia de outras reações químicas.

PIRATAS DO TIETÊ – Laerte



HIDROGÊNIO — COMBUSTÍVEL DO FUTURO?

O primeiro estágio de propulsão do ônibus espacial norte-americano é formado por dois foguetes laterais, que contêm H₂ e O₂, os quais reagem segundo a equação:



O uso do hidrogênio como combustível tem duas grandes vantagens: o produto formado (H₂O) não é poluente e a energia liberada na combustão é muito grande — seu poder calorífico é igual a 142.000 kJ/kg.

Considerando que os combustíveis comuns — carvão, petróleo, gás natural, etc. — são poluentes e tendem a se esgotar no futuro, o hidrogênio se apresenta como uma boa alternativa para movimentar veículos, queimar em fogões domésticos, aquecer casas em lugares frios, etc. Em automóveis, por exemplo, poderiam ser utilizadas as chamadas **células de combustão** (já em uso nos ônibus espaciais), nas quais se emprega a reação $\text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \longrightarrow \text{H}_2\text{O}$ para produzir energia elétrica; a energia assim gerada acionaria o motor elétrico do veículo, com um aproveitamento de energia 50% maior que o do motor a gasolina.

Em meio às vantagens que citamos há, porém, dois grandes problemas a serem resolvidos para viabilizar a adoção do hidrogênio como combustível em larga escala: sua **produção** e sua **armazenagem**.



Atualmente, cerca de 96% do hidrogênio no mundo vêm:

- do carvão ($C + H_2O \xrightarrow{\Delta} CO + H_2$);
- do gás natural ($CH_4 + H_2O \xrightarrow{\Delta} CO + 3 H_2$);
- do petróleo ($C_8H_{18} \longrightarrow 8 C + 9 H_2$).

Note que esses processos partem de combustíveis fósseis, que trazem as desvantagens já apontadas — a poluição ambiental e o esgotamento desses combustíveis. Uma alternativa atraente é a decomposição da água ($H_2O \longrightarrow H_2 + 0,5 O_2$), pois a água é praticamente inesgotável na natureza e, além disso, seria recuperada na própria combustão do hidrogênio ($H_2 + 0,5 O_2 \longrightarrow H_2O$). O grande problema é que a decomposição da água se torna muito cara, pois exige muita energia. Essa decomposição pode ser feita por meio de eletrólise, mas o alto consumo de eletricidade torna esse processo antieconômico — o que pode ser resolvido se, no futuro, o melhor aproveitamento da energia solar gerar eletricidade a baixo custo. Buscando um caminho diferente para produzir o hidrogênio, cientistas estão tentando imitar a síntese clorofiliana, realizada pelos vegetais, na qual a luz solar é aproveitada para decompor a água. Somente o futuro mostrará a viabilidade desses processos.

O segundo grande problema no uso do hidrogênio é a sua armazenagem. O gás hidrogênio tem densidade muito baixa (1 mol de H_2 pesa 2 g e, nas CNPT, ocupa 22,4 L; sua densidade, portanto, é igual a $\frac{2}{22,4} = 0,089 \text{ g/L}$, nas CNPT). Conseqüentemente, armazenar hidrogênio requer ou reci-

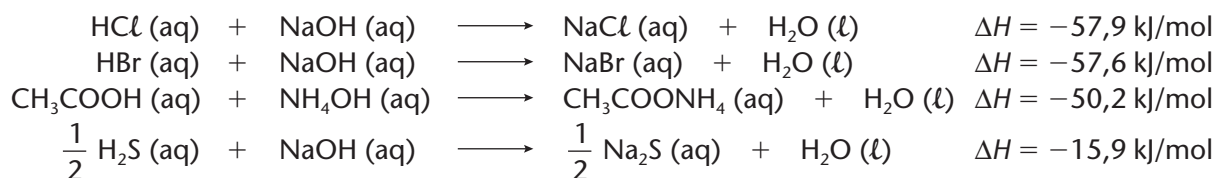
ipientes muito grandes ou, após muita compressão, recipientes metálicos resistentes — isto é, de paredes grossas, portanto muito pesados. Outra opção seria liquefazer o hidrogênio, mas essa operação é difícil e cara, pois o hidrogênio somente se liquefaz a $-253 \text{ }^\circ\text{C}$; e, uma vez liquefeito, deve ser guardado em recipientes resistentes e com isolamento térmico perfeito. Para complicar ainda mais o problema da armazenagem, o hidrogênio é altamente inflamável — haja vista os acidentes com o dirigível Hindenburg (foto 1) e com o ônibus espacial Challenger (foto 2).



Não se esqueça, porém, de que é vencendo dificuldades que a ciência e a tecnologia evoluem. Assim sendo, o hidrogênio ainda pode vir a ser — talvez num futuro bem próximo — o combustível “limpo” de que tanto necessitamos.

5.4. Entalpia (ou calor) de neutralização

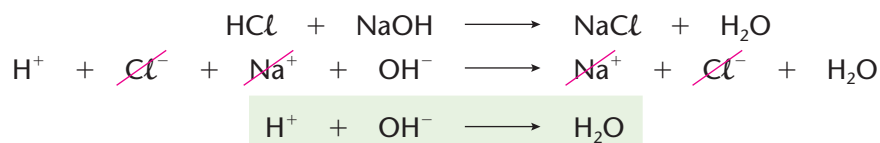
A reação de neutralização — ácido + base \longrightarrow sal + água — é sempre **exotérmica**; conseqüentemente, ΔH é sempre **negativo**. Por exemplo:



É importante observar que, **quando o ácido e a base são ambos fortes** (como acontece nos dois primeiros exemplos), a **entalpia de neutralização é constante e vale aproximadamente $-57,9 \text{ kJ/mol}$** .

Por que acontece isso?

Basta lembrar que **ácidos e bases fortes estão completamente dissociados** e seguir a seqüência abaixo:



Ora, quaisquer que sejam o ácido e a base fortes considerados, o resultado final é sempre $\text{H}^+ + \text{OH}^- \longrightarrow \text{H}_2\text{O}$; e, se a equação final é sempre a mesma, é justo que o calor liberado seja sempre o mesmo:

$$\Delta H = -57,9 \text{ kJ/mol}$$

Entretanto, se o ácido e/ou a base forem **fracos**, **não haverá ionização total** e o **calor liberado será menor**, pois uma parte da energia, que seria liberada pela reação, é gasta no trabalho de ionização do ácido e/ou da base. Foi o que aconteceu no terceiro e no quarto exemplos anteriores.

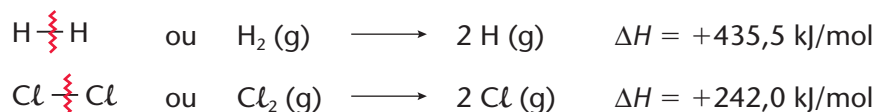
Dessas considerações, resulta a seguinte definição:

Entalpia (ou calor) de neutralização é a variação de entalpia (quantidade de calor liberada) verificada na neutralização de 1 mol de H^+ do ácido por 1 mol de OH^- da base, supondo-se todas as substâncias em diluição total ou infinita, a 25 °C e 1 atm.

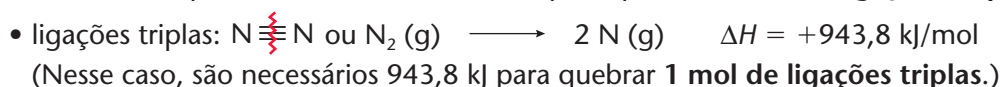
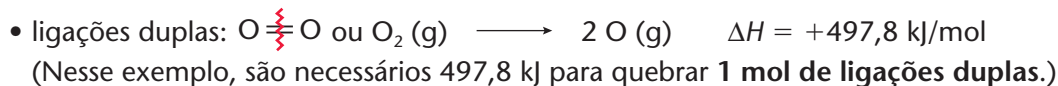
5.5. Energia de ligação

Energia de ligação é a variação de entalpia (quantidade de calor absorvida) verificada na quebra de **1 mol** ($6 \cdot 10^{23}$) de uma determinada ligação química, supondo-se todas as substâncias no **estado gasoso**, a 25 °C e 1 atm.

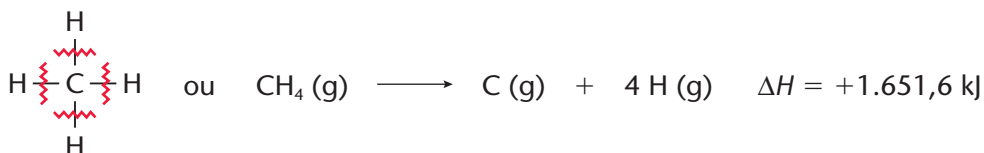
A quebra de ligações é sempre um processo **endotérmico**; portanto ΔH é sempre **positivo**. Por exemplo:



Esses dois exemplos são muito simples, pois se referem a moléculas que contêm **apenas 2 átomos unidos por ligação simples**. Existem, porém, os casos de ligações duplas (como no oxigênio, $\text{O}=\text{O}$) e os de ligações triplas (como no nitrogênio, $\text{N}\equiv\text{N}$). Veja os exemplos seguintes:



Existem ainda os casos de **moléculas poliatômicas**. Seja, por exemplo, o caso do metano:



Nesse exemplo, gastamos 1.651,6 kJ para quebrar **4 ligações C — H**; conseqüentemente, para quebrar **cada ligação C — H**, teremos gasto $1.651,6 \text{ kJ} : 4 = 412,9 \text{ kJ}$ **por mol de ligações C — H**.

Apresentamos, a seguir, uma tabela com os valores das energias de algumas ligações mais comuns:

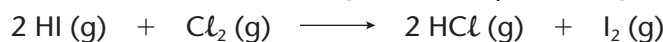
Ligação	Energia de ligação	
	kcal/mol	kJ/mol
C — C	83,2	347,8
C = C	146,8	613,6
C ≡ C	200,6	838,5
H — H	104,2	435,5
O = O	119,1	497,8
N ≡ N	225,8	943,8
F — F	37,0	154,6
Cl — Cl	57,9	242,0
Br — Br	46,1	192,7

Ligação	Energia de ligação	
	kcal/mol	kJ/mol
I — I	36,1	150,9
C — H	98,8	412,9
C — O	85,5	357,4
C = O	178,0	744,0
O — H	110,6	462,3
H — F	135,0	564,3
H — Cl	103,1	430,9
H — Br	87,4	365,3
H — I	71,4	298,4

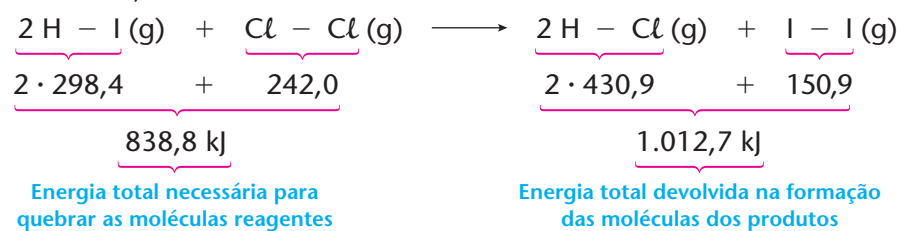
Quanto maior é a energia de ligação, mais forte é a ligação, ou seja, é mais difícil quebrá-la. Pelo contrário, ligações fracas (de energia de ligação pequena) se quebram facilmente. Por exemplo, a água oxigenada (H — O — O — H) se decompõe espontaneamente, pois a energia da ligação O — O é de apenas 144 kJ/mol.

Também é importante observar que, se para quebrar uma ligação **gastamos** energia, no sentido inverso — isto é, quando ligamos dois átomos — a mesma energia nos será **devolvida**. Essa é uma simples consequência do princípio da conservação da energia.

Já vimos que as entalpias padrão de formação das substâncias podem ser usadas para o cálculo das variações de entalpia das reações das quais essas substâncias participam. Analogamente, as energias de ligação também permitem calcular as variações de entalpia das reações químicas. Como exemplo, usando valores da tabela anterior, vamos calcular a variação de entalpia da reação:



Recorrendo à tabela, teremos:

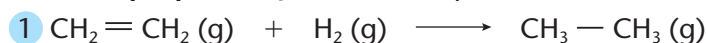


Ora, se gastamos 838,8 kJ para quebrar as moléculas iniciais, mas ganhamos 1.012,7 kJ na formação das moléculas finais, sobrarão $1.012,7 - 838,8 = 173,9$ kJ — liberados, em forma de calor, no final da reação. Conseqüentemente, $\Delta H = -173,9$ kJ.

É importante notar que o cálculo das variações de entalpia de qualquer reação química pode ser efetuado a partir das energias de todas as ligações que existem nos reagentes e produtos da reação considerada.

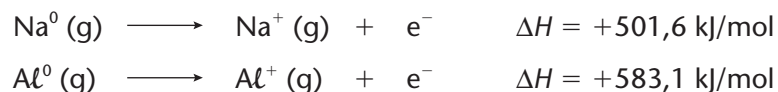
5.6. Generalizações

Primeira: É comum aparecerem outros casos particulares de entalpia ou calor de reação. De modo geral, o ΔH assume o nome da própria reação. Por exemplo:



Essa reação se chama **reação de hidrogenação**; conseqüentemente, seu ΔH é chamado de **entalpia** (ou **calor**) **de hidrogenação**, desde que se refira a **1 mol** de $\text{CH}_2 = \text{CH}_2$ e que todas as substâncias se encontrem em seu estado padrão (25 °C, 1 atm e no estado cristalino e estado físico usual). Por isso podemos ouvir falar em entalpia ou calor de **polimerização**, de **hidratação**, etc.

Segunda: Frequentemente ouvimos falar em energias postas em jogo em processos eletrônicos, como, por exemplo, **energia de ionização**, que é a variação de entalpia (quantidade de calor absorvida) na retirada de um elétron da última camada eletrônica de um átomo no estado gasoso, a 25 °C e 1 atm. É usual expressar a energia por mol de átomos, como, por exemplo:



Evidentemente, a retirada dos elétrons seguintes exigirá maior energia; no caso do alumínio, as retiradas do segundo e do terceiro elétrons exigirão 1.826,6 kJ/mol e 2.758,8 kJ/mol, respectivamente. Usamos, então, os nomes **primeira**, **segunda** ou **terceira energia de ionização**, conforme se considere a retirada do primeiro, segundo ou terceiro elétron, e assim por diante.

Também é interessante observar que na tabela periódica as energias de ionização aumentam da esquerda para a direita num dado período, e de baixo para cima numa dada coluna.

ATIVIDADES PRÁTICAS

ATENÇÃO: Nunca cheire nem experimente substância alguma utilizada nesta atividade.

Para evitar acidentes, os materiais marcados com asterisco (*) devem ser MANUSEADOS EXCLUSIVAMENTE PELO PROFESSOR.

Nenhum dos reagentes deve entrar em contato com a pele, a boca e os olhos, nem deve ser aproximado do nariz.

Óculos de segurança, luvas e aventais protetores são altamente recomendados.

Materiais

- 1 balança
- 3 tubos de ensaio
- 2 g de NaCl
- 2 g de NH₄Cl*
- 2 g de CaCl₂*
- 1 pisseta com água destilada
- 1 proveta de 10 mL
- 3 rolhas, para os tubos de ensaio, com furo para termômetro
- 1 caneta de retroprojektor ou fita adesiva ou etiqueta
- 1 suporte para tubos de ensaio
- 3 termômetros

Procedimento

- Anote em cada tubo de ensaio as fórmulas dos sais que serão utilizados.

- Coloque em cada um dos tubos o respectivo sal.
- Tampe os tubos com a rolha e leia a temperatura acusada pelo termômetro para cada um deles, anotando o resultado no caderno.
- Adicione 5 mL de água em cada um dos tubos e anote novamente no caderno a temperatura acusada pelo termômetro (a temperatura deverá ser registrada apenas quando parar de aumentar ou de diminuir).

Perguntas

- 1) Qual dissolução liberou energia e qual absorveu energia?
- 2) Qual dissolução é exotérmica e qual é endotérmica?
- 3) Escreva a equação termoquímica que representa o processo de dissolução para cada um dos sais (utilize apenas $\Delta H > 0$ ou $\Delta H < 0$ ou $\Delta H = 0$).
- 4) Trace um esboço de diagrama de energia para cada um dos processos de dissolução.
Compressas químicas instantâneas quentes e frias fazem parte dos estoques de primeiros-socorros de alguns atletas, ou até mesmo para aquecer pés e mãos no inverno rigoroso de alguns países. Tente explicar como essas compressas funcionam em termos de processos exo e endotérmicos.

REVISÃO

Responda em seu caderno

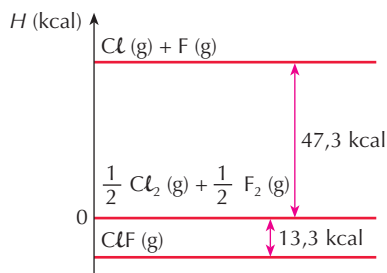
- a) O que é entalpia padrão de formação de uma substância?
- b) O que é entalpia de combustão de uma substância?
- c) O que é entalpia de neutralização?
- d) O que é energia de ligação?



EXERCÍCIOS

Registre as respostas em seu caderno

- 45 (FMU/Fiam-Faam/Fisp-SP) Considerando o diagrama abaixo, o que se pode afirmar em relação à entalpia de formação do CℓF gasoso?



- a) 47,3 kcal/mol
b) -47 kcal/mol
c) 13,3 kcal/mol
d) -13,3 kcal/mol
e) 60,6 kcal/mol

Exercício resolvido

- 46 (Fuvest-SP) Considere os dados da tabela abaixo, a 25 °C e 1 atm.

Substância	Entalpia de formação (kJ/mol)
Amônia (gás)	-46
Cloreto de hidrogênio (gás)	-92
Cloreto de amônio (sólido)	-314

- a) Calcule a variação de entalpia (em kJ/mol) quando a base reage com o ácido para formar o correspondente sal.
b) Essa reação de salificação é exotérmica ou endotérmica? Por quê?

Resolução

Uma das maneiras de calcular a variação de entalpia ou calor de uma reação é **utilizando as entalpias de formação de cada um dos reagentes e dos produtos da reação.**

Neste problema, o item a pede a variação de entalpia da reação:



Ora, na página 116, vimos que $\Delta H = H_{\text{prod.}} - H_{\text{reag.}}$. No presente caso, temos:

$$\Delta H = H_{\text{f}(\text{NH}_4\text{Cl})} - (H_{\text{f}(\text{NH}_3)} + H_{\text{f}(\text{HCl})})$$

$$\Delta H = -314 - (-46 - 92)$$

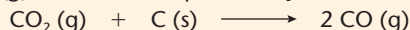
$$\Delta H = -176 \text{ kJ/mol}$$

Temos então as respostas:

- a) $\Delta H = -176 \text{ kJ/mol}$
b) Reação **exotérmica**, pois o ΔH é negativo.

Exercício resolvido

- 47 (FEI-SP) Dadas as entalpias de formação CO (g) e CO₂ (g), calcule a entalpia da reação:



à temperatura de 25 °C e pressão normal. Dados: $\Delta H_{\text{f}(\text{CO})} = -26 \text{ kcal/mol}$; $\Delta H_{\text{f}(\text{CO}_2)} = -94 \text{ kcal/mol}$

Resolução

A única novidade deste exercício em relação ao anterior é o aparecimento de um **coeficiente** na equação química (no caso, o coeficiente 2, no 2º membro da equação). Considerando que as entalpias de formação são dadas para **1 mol do produto formado**, temos que multiplicar a do CO, nesse caso, por 2. Temos, então:



$$\Delta H = 2 H_{\text{f}(\text{CO})} - (H_{\text{f}(\text{CO}_2)} + H_{\text{f}(\text{C})})$$

$$\Delta H = 2 \cdot (-26) - (-94 + 0)$$

$$\Delta H = +42 \text{ kcal}$$

No cálculo acima o calor de formação do C (s) é **zero**, porque se trata de um elemento químico na forma da substância simples mais estável e no estado padrão.

- 48 (Uerj) O alumínio é utilizado como redutor de óxidos, no processo denominado aluminotermia, conforme mostra a equação química:



Observe a tabela:

Substância	Entalpia de formação ($\Delta H_{\text{f}(298 \text{ K})}$) (kJ · mol ⁻¹)
Al ₂ O ₃ (s)	-1.667,8
Mn ₃ O ₄ (s)	-1.385,3

Segundo a equação acima, para a obtenção do Mn (s), a variação de entalpia, na temperatura de 298 K, em kJ, é de:

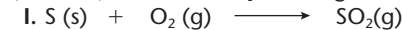
- a) -282,5
b) -2.515,3
c) -3.053,1
d) -10.827,1

- 49 (UFRRJ) A produção de álcool volta a ser apontada como uma das soluções para os problemas da poluição ambiental. Recentemente um acordo entre Brasil e Alemanha permitirá a fabricação de carros movidos a álcool. Sabendo-se os valores das entalpias de formação a 25 °C:

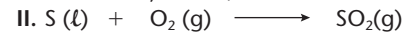
- 94,1 kcal/mol para CO₂ (g)
- 68,3 kcal/mol para H₂O (ℓ)
- 66,4 kcal/mol para C₂H₅OH

- a) Escreva a reação que corresponde a essa combustão.
b) Calcule o calor envolvido na queima de 92 g de etanol.

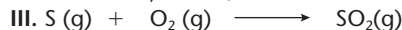
- 50 (UEM-PR) Dadas as reações a seguir, a 25 °C e 1 atm:



$$\Delta H = -70,92 \text{ kcal/mol}$$



$$\Delta H = -71,22 \text{ kcal/mol}$$



$$\Delta H = -82,20 \text{ kcal/mol}$$

e considerando a entalpia padrão do S (s) e a do O₂ (g) iguais a zero e S = 32 g/mol, identifique o que for correto.

- 01) O calor de fusão do enxofre é igual a +0,30 kcal/g.
02) O calor de fusão do enxofre é igual a -11,28 kcal/g.
04) O calor de vaporização do enxofre é igual a +11,28 kcal/g.
08) O calor de vaporização do enxofre é igual a -11,58 kcal/g.
16) O calor de liquefação do enxofre é igual a +0,30 kcal/g.
32) O calor de sublimação do enxofre é igual a +11,28 kcal/g.

Exercício resolvido

- 51 (PUC-Campinas-SP) Considere os dados da tabela ao lado. Comparando-se os calores liberados, em kJ/kg, na combustão do metano (principal constituinte do gás natural) e do hidrogênio (considerado por muitos como o combustível do futuro), conclui-se que o do:
- metano é aproximadamente igual ao do hidrogênio.
 - hidrogênio é cerca de duas vezes e meia maior.
 - metano é cerca de cinco vezes maior.
 - metano é cerca de duas vezes e meia maior.
 - hidrogênio é cerca de cinco vezes maior.

Substância	ΔH_f^0 de formação (kJ/mol)
CH ₄ (g)	-74
CO ₂ (g)	-394
H ₂ O (g)	-242

Resolução

Na reação: $\text{CH}_4 + 2 \text{O}_2 \longrightarrow \text{CO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} \quad \Delta H = ?$
 temos: $\Delta H = -394 + 2(-242) - (-74 + 0) \Rightarrow \Delta H = -804 \text{ kJ/mol}$

$$\left. \begin{array}{l} 1 \text{ mol de CH}_4 = 16 \text{ g} \quad \text{-----} \quad 804 \text{ kJ} \\ 1 \text{ kg de CH}_4 = 1.000 \text{ g} \quad \text{-----} \quad x \end{array} \right\} x = 50.250 \text{ kJ/kg}$$

Na reação: $\text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \longrightarrow \text{H}_2\text{O} \quad \Delta H = ?$

temos: $\Delta H = -242 \text{ kJ/mol}$

$$\left. \begin{array}{l} 1 \text{ mol de H}_2 = 2 \text{ g} \quad \text{-----} \quad 242 \text{ kJ} \\ 1 \text{ kg de H}_2 = 1.000 \text{ g} \quad \text{-----} \quad y \end{array} \right\} y = 121.000 \text{ kJ/kg}$$

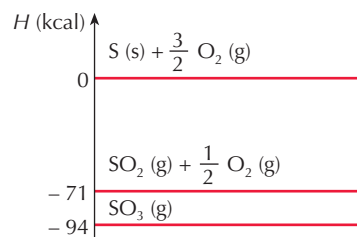
Portanto: $\frac{y}{x} = \frac{121.000}{50.250} \Rightarrow \frac{y}{x} = 2,4$

Alternativa b.

- 52 (Mackenzie-SP) Levando-se em conta somente o aspecto energético, o melhor combustível, dentre os álcoois mencionados na tabela ao lado, apresenta entalpia de combustão igual a:
- 1.198 kJ/mol
 - 1.218 kJ/mol
 - 1.810 kJ/mol
 - 956 kJ/mol
 - 932 kJ/mol

Substância	Entalpia de formação (kJ/mol)
Dióxido de carbono	-394
Vapor de água	-242
Metanol	-320
Etanol	-296

- 53 (Cesgranrio-RJ) Observe o gráfico ao lado. Qual é o valor da entalpia de combustão de 1 mol de SO₂ (g), em quilocalorias, a uma temperatura de 25 °C e pressão de 1 atm?
- 71
 - 23
 - +23
 - +71
 - +165



- 54 (UFSM-RS) Muitos carros utilizam o álcool etílico como combustível. Sabendo que sua combustão total é representada pela equação química balanceada
- $$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} (\ell) + 3 \text{O}_2 (\text{g}) \longrightarrow 2 \text{CO}_2 (\text{g}) + 3 \text{H}_2\text{O} \quad \Delta H = -327 \text{ kcal/mol}$$
- a quantidade de calor liberada na queima de 141 g de álcool etílico é, aproximadamente:
- 327 kcal
 - 460 kcal
 - 1.000 kcal
 - 10.000 kcal
 - 46.000 kcal
- 55 (Vunesp) O metano (CH₄), também conhecido como gás do lixo, ao sofrer combustão, apresenta entalpia padrão de combustão (ΔH_c^0) igual a -890 kJ/mol.
- Escreva a reação de combustão do metano, indicando a entalpia padrão de combustão (ΔH_c^0) da reação.
 - Sabendo que a massa molar do metano é 16 g/mol, calcule a massa desse gás que ao sofrer combustão apresenta $\Delta H_c = -222,6 \text{ kJ}$.
- 56 (UnB-DF) Atualmente, uma opção também considerada para o problema dos combustíveis é o uso de gás hidrogênio. Esse gás apresenta diversas vantagens, entre as quais o fato de sua combustão não gerar substâncias poluentes. O calor latente de vaporização, a 100 °C, do produto obtido na combustão do gás hidrogênio é igual a 539 cal/g. Considerando essas informações, julgue os itens que se seguem.
- A quantidade de calor envolvida na vaporização de 1 mol do produto da combustão do H₂ é superior a 9 kcal.
 - Independentemente da quantidade de H₂ (g) utilizada na queima, a variação de entalpia será a mesma.
 - Se as medidas forem realizadas nas mesmas condições de temperatura e pressão, o valor da variação de entalpia por mol de produto obtido para a reação de combustão do H₂ (g) será diferente do valor da entalpia padrão de formação desse produto.



- 57 (UFMT) As reações químicas, de uma forma geral, envolvem ou o desprendimento ou a absorção de calor. Sobre esse assunto, julgue os itens.
- ① A transformação $C(s) + O_2(g) \longrightarrow CO_2(g)$ possui $\Delta H > 0$.
 ① A transformação $CO_2(s) \longrightarrow CO_2(g)$ é endotérmica.
 ② A dissolução de soda cáustica em água líquida é um fenômeno exotérmico.
 ③ A reação química $NH_4Cl(s) \longrightarrow NH_4^+(aq) + Cl^-(aq)$, $\Delta H = +4 \text{ kcal}$, é isotérmica.
- 58 (UFPI) Uma das informações que as embalagens de alimentos contêm é o teor de calorias. Analise as afirmativas abaixo e identifique a opção correta.
- I. O teor calórico é uma determinação experimental através do calor de combustão.
 II. Quanto maior o número de calorias, maior o tempo de degradação do alimento.
 III. A medida das calorias de um alimento é feita através do calor de neutralização.
- a) Apenas I. b) Apenas II. c) I e II. d) Apenas III. e) I, II e III.

Exercício resolvido

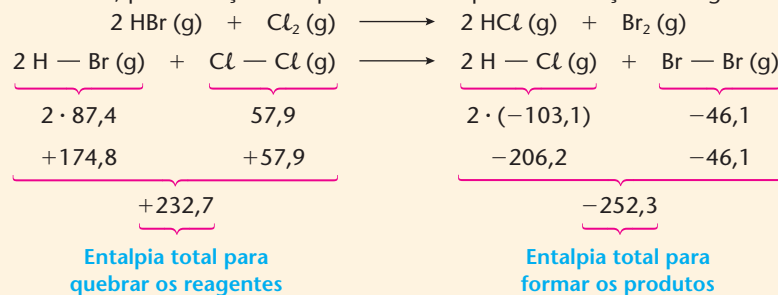
- 59 Calcule a variação de entalpia na reação $2 \text{HBr}(g) + \text{Cl}_2(g) \longrightarrow 2 \text{HCl}(g) + \text{Br}_2(g)$, conhecendo as seguintes energias de ligação, todas nas mesmas condições de pressão e temperatura:

Ligação	Energia de ligação (kcal/mol)
H — Br	87,4
Cl — Cl	57,9
H — Cl	103,1
Br — Br	46,1

Resolução

Este é um tipo de problema muito comum na Termoquímica: **calcular a variação de entalpia de uma reação conhecendo as energias de todas as ligações químicas que existem nos reagentes e produtos da reação.**

O principal cuidado a tomar na resolução é lembrar que energia de ligação (página 120) é a variação de entalpia necessária para **quebrar** a ligação (ΔH positivo, pois o processo é sempre endotérmico). É importante notar que, durante a reação química, acontece o seguinte: nos **reagentes**, as ligações entre os átomos são **rompidas** (o processo é **endotérmico**, sendo ΔH positivo); nos **produtos**, as ligações são **formadas** (o processo é **exotérmico**, sendo ΔH negativo). Conseqüentemente, para a reação o esquema mais simples de resolução é o seguinte:



Portanto:

$$\Delta H = +232,7 - 252,3 \Rightarrow \Delta H = -19,6 \text{ kcal}$$

Observação: Essa soma final corresponde à seguinte idéia: se **gastarmos** 232,7 kcal para **quebrar** todas as ligações das moléculas iniciais e **ganhamos** 252,3 kcal na **formação** de todas as ligações das moléculas finais, haverá uma **sobra** de $252,3 - 232,7 = 19,6 \text{ kcal}$ para a reação liberar em forma de calor.

Este tipo de problema é muito importante, pois corresponde a um **segundo caminho** para o cálculo dos calores de reação (lembre-se de que o primeiro caminho se deu a partir das entalpias de formação das substâncias que participam da reação).

- 60 (Cefet-RJ) "A BMW testa veículos movidos a hidrogênio e antecipa uma novidade que chegará ao mercado no futuro. A indústria (...) aposta no hidrogênio como um dos mais promissores substitutos da gasolina. Ele não depende de reservas estratégicas e é facilmente obtido com a quebra da molécula da água. (...) Em vez de dióxido de carbono, o escapamento expele água. O hidrogênio pode zerar a emissão de poluentes por veículos no futuro..."

(Adaptado da Revista *Época*, out. 2000.)

Com base nos dados da tabela ao lado, qual a variação de entalpia (ΔH) da reação $2 \text{H}_2(g) + \text{O}_2(g) \longrightarrow 2 \text{H}_2\text{O}(g)$, em kJ/mol de $\text{H}_2\text{O}(g)$?

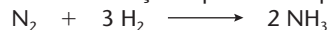
- a) -442 c) +221 e) +488
 b) -242 d) +467

Ligação	Energia de ligação (kJ · mol ⁻¹)
H — H	437
H — O	463
O = O	494

- 61 (Fuvest-SP) Dadas as seguintes energias de ligação, em quilojoules por mol de ligação:

N ≡ N	950 (tripla)
H — H	430 (simples)
N — H	390 (simples)

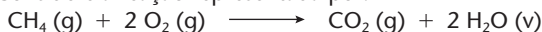
calcule o valor da energia térmica (em quilojoule por mol de NH₃) envolvida na reação representada por:



- 62 (UFRGS-RS) Os valores de energia de ligação entre alguns átomos são fornecidos no quadro abaixo.

Ligação	Energia de ligação (kJ/mol)
C — H	413
O = O	494
C = O	804
O — H	463

Considere a reação representada por:



Qual o valor aproximado de ΔH , em kJ?

- a) -820 b) -360 c) +106 d) +360 e) +820

- 63 (UFRGS-RS) Abaixo é apresentado um quadro com algumas energias de ligação no estado gasoso.

Ligação	Energia (kJ/mol)
H — H	470,7
Cl — Cl	242,5
O = O	489,2
N ≡ N	940,8
H — Cl	431,5
H — Br	365,9
H — I	298,6

São feitas as seguintes afirmações:

- É preciso mais energia para decompor a molécula de oxigênio do que para decompor a molécula de nitrogênio.
- A molécula de HCl deve ser mais estável do que as moléculas de HBr e HI.
- Entre as moléculas gasosas H₂, O₂ e Cl₂, a molécula de Cl₂ é a menos estável.
- A reação H₂(g) + Cl₂(g) → 2 HCl(g) deve ser endotérmica.

Identifique as alternativas corretas.

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

- 64 (Mackenzie-SP) A energia de ionização para 1 mol de átomos neutros gasosos representa o ΔH de qual processo?

- a) M(s) → M(g)
b) M⁺(g) → M²⁺(g) + e⁻

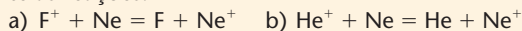
- c) M(g) → M⁺(g) + e⁻
d) M(g) → M²⁺(g) + 2e⁻
e) M(l) → M(g)

- 65 (Osec-SP) Que reação requer maior energia de ionização?

- a) Si(g) → Si⁺(g) + e⁻
b) Si⁺(g) → Si²⁺(g) + e⁻
c) Si²⁺(g) → Si³⁺(g) + e⁻
d) Si³⁺(g) → Si⁴⁺(g) + e⁻
e) Todas as reações ocorrem espontaneamente.

Exercício resolvido

- 66 (Fuvest-SP) Mostre, com base nos dados abaixo, em que sentido deveriam ocorrer espontaneamente as reações:



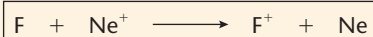
Potenciais de ionização (kJ/mol): F (1.681); Ne (2.081).
Números atômicos: He (2); Ne (10).

Resolução

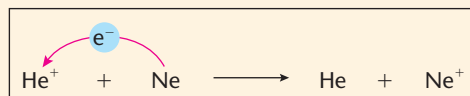
- a) Relembrando (página 122) que primeira energia de ionização é a quantidade de energia necessária para arrancar o elétron mais externo de um átomo, no estado gasoso, a 25 °C e 1 atm, podemos responder a essa pergunta. Para que a primeira reação se processe da esquerda para a direita, é necessário que o Ne ceda 1 elétron ao F⁺:



Acontece, porém, que isso não é possível, porque a **energia de ionização do Ne (2.081 kJ/mol) é maior que a do F (1.681 kJ/mol)**. Conseqüentemente, a reação **só é espontânea no sentido inverso**:



- b) Relembrando ainda (página 122) que numa dada coluna da tabela periódica a **energia de ionização aumenta de baixo para cima**, podemos concluir que a **energia de ionização do hélio é maior que a do neônio**. Conseqüentemente, a **reação é espontânea da esquerda para a direita**, como escrito abaixo:



- 67 Verifique se são espontâneas as reações:

- a) Rb + Na⁺ → Rb⁺ + Na
b) Cl⁺ + Ar → Cl + Ar⁺

Potenciais da primeira ionização em kJ/mol: Rb (403); Na (496); Cl (1.251); Ar (1.521).

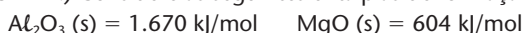
EXERCÍCIOS COMPLEMENTARES

Registre as respostas em seu caderno

- 68 O calor de formação do CO₂(g) na temperatura de 25 °C é $\Delta H_{(298 \text{ K})}^0 = -393,5 \text{ kJ/mol}$. A partir desse dado, pode-se afirmar que o efeito térmico, $\Delta H_{(298 \text{ K})}^0$, resultante da combustão de 1 grama de carbono, é igual a:

- a) -393,5 kJ
b) -32,8 kJ
c) 32,8 kJ
d) 131,2 kJ
e) 393,5 kJ

- 69 (UEL-PR) Considere as seguintes entalpias de formação:



Com essas informações, pode-se calcular a variação da entalpia da reação representada por:

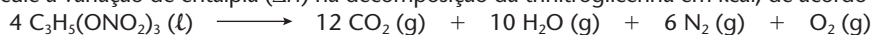


Seu valor é igual a:

- a) -1.066 kJ c) +142 kJ e) +2.274 kJ
b) -142 kJ d) +1.066 kJ



- 70 (PUC-MG) A trinitroglicerina, $C_3H_5(ONO_2)_3$, é um explosivo muito forte e muito perigoso, explodindo facilmente com choques ou pancadas. Calcule a variação de entalpia (ΔH) na decomposição da trinitroglicerina em kcal, de acordo com a reação:



São dadas as entalpias padrão de formação: $C_3H_5(ONO_2)_3 (l) = -58,0$ kcal/mol; $CO_2 (g) = -94,0$ kcal/mol; $H_2O (g) = -57,8$ kcal/mol.

- a) -1.474 b) $-368,5$ c) $-184,2$ d) $+368,5$ e) $+1.474$
- 71 (F. Santo André-SP) O consumo de um automóvel movido a álcool etílico é de 10 km/kg de álcool. Sabendo que a energia de combustão desse álcool é da ordem de 10^3 kJ/mol, quantos quilojoules são necessários para o automóvel percorrer 46 km? (Massa molar do álcool etílico = 46 g/mol)
- a) 10^1 b) 10^2 c) 10^3 d) 10^4 e) 10^5

- 72 (UFRJ) Grande parte dos táxis do Rio de Janeiro está utilizando gás natural como combustível, em substituição à gasolina e ao álcool (etanol). A tabela ao lado apresenta os calores de combustão para as substâncias representativas desses combustíveis.

Combustível	Calor de combustão (kJ/mol)
Gás natural (CH_4)	-900
Gasolina (C_8H_{18})	-5.400
Álcool (C_2H_6O)	-1.400

- a) A quantidade de álcool contida num tanque de combustível de um automóvel corresponde a 46 kg. Calcule a quantidade de calor liberada pela queima de todo o combustível do tanque.
- b) Escreva a equação de combustão completa do etanol.
- c) Calcule o volume, em litros, nas CNTP, de gás natural que precisamos queimar para produzir a mesma quantidade de calor que resulta da combustão de 1 mol de gasolina.

- 73 (Fuvest-SP) Ao lado são fornecidos dados relativos ao etanol hidratado e à gasolina. Calcule:

Combustível	Calor de combustão (kcal/g)	Densidade (kg/L)	Preço por litro (U.M.)*
Etanol hidratado	6,0	0,80	65
Gasolina	11,5	0,70	100

- a) as energias liberadas na combustão de 1 L de cada combustível;

- b) os custos de 1.000 kcal (em U.M.) provenientes da queima do etanol e da gasolina.

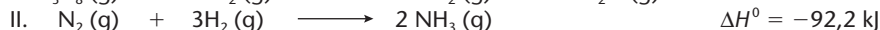
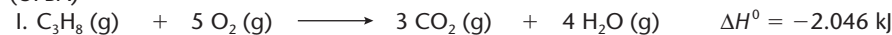
*U.M. = unidade monetária arbitrária

- 74 (Fuvest-SP) Em automóveis, o hidrogênio é um possível combustível alternativo à gasolina.
- a) Usando os dados abaixo, calcule a pressão da quantidade de hidrogênio que fornece a mesma energia e ocupa o mesmo volume, a $27^\circ C$, que 1 litro de gasolina.
- b) Qual é a vantagem do hidrogênio e a desvantagem da gasolina como combustíveis, em termos:

b1) ambientais? b2) da disponibilidade das fontes naturais das quais são obtidos?

(Calores de combustão — gasolina: $3,0 \cdot 10^7$ J/L; hidrogênio: $2,4 \cdot 10^5$ J/mol; constante dos gases: $0,08 \text{ atm} \cdot L \cdot \text{mol}^{-1} \cdot K^{-1}$)

- 75 (UFBA)



Com base nas equações termoquímicas acima e nos conhecimentos sobre cálculos estequiométricos, termoquímica e funções orgânicas, identifique as afirmativas corretas.

(01) As reações I e II são endotérmicas.

(02) A decomposição térmica de 2,0 mol de amônia absorve 92,2 kJ.

(04) A entalpia padrão de formação do $O_2 (g)$, $N_2 (g)$ e $H_2 (g)$ é igual a zero.

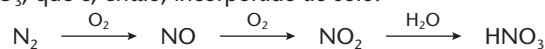
(08) A entalpia padrão de combustão de 0,4 mol de C_3H_8 (gás propano) é igual a $-818,4$ kJ.

(16) A massa de água formada, na reação de combustão de 4,0 g de propano, é igual a 7,2 g.

(32) A entalpia padrão de formação da amônia é igual a $-46,1$ kJ.

(64) Reagindo-se 3 L de hidrogênio com 1 L de nitrogênio, nas CNTP, obtêm-se 4 L de amônia.

- 76 (UFC-CE) A natureza atua na fixação do nitrogênio de diversas maneiras. Uma destas, que é responsável por cerca de somente 10% do processo natural total, é proveniente da ação da descarga elétrica dos raios sobre a massa atmosférica, que transforma o nitrogênio em óxido nítrico e, posteriormente, em dióxido de nitrogênio. O NO_2 , por sua vez, reage com a água das chuvas produzindo HNO_3 , que é, então, incorporado ao solo.



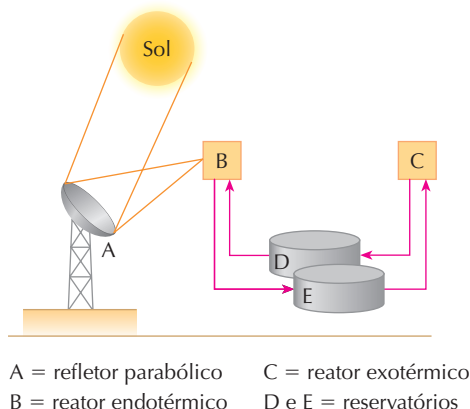
Dados as energias de ligação:

$N_2 = 225$ kcal/mol; $O_2 = 118$ kcal/mol; $NO = 162$ kcal/mol

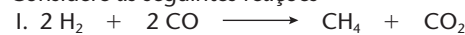
Identifique a alternativa correta.

- a) O processo descrito é acompanhado da formação seqüenciada de espécies de mais baixos estados de oxidação do nitrogênio.
- b) A fixação de nitrogênio é acompanhada de processos seqüenciados de redução, conduzindo à elevação do estado de oxidação do nitrogênio.
- c) Uma dificuldade admitida para a fixação do nitrogênio é a elevada quantidade de energia requerida para quebrar a tripla ligação $N \equiv N$.
- d) Somente com base nos valores das energias das ligações, espera-se que o processo de formação do NO seja termoquimicamente espontâneo.
- e) O processo descrito constitui-se de uma fonte natural de inibição da formação de chuvas ácidas, seguido de neutralização.

- 77 (Fuvest-SP) Buscando processos que permitam o desenvolvimento sustentável, cientistas imaginaram um procedimento no qual a energia solar seria utilizada para formar substâncias que, ao reagirem, liberariam energia:



Considere as seguintes reações



e as energias médias de ligação:



A associação correta que ilustra tal processo é:

	Reação que ocorre em B	Conteúdo de D	Conteúdo de E
a)	I	CH ₄ + CO ₂	CO
b)	II	CH ₄ + CO ₂	H ₂ + CO
c)	I	H ₂ + CO	CH ₄ + CO ₂
d)	II	H ₂ + CO	CH ₄ + CO ₂
e)	I	CH ₄	CO

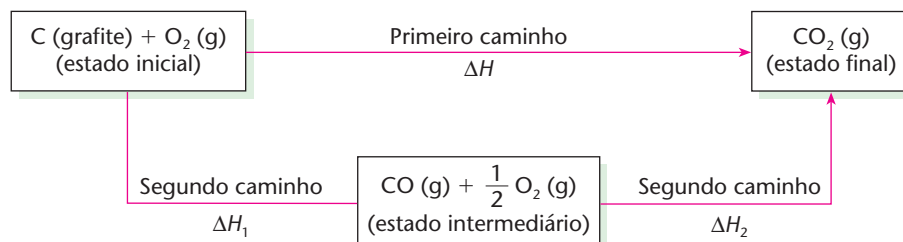
6 LEI DE HESS

A lei de Hess, que é uma lei experimental, tem importância fundamental no estudo da Termoquímica e estabelece que:

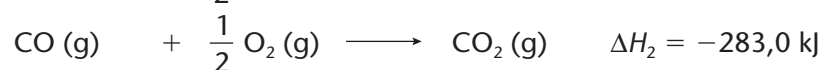
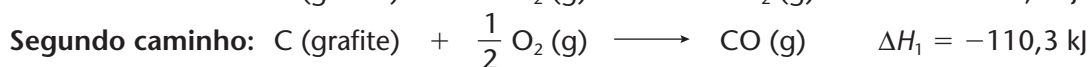
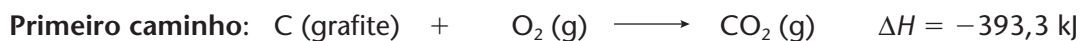
A variação de entalpia (quantidade de calor liberada ou absorvida) em uma reação química depende apenas dos estados inicial e final da reação.

Vamos explicar essa lei utilizando um exemplo simples. Para a transformação de C (grafite) + O₂ (g) em CO₂ (g), podemos admitir dois caminhos diferentes, conforme mostra o esquema adiante:

- diretamente (primeiro caminho);
- ou através do CO (g) (segundo caminho).



A essas duas alternativas correspondem os seguintes valores experimentais, para as variações de entalpia (supondo pressão e temperatura constantes):



Somando: $\Delta H_1 + \Delta H_2 = -110,3 - 283,0$

$\Delta H_1 + \Delta H_2 = -393,3 \text{ kJ}$

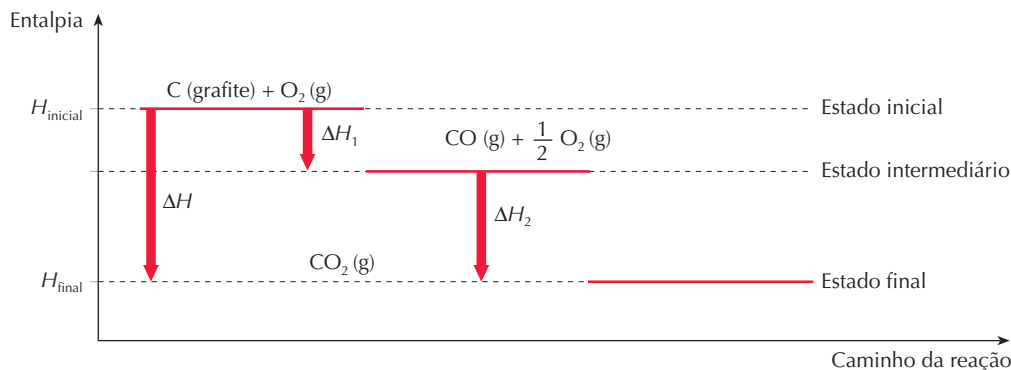
Portanto: $\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2$

Germain Henry Hess

Nasceu na Suíça, em 1802, e faleceu na Rússia, em 1850. Foi professor na Universidade de São Petersburgo. Hess foi um dos pioneiros da Físico-Química, estudando os calores das reações químicas e as relações desses calores com a afinidade entre as substâncias e com as forças de ligação entre os elementos químicos.



Graficamente:



Generalizando, dizemos que “partindo-se sempre de um **mesmo estado inicial** e chegando-se sempre a um **mesmo estado final**, o ΔH será sempre o mesmo, quer a reação seja direta, quer ela se efetue em várias etapas” (ou, ainda, o ΔH **independe do caminho** percorrido durante a reação).

Essa constatação serve para confirmar que cada estado tem um **entalpia** ou **conteúdo de calor (H) fixo e bem definido**:

- no estado inicial: H_{inicial} tem valor fixo;
- no estado final: H_{final} também possui valor fixo.

Em outras palavras, a entalpia é **função de estado**. Conseqüentemente, o valor de ΔH ($\Delta H = H_{\text{final}} - H_{\text{inicial}}$) será também **fixo e bem definido**, não dependendo das etapas ou estados intermediários. Por esse motivo, a lei de Hess é também chamada **lei dos estados inicial e final**.

Embora tenha surgido independentemente, a lei de Hess pode ser considerada, atualmente, como uma simples conseqüência do princípio da conservação de energia ou do primeiro princípio da termodinâmica.

Reprodução proibida. Art. 184 do Código Penal e Lei 9.610 de 19 de fevereiro de 1998.

A Legião



BOOM

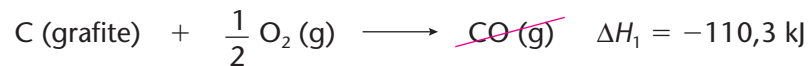
BILL RECHIN & DOW WILDER



6.1. Conseqüências da lei de Hess

1ª) As equações termoquímicas podem ser somadas como se fossem equações matemáticas

Retomando o exemplo anterior, temos:



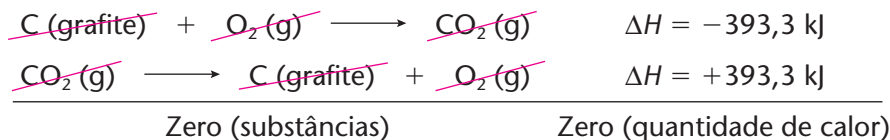
Daí a lei de Hess ser também chamada de **lei da soma dos calores de reação**.

Essa técnica de somar equações é muito útil, pois permite calcular o ΔH de certas reações cuja execução experimental é muito difícil e, às vezes, impossível.

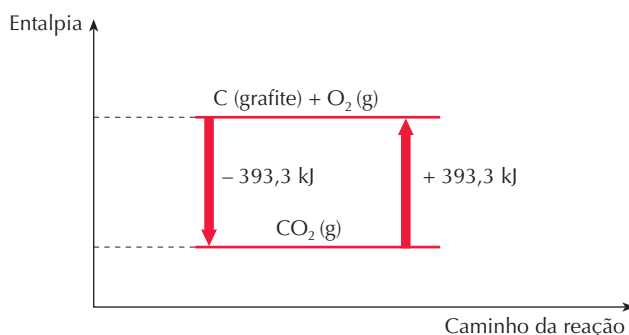


2ª) Invertendo uma equação termoquímica, devemos trocar o sinal de ΔH

Esse fato deve forçosamente acontecer porque, somando uma equação à sua inversa, o resultado final deve ser zero. Por exemplo:

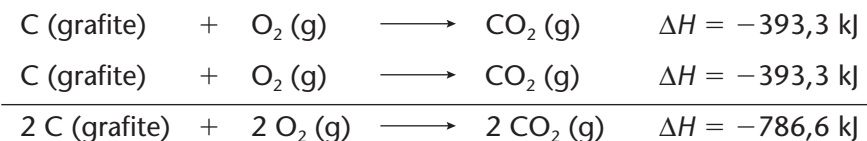


Em outras palavras, isso representa a **conservação de energia** entre os estados inicial e final:



3ª) Multiplicando (ou dividindo) uma equação termoquímica por um número diferente de zero, o valor de ΔH será também multiplicado (ou dividido) por esse número

Basta imaginar a equação somada a si própria várias vezes.



Enfim, como podemos observar, as equações termoquímicas podem sofrer **tratamentos matemáticos** como adições, subtrações, multiplicações, divisões, inversões, etc., desde que esses tratamentos sejam feitos também com os valores de ΔH .

É importante lembrar que as variações de entalpia das reações podem ser calculadas por **três caminhos**:

- a partir das entalpias de formação das substâncias que participam da reação;
- a partir das energias de ligação existentes nas moléculas das substâncias que participam da reação;
- pela lei de Hess, somando algebricamente várias equações com variações de entalpia já conhecidas, de modo a obter a equação (e a variação de entalpia) desejada.

REVISÃO

Responda em seu caderno

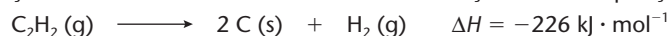
- O que enuncia a lei de Hess?
- A lei de Hess é um caso particular de qual princípio da Termodinâmica?
- O que ocorre com os valores de ΔH quando se efetuam tratamentos matemáticos com as equações termoquímicas?



EXERCÍCIOS

Registre as respostas em seu caderno

- 78 (UFSM-RS) O acetileno é um gás que, ao queimar, produz uma chama luminosa, alcançando uma temperatura ao redor de 3 000 °C. É utilizado em maçaricos e no corte e solda de metais. A sua reação de decomposição é:

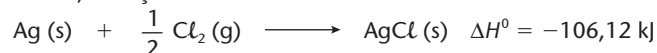


Baseando-se nessa reação, analise as afirmativas.

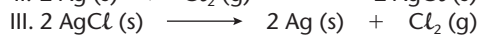
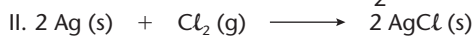
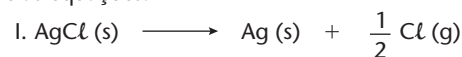
- I. Invertendo o sentido da equação, o sinal da entalpia não varia.
 II. Há liberação de calor, constituindo-se numa reação exotérmica.
 III. A entalpia dos produtos é menor que a dos reagentes.

Identifique a alternativa correta.

- a) apenas I. b) apenas II. c) apenas III. d) apenas I e II. e) apenas II e III.
- 79 (UFF-RJ) Um dos princípios da Termoquímica — o princípio de Hess — estabelece: “O calor despreendido ou absorvido numa reação química depende, unicamente, dos estados inicial e final, independentemente de quaisquer estados intermediários”. Considere, à temperatura de 500 K, a reação:



e as equações:

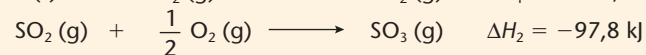
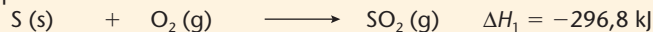


Quais os valores de ΔH^0 , em kJ, das equações indicadas por I, II e III?

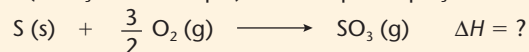
- a) 106,12; -212,24; 212,24 c) 106,12; -212,24; -212,24 e) 106,12; 212,24; -212,24
 b) -106,12; 212,24; -212,24 d) -106,12; -212,24; 212,24

Exercício resolvido

- 80 Dadas as equações termoquímicas:

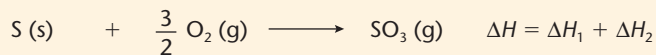
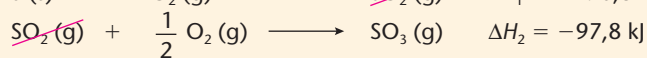
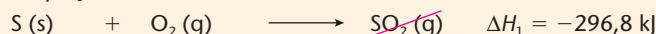


Pede-se calcular o calor da reação (variação de entalpia) indicada pela equação abaixo:



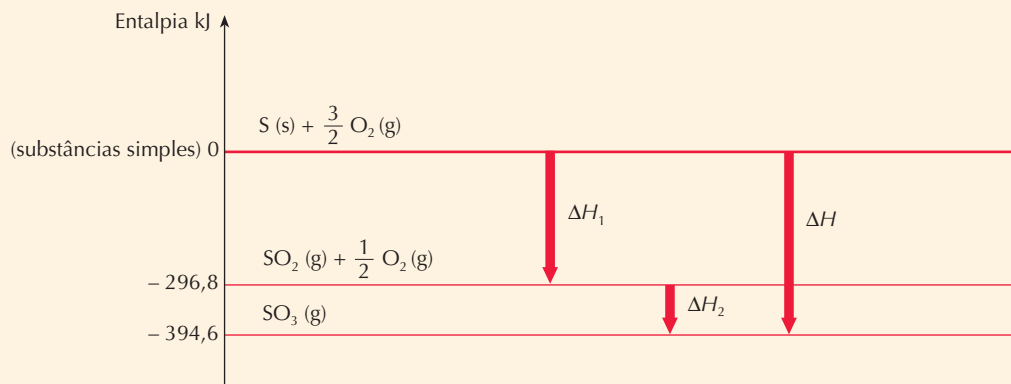
Resolução

De acordo com a lei de Hess, as equações termoquímicas podem ser **somadas como se fossem equações algébricas**. Aplicando essa idéia às duas equações dadas, temos:



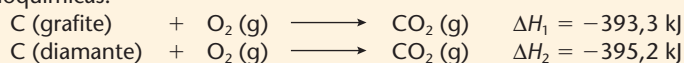
$$\Delta H = -394,6 \text{ kJ}$$

Essa resolução pode ser acompanhada pelo gráfico seguinte (siga a seqüência ΔH_1 , ΔH_2 e ΔH):



Exercício resolvido

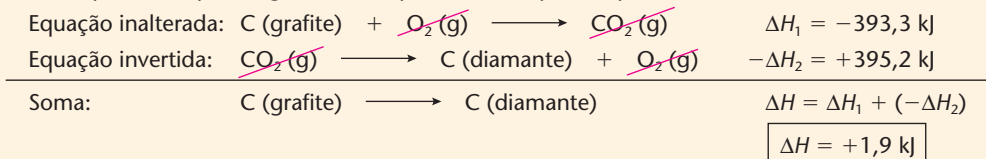
81 Dadas as equações termoquímicas:



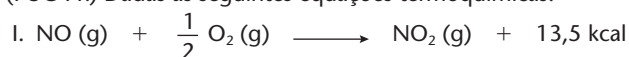
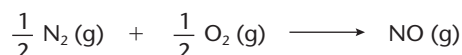
Calcule a variação da entalpia da transformação:

**Resolução**

Neste problema, ao contrário do anterior, se somarmos as duas equações dadas, na forma como elas estão escritas, não obteremos a equação pedida. No entanto, bastará **inverter** a segunda equação (e o valor do ΔH_2 correspondente) e somá-la à primeira, que chegaremos à equação termoquímica pedida:



82 (PUC-PR) Dadas as seguintes equações termoquímicas:

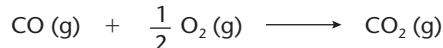
Calcule o ΔH para a reação abaixo:

O valor encontrado será de:

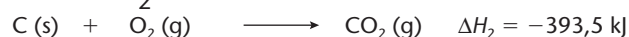
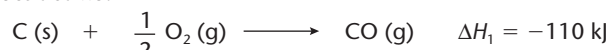
- a) $-21,6 \text{ kcal}$ b) $+21,6 \text{ kcal}$ c) $-20,6 \text{ kcal}$ d) $-5,4 \text{ kcal}$ e) $+5,4 \text{ kcal}$

83 (UCB-DF) Os conversores catalíticos ou catalisadores são dispositivos antipoluição existentes na maioria dos carros produzidos pelas indústrias automobilísticas. Os catalisadores adsorvem as moléculas dos gases poluentes, facilitando a formação do complexo ativado e, com isso, aceleram a oxidação de CO (monóxido de carbono) e hidrocarbonetos ou a decomposição de óxidos de nitrogênio.

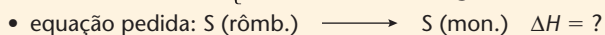
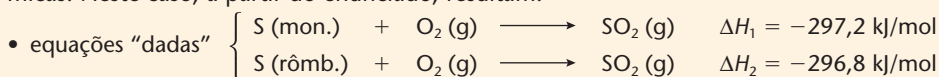
Entre as diversas reações que ocorrem em um catalisador, uma das mais importantes é:



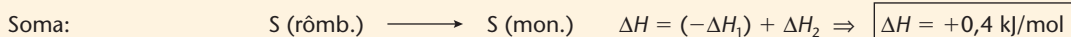
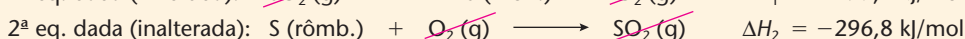
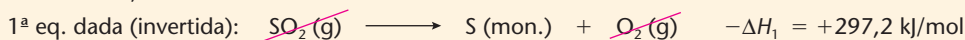
A partir das entalpias das reações abaixo:

determine o ΔH da reação de combustão do monóxido de carbono.**Exercício resolvido**84 Sabendo que os calores de combustão do enxofre monoclínico e do enxofre rômico são, respectivamente, $-297,2 \text{ kJ/mol}$ e $-296,8 \text{ kJ/mol}$, calcule a variação de entalpia na transformação de 1 mol de enxofre rômico em enxofre monoclínico.**Resolução**

Quando o enunciado do problema é apresentado em linguagem corrente — isto é, em linguagem não-matemática —, aconselhamos, como primeiro passo, a “tradução” desse enunciado para a forma de equações termoquímicas. Neste caso, a partir do enunciado, resultam:



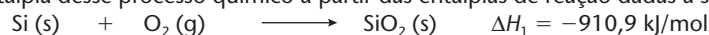
Assim sendo, temos:



85 (Vunesp) Silício elementar, na forma sólida, pode ser obtido pela reação entre dióxido de silício pulverizado e magnésio metálico.

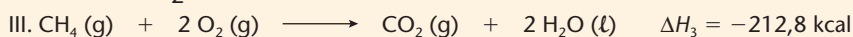
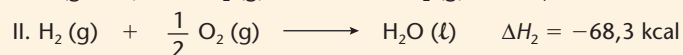
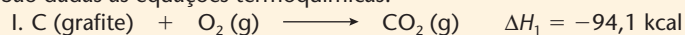
a) Escreva a equação balanceada da reação, indicando os estados de agregação de reagentes e produtos.

b) Calcule a variação de entalpia desse processo químico a partir das entalpias de reação dadas a seguir:

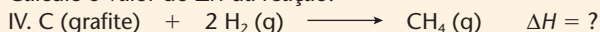


Exercício resolvido

86 São dadas as equações termoquímicas:



Calcule o valor do ΔH da reação:



Resolução

Vimos no **exercício 84** que uma das equações ficou inalterada, e a outra, invertida. Em exemplos mais complicados, como vamos adivinhar qual das equações será invertida? Ou ainda qual das equações será multiplicada (ou dividida) por um número conveniente? Enfim, como devemos arrumar as equações dadas, de modo que a soma delas venha realmente a produzir a equação pedida?

Na verdade, não precisamos de adivinhações; basta seguir o seguinte roteiro:

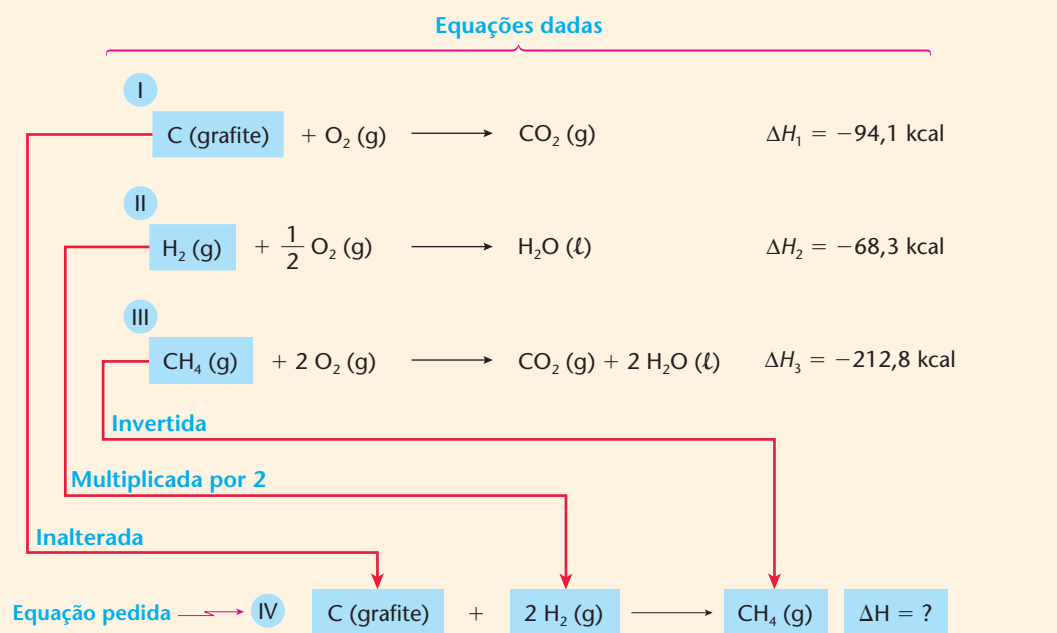
- Assinale quais são as substâncias que aparecem na equação pedida e seus respectivos coeficientes** — neste caso, temos: no 1º membro da equação IV, C (grafite) e 2 H₂ (g); e, no 2º membro, CH₄ (g).
- Assinale também onde essas mesmas substâncias aparecem nas equações dadas** (considere apenas as substâncias que aparecem num único lugar, nas equações dadas).
- Arrume cada equação dada** (invertendo-a, multiplicando-a ou dividindo-a por um número conveniente) **de modo a obedecer a ordem e os coeficientes da equação pedida**.

Ao arrumar as equações, temos:

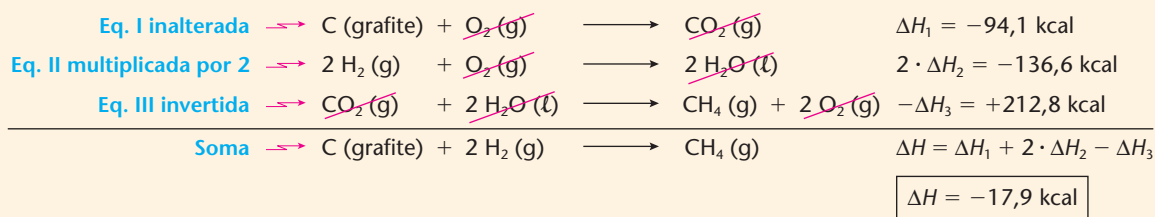
- Na equação pedida IV, a primeira substância é C (grafite); na equação dada I, o C (grafite) já está no 1º membro e com coeficiente 1, como queremos. Conclusão: a equação I deve permanecer inalterada.
- Na equação pedida IV, a segunda substância é 2 H₂ (g); na equação dada II, o H₂ (g) está no 1º membro, porém com coeficiente 1. Conclusão: a equação II deve ser multiplicada por 2.
- Na equação pedida IV, a terceira substância é CH₄ (g), que está no 2º membro; na equação dada III, o CH₄ (g) tem coeficiente 1 mas está no 1º membro. Conclusão: a equação III deve ser invertida.

- Some as equações assim alteradas, obtendo a equação pedida.**

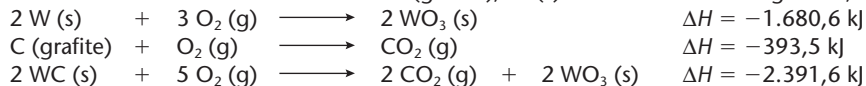
O que acabamos de explicar pode ser resumido no seguinte esquema:



Com esses critérios, vamos agora somar as equações dadas:



- 87 (UFRGS-RS) O carbeto de tungstênio, WC, é uma substância muito dura e, por essa razão, é utilizada na fabricação de vários tipos de ferramentas. A variação de entalpia da reação de formação do carbeto de tungstênio a partir dos elementos C (grafite) e W (s) é difícil de ser medida diretamente, pois a reação ocorre a 1.400 °C. No entanto, podem-se medir com facilidade os calores de combustão dos elementos C (grafite), W (s) e do carbeto de tungstênio, WC (s):



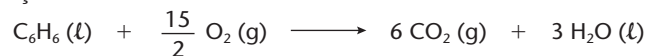
Pode-se, então, calcular o valor da entalpia da reação abaixo e concluir se ela é endotérmica ou exotérmica:



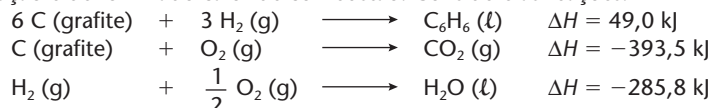
A qual alternativa correspondem o valor de ΔH e o tipo de reação?

	$\Delta H_{\text{reação}}$	Classificação da reação
a)	-878,3 kJ	Exotérmica
b)	-317,5 kJ	Exotérmica
c)	-38,0 kJ	Exotérmica
d)	+38,0 kJ	Endotérmica
e)	+317,5 kJ	Endotérmica

- 88 (UFF-RJ) Quando o benzeno queima na presença de excesso de oxigênio, a quantidade de calor transferida à pressão constante está associada à reação:



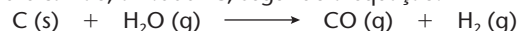
O calor transferido nessa reação é denominado calor de combustão. Considere as reações:



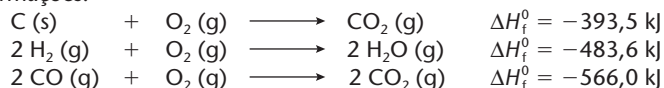
O calor de combustão do benzeno, em kJ, será:

- a) 3.267,4 b) 2.695,8 c) -1.544,9 d) -3.267,4 e) -2.695,8

- 89 (UFC-CE) O gás de água, uma importante mistura constituída de CO e H₂, utilizada na indústria, é preparado fazendo-se passar um fluxo de água gasosa sobre carvão, a 1.000 °C, segundo a equação:

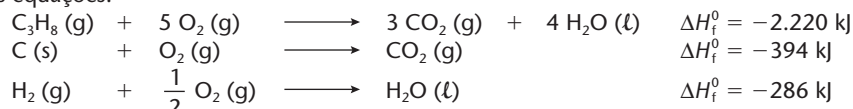


Considere as seguintes informações:



Calcule o valor de ΔH_f^0 para a formação do gás de água (1ª equação dada) e classifique a reação do ponto de vista termodinâmico.

- 90 (Fatec-SP) Dadas as equações:



O gás propano, um dos constituintes do gás de cozinha, pode ser produzido a partir da reação de C (s) e H₂ (g).

A variação de entalpia da reação de formação de 1 mol de gás propano a partir das equações mencionadas acima, em kJ/mol, é:

- a) +1.540 b) +752 c) -106 d) -2.900 e) -4.546

Exercício resolvido

- 91 (Mackenzie-SP) Dada a reação: $\text{ C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \text{ (aq)} + 6 \text{ O}_2 \text{ (g)} \longrightarrow 6 \text{ CO}_2 \text{ (g)} + 6 \text{ H}_2\text{O} \text{ (l)}$

Consideradas as entalpias de reação abaixo, a energia liberada na reação do metabolismo de 1,0 g de glicose no organismo é:

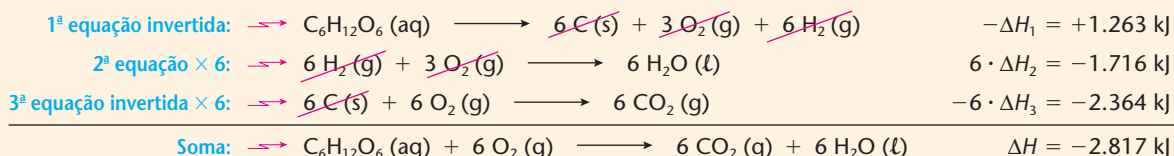
Entalpias de reação em kJ/mol	
1ª) $6 \text{ C (s)} + 3 \text{ O}_2 \text{ (g)} + 6 \text{ H}_2 \text{ (g)} \longrightarrow \text{ C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \text{ (aq)}$	$\Delta H_1 = -1.263$
2ª) $\text{ H}_2 \text{ (g)} + \frac{1}{2} \text{ O}_2 \text{ (g)} \longrightarrow \text{ H}_2\text{O} \text{ (l)}$	$\Delta H_2 = -286$
3ª) $\text{ CO}_2 \text{ (g)} \longrightarrow \text{ C (s)} + \text{ O}_2 \text{ (g)}$	$\Delta H_3 = 394$

(Dado: massa molar da glicose = 180,0 g/mol)

- a) 2.817,0 kJ b) 10,8 kJ c) 3,2 kJ d) 7,6 kJ e) 15,65 kJ

Resolução

Organizando as equações dadas:

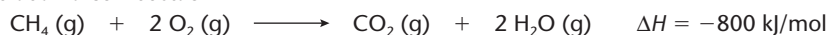


E, por meio de um cálculo estequiométrico, obtemos:

$$\left. \begin{array}{l}
 1 \text{ mol de C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 = 180,0 \text{ g} \longrightarrow 2.817 \text{ kJ} \\
 1 \text{ g} \longrightarrow x
 \end{array} \right\} x = 15,65 \text{ kJ}$$

Temos então mais um exemplo de **cálculo estequiométrico** associado aos **cálculos da Termoquímica**.
Alternativa e.

- 92 (UFMG) O gás natural (metano) é um combustível utilizado, em usinas termelétricas, na geração de eletricidade, a partir da energia térmica liberada na combustão

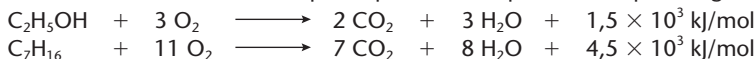


Em Ibitaré, região metropolitana de Belo Horizonte, está em fase de instalação uma termelétrica que deverá ter, aproximadamente, uma produção de $2,4 \cdot 10^9$ kJ/hora de energia elétrica.

Considere que a energia térmica liberada na combustão do metano é completamente convertida em energia elétrica.

Nesse caso, a massa de CO_2 lançada na atmosfera será, **aproximadamente**, igual a:

- a) 3 toneladas/hora b) 18 toneladas/hora c) 48 toneladas/hora d) 132 toneladas/hora
- 93 (Unip-SP) O calor de combustão do acetileno com oxigênio do ar é 310 kcal/mol. A vaporização da água líquida consome 10 kcal/mol. Quantos mols de acetileno devem ser queimados para produzir calor suficiente para evaporar 360 g de água líquida? (Massas atômicas: H = 1; O = 16)
- a) 0,500 b) 0,645 c) 1,30 d) 2,50 e) 2,84
- 94 (Fatec-SP) As reações de combustão do etanol e do heptano podem ser representadas pelas seguintes equações:



Queima-se uma quantidade suficiente de etanol para obter a mesma energia que se obtém na queima de um mol de heptano. Nessas condições, na queima do etanol, a quantidade de mols de CO_2 formado é:

- a) 2 b) 3 c) 5 d) 6 e) 9

EXERCÍCIOS COMPLEMENTARES

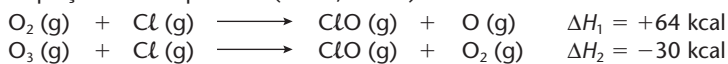
Registre as respostas em seu caderno

- 95 (Fatec-SP) Se, nas condições padrão:

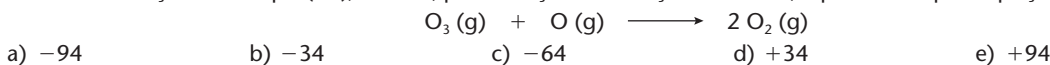


então a entalpia de formação do gás amoníaco é:

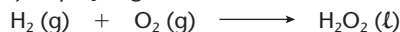
- a) +11,0 kcal/mol b) -11,0 kcal/mol c) +22,0 kcal/mol d) -22,0 kcal/mol e) -18,0 kcal/mol
- 96 (PUC-MG) Na estratosfera, os CFCs (provenientes dos propelentes de aerossol) e o gás oxigênio (O_2) absorvem radiação alfa de alta energia e produzem, respectivamente, os átomos de cloro (que têm efeito catalítico para remover o ozônio) e átomos de oxigênio.
- Sejam dadas as seguintes equações termoquímicas (25 °C, 1 atm)



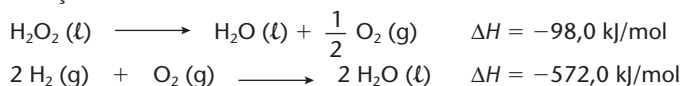
O valor da variação de entalpia (ΔH), em kcal, para a reação de remoção do ozônio, representado pela equação abaixo, é igual a:



- 97 (Vunesp) O peróxido de hidrogênio, H_2O_2 , é um líquido incolor cujas soluções são alvejantes e anti-sépticas. Esta "água oxigenada" é preparada num processo cuja equação global é:



Dadas as equações das semi-reações:

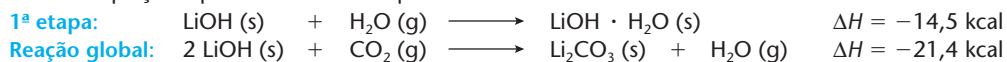


pergunta-se:

- a) Qual o ΔH da reação do processo global?
 b) Essa reação é exotérmica ou endotérmica? Justifique sua resposta.



- 98 (Uerj) Um dos processos de controle de dióxido de carbono em atmosferas artificiais consiste na utilização do hidróxido de lítio, que, após a hidratação, seguida de carbonatação, elimina o referido gás do ambiente. São apresentadas abaixo duas das três equações que descrevem esse processo.

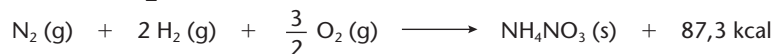
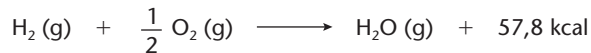
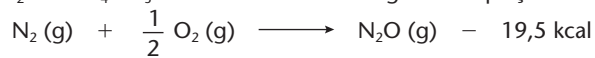


Escreva a equação termoquímica correspondente à segunda etapa do processo descrito.

- 99 (Cesgranrio-RJ) O gás hilariante (N_2O) tem características anestésicas e age sobre o sistema nervoso central, fazendo com que as pessoas riem de forma histérica. Sua obtenção é feita a partir de decomposição térmica do nitrato de amônio (NH_4NO_3), que se inicia a 185°C , de acordo com a seguinte equação:

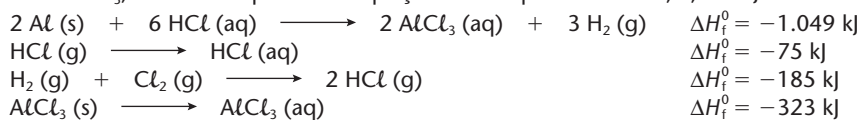


No entanto, o processo é exotérmico e a temperatura fornecida age como energia de ativação. Sabe-se que as formações das substâncias N_2O , H_2O e NH_4NO_3 ocorrem através das seguintes equações termoquímicas:



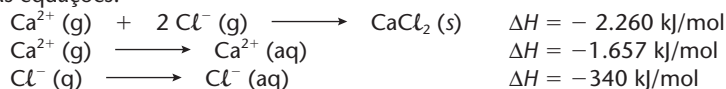
A quantidade de calor liberada, em kcal, no processo de obtenção do gás hilariante é:

- a) 8,8 b) 17,6 c) 28,3 d) 125,6 e) 183,4
- 100 (FMTM-MG) O cloreto de alumínio pode ser produzido a partir de alumínio metálico e gás cloro. A entalpia de reação de formação de 1 mol de AlCl_3 , calculada a partir das equações termoquímicas dadas, é, em kJ:



- a) -1.408 b) -1.027 c) -986 d) -704 e) -496

- 101 (Ufscar-SP) Considere as equações:



A entalpia de dissolução, em kJ/mol, do cloreto de cálcio em água, é:

- a) +714 b) +263 c) +77 d) -77 e) -263

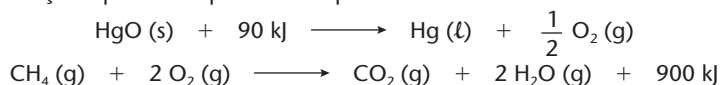
- 102 (Fuvest-SP) Considere a reação de fotossíntese e a reação de combustão da glicose representadas abaixo:



Sabendo-se que a energia envolvida na combustão de um mol de glicose é $2,8 \cdot 10^6 \text{ J}$, ao sintetizar meio mol de glicose, a planta:

- a) libera $1,4 \cdot 10^6 \text{ J}$. b) libera $2,8 \cdot 10^6 \text{ J}$. c) absorve $1,4 \cdot 10^6 \text{ J}$. d) absorve $2,8 \cdot 10^6 \text{ J}$. e) absorve $5,6 \cdot 10^6 \text{ J}$.

- 103 (UCSal-BA) Considere as reações químicas representadas por:



Que quantidade, em mols, de metano deve ser queimada para suprir a energia necessária à decomposição de 100 mols de HgO ?

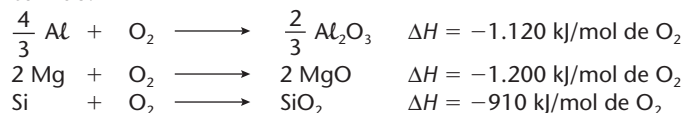
- a) 2,0 mols b) 4,0 mols c) 5,0 mols d) 10 mols e) 20 mols

- 104 (Fuvest-SP) Os principais constituintes do **gás de lixo** e do **gás liquefeito de petróleo** são, respectivamente, o metano e o butano.

- a) Comparando volumes iguais dos dois gases, nas mesmas condições de pressão e temperatura, qual deles fornecerá maior quantidade de energia na combustão? Justifique sua resposta a partir da hipótese de Avogadro para os gases.
 b) Poder calorífico de um combustível pode ser definido como a quantidade de calor liberado por quilograma de material queimado. Calcule o poder calorífico do gás metano.

(Massas molares: metano = 16 g/mol; butano = 58 g/mol. Calores de combustão ($-\Delta H$): metano = 208 kcal/mol; butano = 689 kcal/mol)

- 105 (Fuvest-SP) Considere as reações de oxidação dos elementos Al , Mg e Si representadas pelas equações abaixo e o calor liberado por mol de O_2 consumido.



Em reações iniciadas por aquecimento, dentre esses elementos, aquele que reduz dois dos óxidos apresentados e aquele que reduz apenas um deles, **em reações exotérmicas**, são, respectivamente:

- a) Mg e Si b) Mg e Al c) Al e Si d) Si e Mg e) Si e Al

A PRODUÇÃO E O CONSUMO DE ENERGIA

A energia é vital para o ser humano — a começar pela energia retirada dos alimentos, para sua nutrição. Desde os primórdios, quando aprendeu a manipular o fogo para cozinhar seus alimentos e se aquecer, o ser humano foi aumentando cada vez mais seu consumo de energia.

Durante muitos séculos, contou apenas com a energia de sua força física, dos animais que foram sendo domesticados e da queima de lenha. A queima da madeira foi a principal fonte de energia, na Europa, até o século XVIII, quando o aumento do consumo de energia trouxe a preocupação com a devastação das florestas europeias.

Atualmente, as principais fontes de energia são: o **carvão mineral**, o **petróleo** e o **gás natural**.

Além do grande consumo de petróleo, o Brasil deve boa parte da energia às suas usinas hidroelétricas. Períodos de seca prolongada, porém, reduzem a quantidade de água nas represas, o que pode provocar o racionamento de energia elétrica ou os apagões. Apressadamente, e sem muito sucesso, procurou-se a alternativa das usinas termoelétricas. Estas, no entanto, consomem grandes quantidades de combustível — derivados do petróleo ou gás natural — e ocasionam poluição.

É bom lembrar que o carvão, o petróleo e o gás natural são fontes de energia:

- **não-renováveis**; portanto, mais cedo ou mais tarde, irão esgotar-se;
- **poluidoras**, pois os gases produzidos em suas combustões comprometem a atmosfera terrestre.

Considerando o aumento da população terrestre e o aumento de consumo de energia por habitante, concluímos que a manutenção do desenvolvimento humano só será possível se houver:

- **produção** de mais energia, por meio de novos processos que sejam econômicos e não poluidores;
- **economia** de energia, com o uso de máquinas e aparelhos mais eficientes e com a reeducação de pessoas e nações.

Vejam os então algumas fontes alternativas de energia.

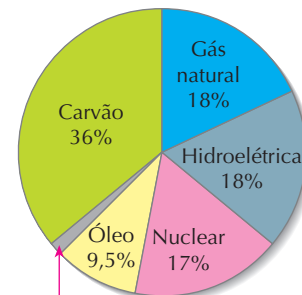
- a) **Energia nuclear:** As usinas atômicas atuais produzem energia pela fissão do urânio (combustível não-renovável). A quantidade de energia produzida é grande (1 g de urânio-235 equivale a 13,7 barris de petróleo); o processo, porém, é caro e oferece o perigo de a radioatividade escapar em caso de acidente. No futuro, outro caminho será a fusão de deutério e trítio, que poderá vir a se tornar uma fonte de energia praticamente inesgotável.



Central nuclear de Almaraz, Cáceres, Espanha.

- b) **Biomassa:** É o aproveitamento da energia acumulada nos vegetais (energia renovável). Há muitas alternativas: pode-se usar cana-de-açúcar (ou outro material) para produzir álcool etílico; pode-se queimar lenha mas também queimar resíduos, como cavacos de madeira, bagaço de cana, lixo, etc.; pode-se fermentar o lixo orgânico, em biodigestores, para produzir metano.

Oferta atual
Produção mundial de eletricidade, por fonte



Energia renovável (eólica, solar, etc.): 1,5%

Fontes: Agência Internacional de Energia; Organização para Cooperação e Desenvolvimento Econômico.



c) **Energia solar:** Para a Terra, o Sol é a fonte de energia mais abundante, mais potente, gratuita e praticamente infindável. Podemos dizer que praticamente todas as outras formas de energia derivam ou derivaram da energia solar. Por isso, a humanidade está fazendo grandes esforços para utilizar a energia solar por vários processos: o aquecimento solar de casas e edifícios; os coletores solares de espelhos, que podem aquecer a água para gerar vapor e com ele acionar geradores de energia elétrica; as células solares ou fotoelétricas, que permitem a conversão direta da energia solar em eletricidade, como as que existem em máquinas de calcular, postos telefônicos em locais isolados, automóveis de teste, satélites artificiais, etc.



Máquina de calcular alimentada por célula solar.



Painéis de aquecimento solar no telhado de uma casa.

d) **Energia eólica (do vento):** O velho moinho de vento está sendo aperfeiçoado para produzir energia elétrica (a energia eólica é renovável). Nos Estados Unidos, principalmente no Estado da Califórnia, existem campos recobertos desses modernos moinhos de vento; no Brasil, o processo começa a ser mais utilizado nos estados do Norte e do Nordeste. Como dissemos no início, outra questão fundamental é a da **economia de energia**.

Do **ponto de vista tecnológico**, a economia de energia deve resultar da pesquisa, visando à obtenção de novos materiais e processos que proporcionem:

- melhor isolamento térmico de casas e edifícios em países frios, para economizar aquecimento;
- melhor ventilação de casas e edifícios em países quentes, para economizar ar-condicionado;
- aparelhos domésticos (fogões, geladeiras, etc.) mais eficientes;
- melhor transmissão de energia elétrica através dos fios condutores;
- automóveis com motores mais econômicos;
- motores a jato mais eficientes para os aviões; e assim por diante.

Do **ponto de vista social e político**, esse problema é mais complicado. A economia de energia, encarada como meta, exige das pessoas:

- renúncia de parte de seu conforto (uso de carros menores, eletrodomésticos menos potentes, etc.);
- maior comprometimento ecológico (não deixar lâmpadas e aparelhos elétricos ligados desnecessariamente, tomar banhos quentes mais rápidos, etc.); e assim por diante.

E, de modo geral, requer das nações:

- melhor planejamento na produção e distribuição da energia elétrica;
- transportes coletivos (trens, metrô, ônibus, etc.) mais eficientes; e assim por diante.

Tudo isso é muito complicado, pois exige uma reeducação total — tanto das pessoas, individualmente, como das nações, por inteiro.



Central eólica de Tarifa, Cádiz, Espanha.

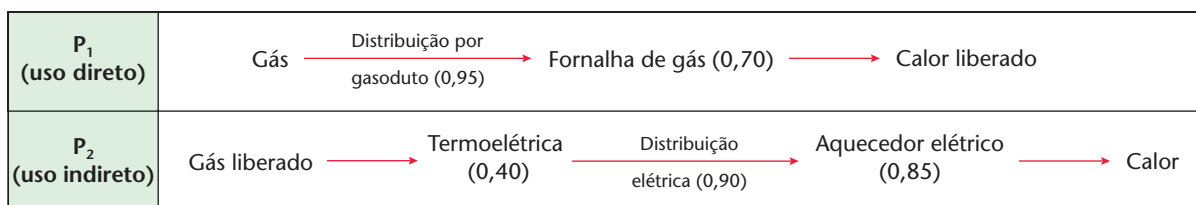
GARCIA-PELAYO / CID

Reprodução proibida. Art. 184 do Código Penal e Lei 9.610 de 19 de fevereiro de 1998.

Questões sobre a leitura

Responda em seu caderno

- 106 (Enem-MEC) Em usinas hidrelétricas, a queda da água move turbinas que acionam geradores. Em usinas eólicas, os geradores são acionados por hélices movidas pelo vento. Na conversão direta solar-elétrica são células fotovoltaicas que produzem tensão elétrica. Além de todos produzirem eletricidade, esses processos têm em comum o fato de:
- não provocarem impacto ambiental.
 - independerem de condições climáticas.
 - a energia gerada poder ser armazenada.
 - utilizarem fontes de energia renováveis.
 - dependerem das reservas de combustíveis fósseis.
- 107 (Enem-MEC) Os números e cifras envolvidos, quando lidamos com dados sobre produção e consumo de energia em nosso país, são sempre muito grandes. Apenas no setor residencial, em um único dia, o consumo de energia elétrica é da ordem de 200 mil MWh. Para avaliar esse consumo, imagine uma situação em que o Brasil não dispusesse de hidrelétricas e tivesse de depender somente de termoeletricas, onde cada kg de carvão, ao ser queimado, permite obter uma quantidade de energia da ordem de 10 kWh. Considerando que um caminhão transporta, em média, 10 toneladas de carvão, a quantidade de caminhões de carvão necessária para abastecer as termoeletricas, a cada dia, seria de ordem de:
- 20
 - 200
 - 1.000
 - 2.000
 - 10.000
- 108 (Enem-MEC) Na comparação entre diferentes processos de geração de energia, devem ser considerados aspectos econômicos, sociais e ambientais. Um fator economicamente relevante nessa comparação é a eficiência do processo. Eis um exemplo: a utilização do gás natural como fonte de aquecimento pode ser feita pela simples queima num fogão (uso direto) ou pela produção de eletricidade em uma termoeletrica e uso de aquecimento elétrico (uso indireto). Os rendimentos correspondentes a cada etapa de dois desses processos estão indicados entre parênteses no esquema.



Na comparação das eficiências, em termos globais, entre esses dois processos (direto e indireto), verifica-se que:

- a menor eficiência de P₂ deve-se, sobretudo, ao baixo rendimento da termoeletrica.
 - a menor eficiência de P₂ deve-se, sobretudo, ao baixo rendimento na distribuição.
 - a maior eficiência de P₂ deve-se ao alto rendimento do aquecedor elétrico.
 - a menor eficiência de P₁ deve-se, sobretudo, ao baixo rendimento da fornalha.
 - a menor eficiência de P₁ deve-se, sobretudo, ao alto rendimento de sua distribuição.
- 109 (Enem-MEC) No Brasil, o sistema de transporte depende do uso de combustíveis fósseis e de biomassa, cuja energia é convertida em movimento de veículos. Para esses combustíveis, a transformação de energia química em energia mecânica acontece:
- na combustão, que gera gases quentes para mover os pistões no motor.
 - nos eixos, que transferem torque às rodas e impulsionam o veículo.
 - na ignição, quando a energia elétrica é convertida em trabalho.
 - na exaustão, quando gases quentes são expelidos para trás.
 - na carburação, com a difusão do combustível no ar.
- 110 (Enem-MEC) Nos últimos anos, o gás natural (GNV: Gás Natural Veicular) vem sendo utilizado pela frota de veículos nacional, por ser viável economicamente e menos agressivo do ponto de vista ambiental. O quadro compara algumas características do gás natural e da gasolina em condições ambientes.

	Densidade (kg/m ³)	Poder calorífico (kJ/kg)
GNV	0,8	50.200
Gasolina	738	46.900

Apesar das vantagens no uso de GNV, sua utilização implica algumas adaptações técnicas, pois, em condições ambientes, o **volume** de combustível necessário, em relação ao de gasolina, para produzir a mesma energia, seria:

- muito maior, o que requer um motor muito mais potente.
- muito maior, o que requer que ele seja armazenado a alta pressão.
- igual, mas sua potência será muito menor.
- muito menor, o que torna o veículo menos eficiente.
- muito menor, o que facilita sua dispersão para a atmosfera.

DESAFIOS

Registre as respostas em seu caderno

- 111 (UFMG) Combustíveis orgânicos liberam CO_2 em sua combustão. O aumento da concentração de CO_2 na atmosfera provoca um aumento do efeito estufa, que contribui para o aquecimento do planeta. A tabela abaixo informa o valor aproximado da energia liberada na queima de alguns combustíveis orgânicos, a 25°C .

Combustível	Fórmula	Energia liberada ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)
Etanol	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	1.400
Metano	CH_4	900
Metanol	CH_3OH	730
n-octano	C_8H_{18}	5.600

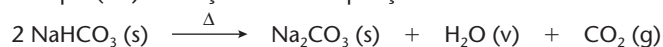
O combustível que apresenta o maior quociente energia liberada/quantidade de CO_2 produzido é o:

- a) metanol b) n-octano c) etanol d) metano
- 112 (Fatec-SP) A escolha de um combustível para determinado tipo de veículo depende de vários fatores. Em foguetes, por exemplo, é importante que a massa de combustível a bordo seja a menor possível; em automóveis, é conveniente que o combustível não ocupe muito espaço. Considerando esses aspectos, analise a tabela a seguir:

Combustível	Energia liberada por grama de combustível queimado (kJ/g)	Energia liberada por litro de combustível queimado (kJ/L)
Hidrogênio (H_2)	142	13
Octano (C_8H_{18})	48	$3,8 \cdot 10^4$
Metanol (CH_3OH)	23	$1,8 \cdot 10^4$

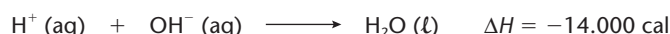
Levando-se em conta apenas esses critérios, os combustíveis mais adequados para propulsionar um foguete e um automóvel seriam, respectivamente:

- a) metanol e hidrogênio. c) hidrogênio e octano. e) octano e hidrogênio.
b) metanol e octano. d) hidrogênio e hidrogênio.
- 113 (PUC-MG) Quando gorduras e óleos se inflamam produzindo grandes chamas, geralmente causam às donas de casa sérios problemas. Por isso, muitas cozinheiras cuidadosas têm sempre à mão bicarbonato de sódio (NaHCO_3), pois os produtos obtidos de sua decomposição ajudam a apagar as chamas. Sabe-se que as entalpias padrão de formação do bicarbonato de sódio, carbonato de sódio, gás carbônico e vapor de água são, respectivamente, -947 kJ/mol , -1.131 kJ/mol , -394 kJ/mol , -242 kJ/mol . A variação de entalpia (ΔH) da reação de decomposição do bicarbonato de sódio, em kJ/mol , é igual a:



- a) +127 c) +254,0 e) -127
b) +63,5 d) -63,5
- 114 (UFRJ) 350 g de uma solução aquosa de hidróxido de sódio, a 20°C , e 350 g de uma solução aquosa de ácido perclórico, também a 20°C , foram misturados em um recipiente termicamente isolado, produzindo uma solução neutra. Esse processo fez com que a temperatura final dos 700 g de solução atingisse 30°C , devido à liberação de calor da reação de neutralização.

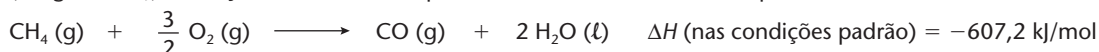
a) Admitindo que 1 caloria aumenta em 1°C a temperatura de 1,0 grama da solução final e que



calcule a massa de hidróxido de sódio contida na solução básica original.

b) Escreva a fórmula química do sal formado por essa reação.

- 115 (Cesgranrio-RJ) As reações de combustão parcial e total do metano são, respectivamente:



São os seguintes os valores aproximados dos calores de formação padrão:

$\text{H}_2\text{O} (\text{l})$: $\Delta H_f^0 = -285,8 \text{ kJ/mol}$; $\text{CO} (\text{g})$: $\Delta H_f^0 = -110,5 \text{ kJ/mol}$; $\text{CO}_2 (\text{g})$: $\Delta H_f^0 = -393,5 \text{ kJ/mol}$.

Assim, o valor do ΔH da reação de combustão total (x), em kJ/mol , é, aproximadamente:

- a) zero c) -682,1 e) -965,1
b) -607,2 d) -890,2



- 116 (Unicamp-SP) A hidrazina ($\text{H}_2\text{N} - \text{NH}_2$) tem sido utilizada como combustível em alguns motores de foguetes. A reação de combustão que ocorre pode ser representada, simplificada, pela seguinte equação:

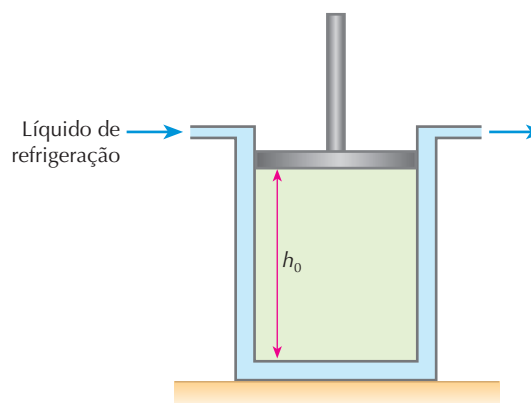


A variação de entalpia dessa reação pode ser estimada a partir dos dados de entalpia das ligações químicas envolvidas. Para isso, considera-se uma absorção de energia quando a ligação é rompida, e uma liberação de energia quando a ligação é formada. A tabela ao lado apresenta dados de entalpia por mol de ligações rompidas.

Ligação	Entalpia ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)
H — H	436
H — O	464
N — N	163
N = N	514
N \equiv N	946
C — H	413
N — H	389
O = O	498
O — O	134
C = O	799

- a) Calcule a variação de entalpia para a reação de combustão de um mol de hidrazina.
b) Calcule a entalpia de formação da hidrazina sabendo-se que a entalpia de formação da água no estado gasoso é de $-242 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

- 117 (UFRJ) Uma quantidade de x litros de gás hidrogênio é colocada para reagir com y litros de gás cloro em um reator cilíndrico de raio r , dotado de um êmbolo móvel localizado inicialmente na altura h_0 , conforme indicado na figura ao lado.



- a) Considerando que o líquido de refrigeração, que circula externamente ao cilindro, mantém a temperatura constante, determine o valor de h após o término da reação.
b) Sabendo-se que o calor de formação do HCl é de -92 kJ/mol , explique por que, sem o processo de refrigeração, o valor de h será maior que h_0 .

- 118 (ITA-SP) Num cilindro, provido de um pistão móvel sem atrito, é realizada a combustão completa de carbono (grafita). A temperatura no interior do cilindro é mantida constante desde a introdução dos reagentes até o final da reação.

Considere as seguintes afirmações:

- I. A variação da energia interna do sistema é igual a zero.
II. O trabalho realizado pelo sistema é igual a zero.
III. A quantidade de calor trocada entre o sistema e a vizinhança é igual a zero.
IV. A variação da entalpia do sistema é igual à variação da energia interna.

Dessas afirmações, está(ão) correta(s):

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

- 119 (Unesp) Na fabricação de chapas para circuitos eletrônicos, uma superfície foi recoberta por uma camada de ouro, por meio de deposição a vácuo.

a) Sabendo que para recobrir essa chapa foram necessários 2×10^{20} átomos de ouro, determine o custo do ouro usado nesta etapa do processo de fabricação. Dados: $N_0 = 6 \times 10^{23}$; massa molar do ouro = 197 g/mol ; 1 g de ouro = R\$ 17,00. (Folha de S.Paulo, 20 ago. 2000).

b) No processo de deposição, ouro passa diretamente do estado sólido para o estado gasoso. Sabendo que a entalpia de sublimação do ouro é 370 kJ/mol , a 298 K , calcule a energia mínima necessária para vaporizar essa quantidade de ouro depositada na chapa.

- 120 (Unicamp-SP) Os alimentos, além de nos fornecerem as substâncias constituintes do organismo, são também fontes de energia necessária para nossas atividades.

Podemos comparar o balanço energético de um indivíduo após um dia de atividades da mesma forma que comparamos os estados final e inicial de qualquer processo químico.

O gasto total de energia (em kJ) por um indivíduo pode ser considerado como a soma de três usos corporais de energia:

- gasto metabólico de repouso ($4,2 \text{ kJ/kg}$ por hora);
- gasto energético para digestão e absorção dos alimentos, correspondente a 10% da energia dos alimentos ingeridos;
- atividade física, que para uma atividade moderada representa 40% do gasto metabólico de repouso.

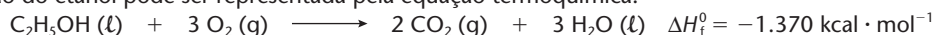
a) Qual seria o gasto energético total de um indivíduo com massa corporal de 60 kg , com atividade moderada e que ingere o equivalente a 7.600 kJ por dia?

b) Considerando-se que 450 g de massa corporal correspondem a aproximadamente 15.000 kJ , qual é o ganho (ou perda) desse indivíduo por dia, em gramas?



121 (UFMT) As entalpias padrão de formação do CO_2 e H_2O são $-394 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ e $-286 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, respectivamente. Sabendo-se que a reação de combustão completa de 0,46 g de etanol libera 13.700 J de calor, nas condições padrão, julgue as proposições.

Ⓐ A combustão do etanol pode ser representada pela equação termoquímica:



Ⓑ A entalpia padrão de formação do etanol é $-276 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Ⓒ O poder calorífico ou energético do etanol é $-29,8 \text{ kJ} \cdot \text{g}^{-1}$ ou $-7,1 \text{ kcal} \cdot \text{g}^{-1}$.

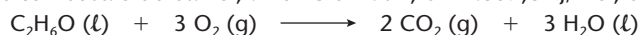
Ⓓ 200 mL de uma "batidinha" contendo 230 g de etanol/ dm^3 liberarão 1.370 kJ de energia quando a quantidade de etanol for queimada nos tecidos da pessoa que a ingerir.

122 (UFMS) Uma das propriedades desejáveis em um combustível é apresentar alto poder calorífico. O poder calorífico, kcal/kg, do hidrogênio, $\text{H}_2 (\text{g})$, é 28.900; o da gasolina (sem etanol) é 11.220; o da gasolina com 20% de etanol é 9.700 e o do etanol (álcool etílico) é 7.090. Observe as reações abaixo e o respectivo calor liberado, a 25°C e 1 atm.

	Reação	Calor liberado
I	$\text{C} (\text{s}) + \text{O}_2 (\text{g}) \longrightarrow \text{CO}_2 (\text{g})$	96 kcal
II	$\text{H}_2 (\text{g}) + \frac{1}{2} \text{O}_2 (\text{g}) \longrightarrow \text{H}_2\text{O} (\ell)$	69 kcal
III	$2 \text{C} (\text{s}) + 3 \text{H}_2 (\text{g}) + \frac{1}{2} \text{O}_2 (\text{g}) \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_6\text{O} (\ell)$	74 kcal
IV	$\text{H}_2 (\text{g}) + \frac{1}{2} \text{O}_2 (\text{g}) \longrightarrow \text{H}_2\text{O} (\text{g})$	57,8 kcal

Sabendo-se que $1 \text{ cal} = 4,184 \text{ J}$, é correto afirmar que:

(01) a variação da entalpia de combustão do etanol, a 25°C e 1 atm, é $-1.359,8 \text{ kJ/mol}$, de acordo com a reação:



(02) a variação da entalpia de vaporização da $\text{H}_2\text{O} (\ell)$, a 25°C e 1 atm, é $+46,9 \text{ kJ/mol}$.

(04) não há dados suficientes para calcular o calor de combustão do etanol.

(08) baseado no poder calorífico dos combustíveis apresentados, o hidrogênio, $\text{H}_2 (\text{g})$, é o pior combustível, enquanto o etanol é o melhor.

(16) a combustão de um quilograma de gasolina sem álcool libera uma quantidade de calor 15,7% maior do que a liberada na combustão de um quilograma de gasolina com 20% de etanol.

(32) o calor de combustão é sempre exotérmico.

123 (ITA-SP) A figura ao lado mostra como a entalpia dos reagentes e dos produtos de uma reação química do tipo $\text{A} (\text{g}) + \text{B} (\text{g}) \longrightarrow \text{C} (\text{g})$ varia com a temperatura. Levando em consideração as informações fornecidas nessa figura e sabendo que a variação de entalpia (ΔH) é igual ao calor trocado pelo sistema à pressão constante, é **errado** afirmar que:

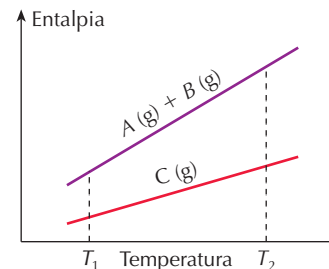
a) na temperatura T_1 , a reação ocorre com liberação de calor.

b) na temperatura T_1 , a capacidade calorífica dos reagentes é maior que a dos produtos.

c) no intervalo de temperatura compreendido entre T_1 e T_2 , a reação ocorre com absorção de calor ($\Delta H > \text{zero}$).

d) o ΔH , em módulo, da reação aumenta com o aumento de temperatura.

e) tanto a capacidade calorífica dos reagentes como a dos produtos aumentam com o aumento da temperatura.



124 (Uespi) A primeira energia de ionização de um átomo X é 567 kJ/mol. 1 mol de átomos X reage com 1 mol de átomos Y para formar 1 mol de X^+Y^- , absorvendo 380 kJ de calor no processo. A afinidade eletrônica de Y, sabendo que reagentes e produtos são partículas gasosas, é:

a) 940 kJ/mol

b) 192 kJ/mol

c) 760 kJ/mol

d) 187 kJ/mol

e) nda





JAVIER JAIME / CID

Tópicos do capítulo

- 1 Velocidade das reações químicas
- 2 Como as reações ocorrem?
- 3 O efeito das várias formas de energia sobre a velocidade das reações químicas
- 4 O efeito da concentração dos reagentes na velocidade das reações químicas
- 5 O efeito dos catalisadores na velocidade das reações químicas

Leitura: *Catalisadores automotivos*

Numa geladeira, a velocidade de deterioração dos alimentos é reduzida.

Apresentação do capítulo

Algumas vezes precisamos **acelerar** uma reação química para que possamos obter o produto desejado e conseguir maior rentabilidade (rendimento) do processo. Outras vezes, precisamos **desacelerar** uma reação para retardar um processo químico. Neste último caso, podemos, por exemplo, retardar a deterioração dos alimentos, conservando-os numa geladeira ou num freezer.

Neste capítulo, estudaremos a velocidade (ou rapidez) das reações químicas e os fatores e leis que influem na velocidade dessas reações. Vamos analisar também o mecanismo das reações, ou seja, a maneira íntima (microscópica) de as moléculas reagirem.

1 VELOCIDADE DAS REAÇÕES QUÍMICAS

1.1. Introdução

Verificamos em nosso dia-a-dia que há reações químicas mais **lentas** e outras mais **rápidas**. Veja:



A ferrugem leva anos para corroer um objeto de ferro.



A queima de uma vela demora algumas horas.



A explosão da dinamite ocorre numa fração de segundo.

Às vezes nos interessa **acelerar uma reação**. Isso pode ser conseguido, usando-se, por exemplo:

- panela de pressão, que acelera o cozimento dos alimentos;
- gesso ortopédico, cuja secagem é rápida;
- *airbag*, que infla por meio de uma reação química praticamente instantânea.

Outras vezes, nos interessa **desacelerar uma reação**. Para que isso possa ocorrer, pode-se, por exemplo:

- usar a geladeira e/ou o *freezer* para retardar a decomposição dos alimentos;
- retardar a ferrugem utilizando-se produtos químicos e tintas especiais;
- combater uma febre alta (que envolve aceleração do metabolismo orgânico) por meio de medicamentos específicos.

Freqüentemente precisamos obter uma velocidade de reação que não seja nem muito rápida nem muito lenta. Por exemplo:

- não queremos que a gasolina pegue fogo sozinha (pois seria um desastre), mas queremos uma queima “vigorosa” no motor do automóvel, para melhorar seu desempenho;
- nas fábricas de vinho, é interessante que a fermentação do suco de uva seja lenta, produzindo um vinho de melhor paladar; no entanto não deve ser lenta demais para não atrasar a produção e causar prejuízos ao fabricante.

Enfim, um dos objetivos da Química é o de controlar a velocidade das reações químicas, de modo que sejam rápidas o suficiente para proporcionar o melhor aproveitamento do ponto de vista prático e econômico, mas não tão rápidas a ponto de oferecer risco de acidentes. Em resumo, o ideal é ter **reações com velocidades controladas**.

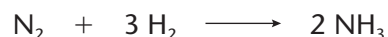
1.2. Conceito de velocidade média de uma reação química

Em Física o estudo da velocidade diz respeito ao **deslocamento** de um corpo na unidade de **tempo**.

Se um automóvel percorre 160 km em duas horas, dizemos que sua velocidade média é 80 km/h.



Em Química o conceito é semelhante. Medir a velocidade de uma reação significa medir a **quantidade** de reagente que **desaparece** ou a **quantidade** de produto que **se forma**, por unidade de **tempo**. Por exemplo, seja a equação:

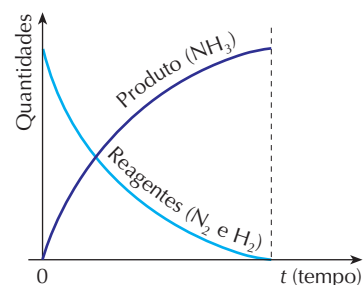


À proporção que a reação caminha, os reagentes N_2 e H_2 vão sumindo (isto é, vão sendo consumidos) e o produto NH_3 vai aparecendo (isto é, vai sendo produzido).



Se a reação for completa e em quantidades estequiométricas, a representação gráfica do andamento dessa reação será a que mostramos ao lado. Após certo tempo t , os reagentes N_2 e H_2 acabam e a reação pára. Teremos então a quantidade máxima possível de NH_3 .

Lembrando que, em Química, a melhor maneira de medir a quantidade de uma substância é usando a unidade **mol**, diremos que, no estudo da cinética química, é interessante o emprego da quantidade de mols da substância por litro de mistura reagente. Essa grandeza é chamada **molaridade**. Assim, define-se:



Velocidade média de uma reação química é o quociente da variação da molaridade de um dos reagentes (ou produtos) da reação pelo intervalo de tempo em que essa variação ocorre.

Voltando à reação $N_2 + 3 H_2 \longrightarrow 2 NH_3$, podemos dizer que a velocidade média dessa reação, em relação ao NH_3 , é:

$$(\text{Velocidade média}) = \frac{(\text{Variação da molaridade do } NH_3 \text{ em mol/L})}{(\text{Intervalo de tempo})}$$

No estudo da cinética química, é comum indicarmos molaridades usando **colchetes**; assim, $[NH_3]$ indica a molaridade do NH_3 . Considerando que, na Matemática, é comum o uso da letra grega delta (Δ) para indicar **variações**, a fórmula acima pode ser abreviada para:

$$v_m = \frac{\Delta[NH_3]}{\Delta t}$$

Nessa expressão, $\Delta[NH_3]$ é a diferença entre a **molaridade final** e a **molaridade inicial** do NH_3 no intervalo de tempo Δt .

Vamos agora considerar, por exemplo, que a reação $N_2 + 3 H_2 \longrightarrow 2 NH_3$ nos forneça os seguintes resultados, sob determinadas condições experimentais:

Tempo de reação (min)	Variação da molaridade do NH_3 (mol/L)
0	0
5	20,0
10	32,5
15	40,0
20	43,5

Utilizando os dados dessa tabela, obtemos, de acordo com a definição, as seguintes velocidades médias:

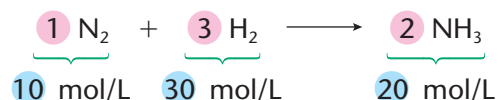
- no intervalo de 0 a 5 min: $v_m = \frac{20,0 - 0}{5 - 0} \Rightarrow v_m = 4,0 \text{ mol/L} \cdot \text{min}$
- no intervalo de 5 a 10 min: $v_m = \frac{32,5 - 20,0}{10 - 5} \Rightarrow v_m = 2,5 \text{ mol/L} \cdot \text{min}$
- no intervalo de 10 a 15 min: $v_m = \frac{40,0 - 32,5}{15 - 10} \Rightarrow v_m = 1,5 \text{ mol/L} \cdot \text{min}$
- no intervalo de 15 a 20 min: $v_m = \frac{43,5 - 40,0}{20 - 15} \Rightarrow v_m = 0,7 \text{ mol/L} \cdot \text{min}$

Perceba que esse cálculo é muito semelhante ao cálculo de velocidade média feito em Física. De fato, se, na segunda coluna da tabela anterior, no lugar de "molaridade" tivéssemos "quilômetros rodados por um automóvel", o mesmo cálculo teria nos fornecido a velocidade média do automóvel em cada um dos intervalos de tempo.

1.3. A velocidade e a estequiometria das reações

Em Física costuma-se dizer que a velocidade depende do referencial. Assim, por exemplo, considere uma pessoa andando devagar, dentro do vagão de um trem em alta velocidade. A velocidade da pessoa em relação ao vagão é baixa, mas sua velocidade em relação ao chão é alta.

Em Química ocorre algo semelhante. Para evitar confusões que costumam acontecer em certos tipos de problemas, devemos ajustar a fórmula da velocidade média das reações. Para tanto, voltemos à reação: $\text{N}_2 + 3 \text{H}_2 \longrightarrow 2 \text{NH}_3$. Analisando as duas primeiras linhas da tabela da página anterior, concluímos que, nos primeiros 5 minutos, essa reação produziu 20 mol/L de NH_3 — quantidade esta que, pelos cálculos já apresentados, corresponde a uma velocidade média de 4,0 mol/L de NH_3 por minuto. Acontece que o NH_3 é produzido a partir de N_2 e de H_2 . Desse modo, de acordo com a estequiometria da equação, temos:



Concluímos, portanto, que são necessários 10 mol/L de N_2 e 30 mol/L de H_2 para produzir os citados 20 mol/L de NH_3 . Sendo assim, naqueles 5 minutos iniciais da reação, teríamos as seguintes velocidades médias:

- em relação ao N_2 : $v_m = \frac{10}{5} \Rightarrow v_m = 2,0 \text{ mol/L} \cdot \text{min}$
- em relação ao H_2 : $v_m = \frac{30}{5} \Rightarrow v_m = 6,0 \text{ mol/L} \cdot \text{min}$
- em relação ao NH_3 : $v_m = \frac{20}{5} \Rightarrow v_m = 4,0 \text{ mol/L} \cdot \text{min}$

Para evitar essa confusão — isto é, para obtermos um resultado único que expresse a velocidade média da reação —, convencionou-se **dividir cada um desses valores pelo coeficiente estequiométrico da substância na equação química considerada**. Com isso, os valores da velocidade média passam a ser:

- em relação ao N_2 : $v_m = \frac{1}{1} \cdot \frac{10}{5} \Rightarrow v_m = 2,0 \text{ mol/L} \cdot \text{min}$
- em relação ao H_2 : $v_m = \frac{1}{3} \cdot \frac{30}{5} \Rightarrow v_m = 2,0 \text{ mol/L} \cdot \text{min}$
- em relação ao NH_3 : $v_m = \frac{1}{2} \cdot \frac{20}{5} \Rightarrow v_m = 2,0 \text{ mol/L} \cdot \text{min}$

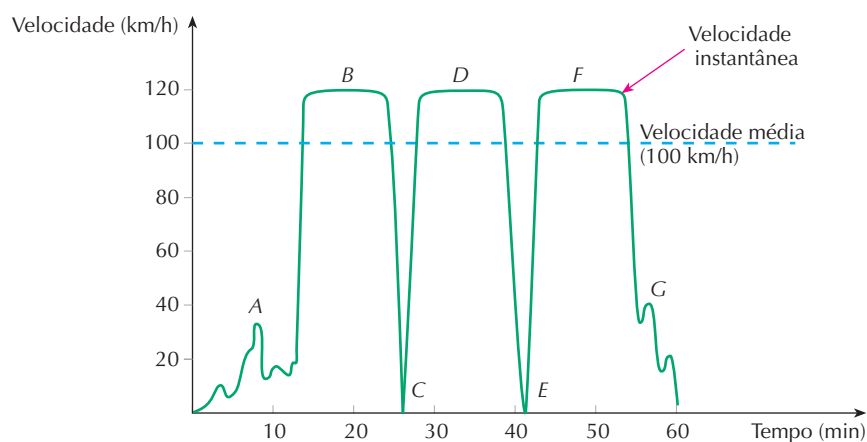
Com esse artifício, consegue-se expressar a velocidade da reação por um único valor (no caso 2,0 mol/L · min).

Outro ajuste na fórmula da velocidade média de uma reação resulta do seguinte fato: à medida que a reação ($\text{N}_2 + 3 \text{H}_2 \longrightarrow 2 \text{NH}_3$) vai se processando, a molaridade do produto — NH_3 — vai aumentando; conseqüentemente, $\Delta[\text{NH}_3]$ será uma variação positiva, assim como a própria v_m . Pelo contrário, a molaridade de cada um dos reagentes — $[\text{N}_2]$ e $[\text{H}_2]$ — diminui com o tempo; conseqüentemente, as variações $\Delta[\text{N}_2]$ e $\Delta[\text{H}_2]$ serão **negativas**, bem como a v_m relacionada ao N_2 e a v_m relativa ao H_2 . Para evitar que isso aconteça, convencionou-se **trocar o sinal algébrico dos valores relativos aos reagentes**. Desse modo, a velocidade média da reação $\text{N}_2 + 3 \text{H}_2 \longrightarrow 2 \text{NH}_3$ é melhor definida pelas igualdades:

$$v_m = -\frac{1}{1} \cdot \frac{\Delta[\text{N}_2]}{\Delta t} = -\frac{1}{3} \cdot \frac{\Delta[\text{H}_2]}{\Delta t} = +\frac{1}{2} \cdot \frac{\Delta[\text{NH}_3]}{\Delta t}$$

1.4. Conceitos de velocidade instantânea e cinética química

A distância entre as cidades de São Paulo e Campinas pela Rodovia dos Bandeirantes é de 100 km. Se numa viagem de carro tivermos demorado 1 hora para ir de uma cidade a outra, podemos dizer que nossa **velocidade média** foi de 100 km/h. No entanto, se um computador ligado ao velocímetro do carro construísse um gráfico mostrando a velocidade a cada instante, um dos aspectos prováveis desse gráfico seria o seguinte:



Nesse gráfico notamos os seguintes trechos:

- A — de velocidade baixa e irregular na saída de São Paulo;
- B, D e F — de velocidades máximas na estrada;
- C e E — paradas (velocidade zero) nos pedágios;
- G — diminuição da velocidade na chegada a Campinas.

Nas reações químicas, a velocidade a cada instante (velocidade instantânea) também é diferente da velocidade média. No entanto, se os intervalos de tempo (Δt) usados na medida da velocidade média forem se tornando cada vez menores, a velocidade média tenderá a assumir valores cada vez mais próximos da velocidade em um dado instante. Desse fato, vem a definição:

Velocidade da reação em um dado instante (ou velocidade instantânea) é o valor para o qual tende a velocidade média quando os intervalos de tempo vão se tornando cada vez menores.

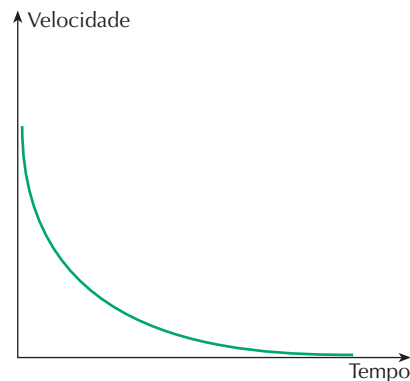
Para um automóvel, a **velocidade média** é um cálculo matemático, que é a divisão da distância pelo tempo gasto em percorrê-la; a **velocidade instantânea**, porém, é lida diretamente no velocímetro. Também na cinética química existem aparelhos que funcionam como “velocímetros”, medindo a velocidade da reação a cada instante.

De agora em diante, falaremos sempre em **velocidade instantânea das reações**. De modo geral, ela diminui com o tempo, conforme o gráfico ao lado.

A diminuição da velocidade das reações com o passar do tempo já foi notada nos cálculos feitos na página 145.

Finalizando, podemos dizer que:

Cinética química é o estudo da velocidade das reações químicas e dos fatores que influem nessa velocidade.



O estudo da cinética química é muito importante, principalmente para as indústrias químicas. Afinal, acelerando-se as reações, reduz-se o tempo gasto com a produção, tornando os processos químicos mais econômicos e os produtos finais mais competitivos no mercado.

No capítulo anterior, vimos como a Termoquímica comprova se uma reação é exotérmica ou endotérmica. Neste capítulo, daremos mais um grande passo no estudo da Físico-Química, analisando quais são os fatores que determinam a velocidade de uma reação química. Veja como, aos poucos, vamos “fechando o cerco” sobre os inúmeros fatores que controlam o andamento dos fenômenos químicos.

FRANK & ERNEST® by Bob Thaves



REVISÃO

Responda em seu caderno

- O que se deve considerar nos estudos da velocidade das reações?
- O que é velocidade média de uma reação?
- O que é velocidade instantânea de uma reação?



EXERCÍCIOS

Registre as respostas em seu caderno

Exercício resolvido

- 1 (Faap-SP) Num dado meio onde ocorre a reação $N_2O_5 \longrightarrow N_2O_4 + \frac{1}{2} O_2$ observou-se a seguinte variação na concentração de N_2O_5 em função do tempo:

N_2O_5 (mol/L)	0,233	0,200	0,180	0,165	0,155
Tempo (s)	0	180	300	540	840

Calcule a velocidade média da reação no intervalo de 3 a 5 min.

Resolução

Por definição:

$$v_m = - \frac{\Delta[N_2O_5]}{\Delta t}$$

$$v_m = - \frac{0,180 - 0,200}{300 - 180}$$

$$v_m = 0,000167 \text{ mol/L} \cdot \text{s}$$

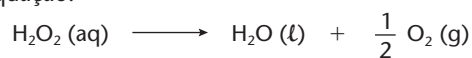
Ou ainda:

$$v_m = - \frac{0,180 - 0,200}{5 - 3} \Rightarrow v_m = 0,01 \text{ mol/L} \cdot \text{min}$$

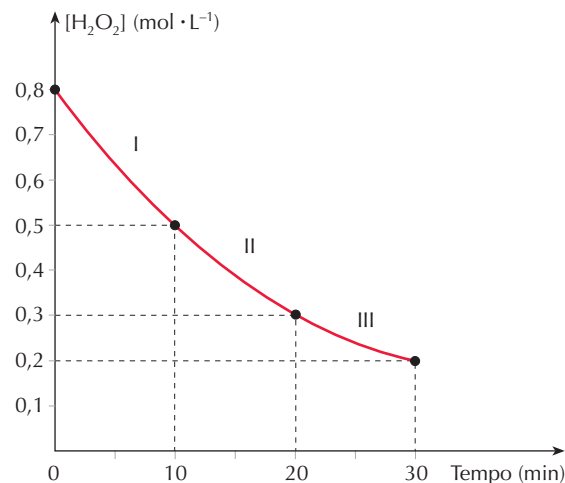
Observação: Neste problema foi dada a variação da concentração do N_2O_5 , que é o **reagente** da reação. Sendo assim, a concentração $[N_2O_5]$ diminui com o tempo e, portanto, a variação $\Delta[N_2O_5]$ torna-se negativa. Para evitar que a velocidade dê um resultado negativo, ajusta-se a fórmula da velocidade colocando-se o sinal de menos (-) nessa expressão matemática.

- 2 (FMIT-MG) Numa reação completa de combustão, foi consumido, em 5 minutos, 0,25 mol de metano, que foi transformado em $CO_2 + H_2O$. A velocidade da reação será:
- 0,8 mol/min
 - 0,4 mol/min
 - 0,05 mol/min
 - 0,6 mol/min
 - 0,3 mol/min

- 3 (Udesc) A água oxigenada — H_2O_2 (aq) — se decompõe, produzindo água e gás oxigênio, de acordo com a equação:



O gráfico abaixo foi construído a partir de dados experimentais e mostra a variação da concentração de água oxigenada em função do tempo.



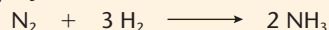


Qual será a velocidade média de decomposição da água oxigenada nos intervalos I, II e III?

- a) $0,03 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$; $0,02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$; $0,01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$
 b) $-0,03 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$; $-0,02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$; $-0,01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$
 c) $0,8 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$; $0,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$; $0,3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$
 d) $0,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$; $0,3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$; $0,2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$
 e) $0,8 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$; $0,05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$; $0,015 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$

Exercício resolvido

- 4 (PUC-RJ) A amônia é um produto básico para a produção de fertilizantes. Ela é produzida cataliticamente, em altas pressões (processo Haber), conforme a equação:



Se a velocidade de produção de amônia foi medida como:

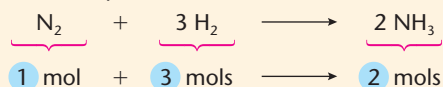
$$\text{Velocidade} = \frac{\Delta[\text{NH}_3]}{\Delta t} = 2,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

a velocidade da reação em termos de consumo de N_2 será:

- a) $1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ c) $3,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ e) $5,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
 b) $2,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ d) $4,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

Resolução

A própria equação dada no enunciado nos diz que:



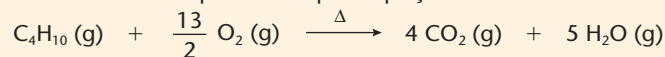
A proporção estequiométrica da equação **nunca** pode ser desobedecida. Sendo assim, para produzir $2,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$ de NH_3 por segundo, a reação deverá consumir $1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$ de N_2 por segundo (basta olhar para a equação).

Alternativa a.

- 5 (UVA-CE) Em determinada experiência, a reação de formação da água está ocorrendo com o consumo de 4 mols de oxigênio por minuto. Conseqüentemente, a velocidade de consumo de hidrogênio é de:
 a) 2 mol/min b) 4 mol/min c) 8 mol/min d) 12 mol/min

Exercício resolvido

- 6 (Mackenzie-SP) A combustão do butano é representada pela equação:

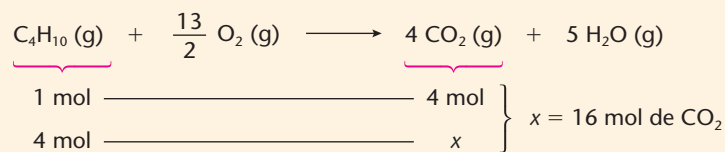


Se houver um consumo de 4 mols de butano a cada 20 minutos de reação, o número de mols de dióxido de carbono produzido em 1 hora será:

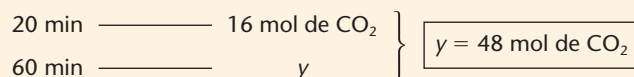
- a) 48 mol/h b) 4 mol/h c) 5 mol/h d) 16 mol/h e) 8 mol/h

Resolução

A cada 20 minutos, teremos:



Portanto, em 1 hora (60 min), teremos:



Alternativa a.

- 7 (Fesp-PE) A reação de decomposição do amoníaco produz 8,40 g/min de nitrogênio. A velocidade dessa reação em mols de NH_3 por hora é:
 Dados: $m_o (\text{N}) = 14 \text{ u}$; $m_o (\text{H}) = 1 \text{ u}$
 a) 0,30 mol/h b) 60 mol/h c) 18 mol/h d) 36 mol/h e) 1,80 mol/h

- 8 (PUC-MG) Considere a equação:



Admita que a formação do $\text{N}_2 (\text{g})$ tem uma velocidade média constante igual a $0,05 \text{ mol/L} \cdot \text{min}$.

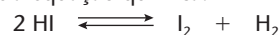
A massa de $\text{CO}_2 (\text{g})$, em gramas, formada em 1 hora, é:

- a) 8,8 b) 44,0 c) 84,0 d) 132,0 e) 528,0

EXERCÍCIOS COMPLEMENTARES

Registre as respostas em seu caderno

- 9 (Faap-SP) A reação de decomposição de iodreto é representada pela equação química:



O controle da concentração de iodreto presente no sistema, em função do tempo (em temperatura constante), forneceu os seguintes dados:

Iodreto (mol/L)	Tempo (min)
1	0
0,625	10
0,375	20
0,200	30
0,120	40

A velocidade dessa reação é constante? Por quê?

- 10 (Cesgranrio-RJ) Numa experiência envolvendo o processo $\text{N}_2 + 3 \text{H}_2 \longrightarrow 2 \text{NH}_3$, a velocidade da reação foi expressa como $\frac{\Delta[\text{NH}_3]}{\Delta t} = 4,0 \text{ mol/L} \cdot \text{h}$. Considerando-se a não-ocorrência de reações secundárias, a expressão dessa mesma velocidade, em termos de concentração de H_2 , será:
- a) $-\frac{\Delta[\text{H}_2]}{\Delta t} = 1,5 \text{ mol/L} \cdot \text{h}$
 b) $-\frac{\Delta[\text{H}_2]}{\Delta t} = 2,0 \text{ mol/L} \cdot \text{h}$

c) $-\frac{\Delta[\text{H}_2]}{\Delta t} = 3,0 \text{ mol/L} \cdot \text{h}$

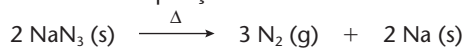
d) $-\frac{\Delta[\text{H}_2]}{\Delta t} = 4,0 \text{ mol/L} \cdot \text{h}$

e) $-\frac{\Delta[\text{H}_2]}{\Delta t} = 6,0 \text{ mol/L} \cdot \text{h}$

- 11 (Mackenzie-SP) A combustão da gasolina pode ser equacionada por $\text{C}_8\text{H}_{18} + \text{O}_2 \longrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ (equação não balanceada). Considere que após uma hora e meia de reação foram produzidos 36 mols de CO_2 . Dessa forma, a velocidade de reação, expressa em número de mols de gasolina consumida por minuto, é de:

- a) 3,0 c) 0,1 e) 0,05
 b) 4,5 d) 0,4

- 12 (Uerj) *Airbags* são dispositivos de segurança de automóveis que protegem o motorista em caso de colisão. Consistem em uma espécie de balão contendo 130 g de azida de sódio em seu interior. A azida, submetida a aquecimento, decompõe-se imediata e completamente, inflando o balão em apenas 30 milissegundos. A equação abaixo representa a decomposição da azida:



Considerando o volume molar igual a $24 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$, calcule a velocidade da reação, em $\text{L} \cdot \text{s}^{-1}$, de nitrogênio gasoso produzido.

2 COMO AS REAÇÕES OCORREM?

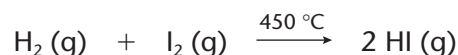
2.1. Condições fundamentais

Para duas (ou mais) substâncias reagirem quimicamente, são necessárias duas condições:

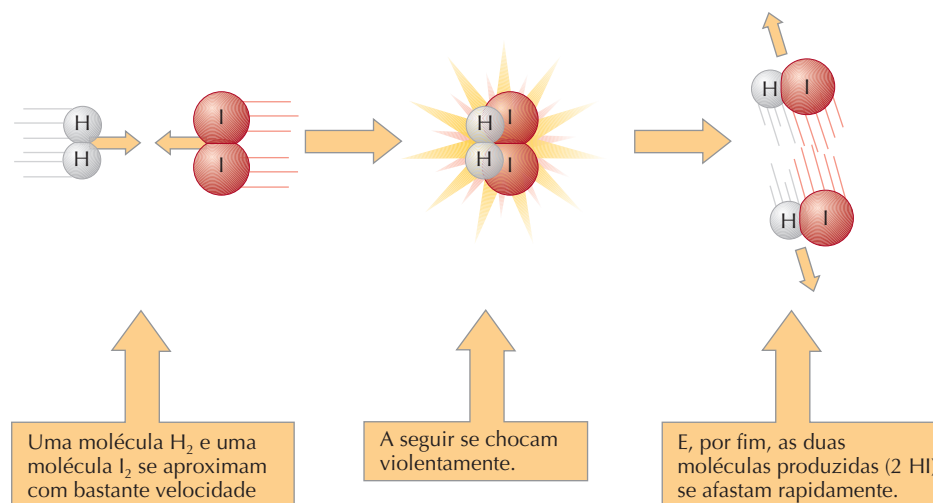
- a) É primordial que as moléculas dos reagentes sejam postas em **contato** do modo mais eficaz possível. Podemos constatar esse fato colocando um comprimido efervescente na água: se pusermos um comprimido inteiro, notaremos uma certa efervescência; por outro lado, se moermos o comprimido e colocarmos o pó na água, veremos que a efervescência será muito mais rápida; isso acontece porque, em pó, a **superfície de contato** do comprimido com a água é muito maior. Também, como regra geral, se verifica que as substâncias no estado gasoso reagem mais facilmente (e mais rapidamente) do que no estado líquido, e neste, mais rapidamente do que no estado sólido.
- b) É fundamental, também, que os reagentes tenham uma certa **afinidade química**, ou seja, uma tendência natural para reagir. Por exemplo, o ferro se oxida (enferruja) lentamente quando exposto ao ar; em contrapartida, a oxidação do sódio no ar é muito rápida, devido à afinidade química entre o sódio e o oxigênio — tanto que o sódio é guardado imerso em querosene para não se oxidar. Afinidade química, enfim, é um fator que depende da própria natureza das substâncias envolvidas na reação.

2.2. A teoria das colisões

A partir do estudo dos fatores que influem na velocidade das reações, os cientistas imaginaram uma explicação simples para o modo pelo qual são quebradas as moléculas dos reagentes e são formadas as moléculas dos produtos de uma reação — é a chamada **teoria das colisões** —, que explicaremos com o auxílio da seguinte reação:



De acordo com a teoria das colisões, essa reação se processa do seguinte modo:



A teoria das colisões ainda prevê que a velocidade da reação depende:

- da frequência dos choques entre as moléculas** — um maior número de choques por segundo implicará um maior número de moléculas reagindo e, portanto, maior velocidade da reação;
- da energia (violência) desses choques** — uma trombada violenta (chamada **colisão eficaz** ou **efetiva**) terá mais chance de provocar a reação entre as moléculas do que uma trombada fraca (chamada de **colisão não-eficaz** ou **não-efetiva**);
- de uma orientação apropriada das moléculas no instante do choque** — uma trombada de frente (**colisão frontal**) será mais eficaz que uma trombada de raspão (**colisão não-frontal**); esse fator depende também do **tamanho** e do **formato das moléculas reagentes**.

É claro que todos os fatores que aumentam a velocidade e o número de choques entre as moléculas irão facilitar e, conseqüentemente, aumentar a velocidade das reações químicas. Entre esses fatores destacamos: o aumento de temperatura; a participação de outras formas de energia, como a luz e a eletricidade; o aumento de pressão nas reações entre gases; o aumento da concentração dos reagentes que estão em solução, etc. São esses fatores que iremos estudar a seguir.

FRANK & ERNEST® by Bob Thaves



REVISÃO

Responda em seu caderno

- Que condições são necessárias para que ocorra uma reação?
- O que afirma a teoria das colisões?



EXERCÍCIOS

Registre as respostas em seu caderno

- 13 (PUC-Campinas-SP) Considere as duas fogueiras representadas abaixo, feitas, lado a lado, com o mesmo tipo e quantidade de lenha.



A rapidez da combustão da lenha será:

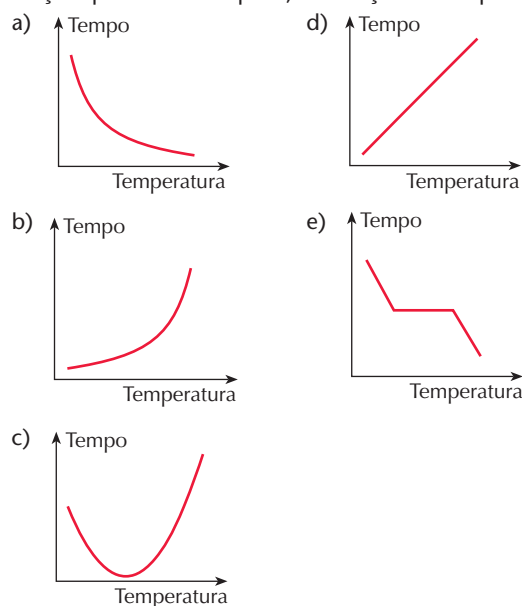
- maior na fogueira 1, pois a superfície de contato com o ar é maior.
 - maior na fogueira 1, pois a lenha está mais compactada, o que evita a vaporização de componentes voláteis.
 - igual nas duas fogueiras, uma vez que a quantidade de lenha é a mesma e estão no mesmo ambiente.
 - maior na fogueira 2, pois a lenha está menos compactada, o que permite maior retenção de calor pela madeira.
 - maior na fogueira 2, pois a superfície de contato com o ar é maior.
- 14 (UFRGS-RS) O carvão é um combustível constituído de uma mistura de compostos ricos em carbono. Qual é a situação em que a forma de apresentação do combustível, do comburente e a temperatura utilizada favorecerão a combustão do carbono com maior velocidade?

	Combustível	Comburente	Temperatura (°C)
a)	carvão em pedaços	ar atmosférico	0
b)	carvão pulverizado	ar atmosférico	30
c)	carvão em pedaços	oxigênio puro	20
d)	carvão pulverizado	oxigênio puro	100
e)	carvão em pedaços	oxigênio liquefeito	50

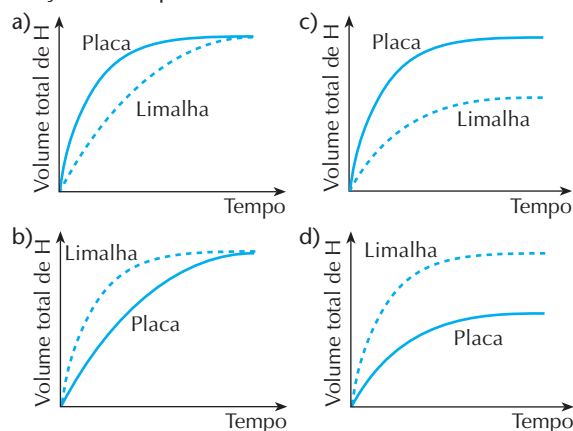
- 15 (Fatec-SP) Cinco amostras de 300 g de ferro foram utilizadas para fabricar diferentes objetos, que foram levados para diferentes locais. Identifique a alternativa em que a amostra deverá oxidar-se ("enferrujar") mais rapidamente.
- Limalha de ferro no porto de Santos.
 - Limalha de ferro no sertão semi-árido.
 - Um martelo numa fazenda próxima a Manaus.
 - Um monte de pregos no porto de Santos.
 - Um martelo no sertão semi-árido.
- 16 (Faap-SP) "Ao fazer pão caseiro deixa-se a massa 'descansar' a fim de que o fermento atue. Algumas cozinheiras costumam colocar uma pequena bola de massa dentro de um copo com água. Após algum tempo, a bolinha, inicialmente no fundo do copo, passa a flutuar na água. Isso indica que a massa está pronta para ir ao forno."
- Com base no texto, podemos afirmar que:
- a densidade inicial da bolinha é maior que a da água;
 - a atuação do fermento faz a bolinha flutuar porque a fermentação libera gás dentro da massa; isso faz a bolinha aumentar de volume até ficar menos densa que a água e subir;

III. em dias frios, a bolinha leva mais tempo para subir, porque a fermentação, como toda reação química, tem sua velocidade reduzida com a diminuição da temperatura. Analisando essas afirmações, identifique a alternativa correta.

- somente a afirmativa I é correta.
 - somente a afirmativa II é correta.
 - somente a afirmativa III é correta.
 - somente as afirmativas I e II são corretas.
 - as afirmativas I, II e III são corretas.
- 17 (Fatec-SP) O aumento da temperatura provoca o aumento da rapidez das transformações químicas. Assinale a alternativa que mostra o gráfico obtido quando se representa o tempo necessário para que uma transformação química se complete, em função da temperatura.



- 18 (UFMG) Em dois experimentos, massas iguais de ferro reagiram com volumes iguais da mesma solução aquosa de ácido clorídrico, à mesma temperatura. Num dos experimentos, usou-se uma placa de ferro; no outro, a mesma massa de ferro, na forma de limalha. Nos dois casos, o volume total de gás hidrogênio produzido foi medido, periodicamente, até que toda a massa de ferro fosse consumida. Escolha a alternativa cujo gráfico melhor representa as curvas do volume total do gás hidrogênio produzido em função do tempo.



3 O EFEITO DAS VÁRIAS FORMAS DE ENERGIA SOBRE A VELOCIDADE DAS REAÇÕES QUÍMICAS

3.1. O efeito da temperatura na velocidade das reações

Uma observação corriqueira, em nosso dia-a-dia, é o fato de que um **aumento da temperatura** sempre acarreta um **aumento na velocidade** das reações. Podemos observar isso, por exemplo, quando aumentamos a chama do fogão para cozer os alimentos mais depressa ou quando usamos a panela de pressão para atingir temperaturas mais altas e acelerar o cozimento; ou, ao contrário, quando usamos a geladeira para diminuir a velocidade de deterioração dos alimentos (veja foto ao lado).



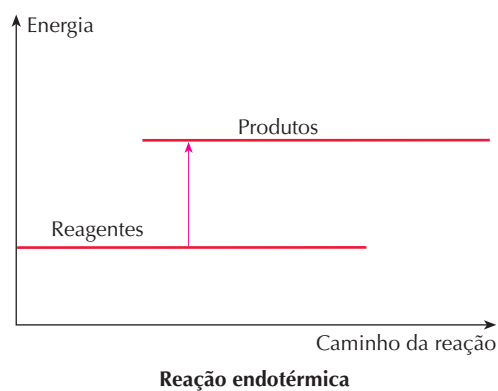
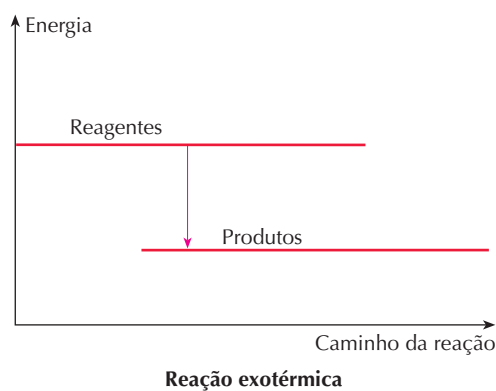
EDUARDO SANTALIESTRA / CID

Outro exemplo é o nosso próprio metabolismo, que se acelera quando praticamos um esporte; nesse caso, as reações do organismo se tornam mais rápidas, consumindo mais rapidamente, por exemplo, os carboidratos de nosso corpo. Ao contrário, os animais que hibernam, em regiões frias, têm a temperatura de seus corpos reduzida, exatamente para reduzir o consumo da gordura de seus organismos.

Como decorrência de observações desse tipo, Van't Hoff estabeleceu, no final do século XIX, uma lei: "uma elevação de 10 °C na temperatura duplica a velocidade de uma reação química". Atualmente essa lei está em desuso, pois são conhecidas muitas exceções a tal afirmação.

Devemos reconhecer, porém, que a temperatura é um dos fatores que mais influem na velocidade de uma reação. De fato, um aumento de temperatura aumenta não só a **frequência dos choques** entre as moléculas reagentes como também a **energia** com que as moléculas se chocam. Desse modo, como resultado da teoria das colisões (página 151), aumenta a probabilidade de as moléculas reagirem — ou seja, aumenta a velocidade da reação.

Outro aspecto importante a ser analisado decorre da Termoquímica e diz respeito às variações de energia durante as reações químicas. Como vimos no capítulo anterior, essas variações de energia são dadas pelos gráficos abaixo:



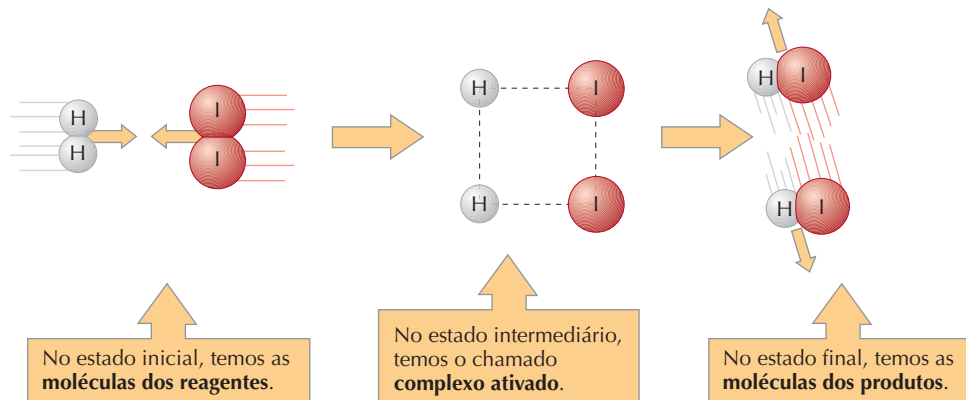
Nesses gráficos a energia considerada é, em geral, a **entalpia**. Usualmente, quando há liberação de energia ($\Delta H < 0$), a reação é espontânea. Consideremos então a reação envolvida na queima do carvão:



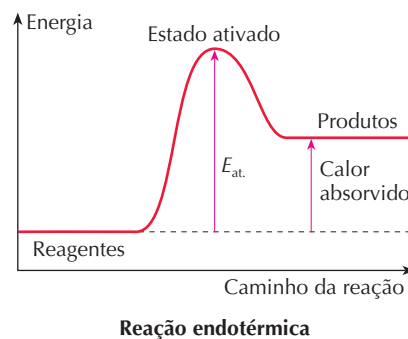
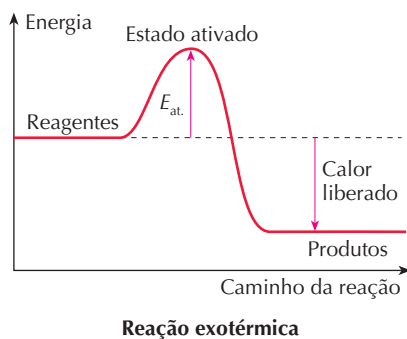
É interessante notar que um pedaço de carvão não pega fogo sozinho: é necessário aquecê-lo um pouco, até fazê-lo atingir um estado incandescente, e somente daí em diante ele queimará sozinho.

Esse "empurrão" inicial é necessário em muitas reações; por exemplo, usamos um fósforo para acender o gás de um fogão; acendemos um pavio para explodir uma bomba de festa junina; no motor do automóvel, a faísca da vela detona a gasolina; etc.

O "empurrão" inicial é necessário para levar os reagentes a um **estado ativado**, em que se forma o **complexo ativado**. Pela **teoria do complexo ativado** (na realidade, um aprimoramento da teoria das colisões), admite-se que, no instante do choque, ocorre um progressivo enfraquecimento das ligações entre as moléculas iniciais e um fortalecimento das ligações entre as moléculas finais:



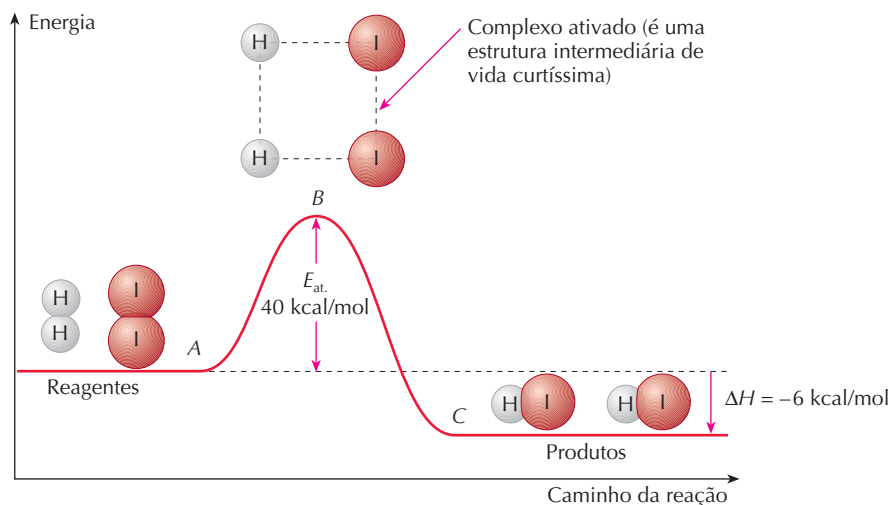
Para o sistema chegar ao complexo ativado, é necessária certa quantidade de energia. Se essa energia for incluída nos gráficos vistos anteriormente, teremos os seguintes resultados:



Note que, para atingir a elevação correspondente ao **estado ativado**, as moléculas reagentes devem ter uma energia igual (ou maior) que uma energia mínima chamada **energia de ativação** ($E_{at.}$). Essa energia corresponde à intensidade mínima do choque necessária para que duas moléculas realmente reajam entre si — é a chamada **colisão eficaz ou efetiva**, já vista no estudo da teoria das colisões. Formalmente, define-se:

Energia de ativação ($E_{at.}$) é a energia mínima que as moléculas devem possuir para reagir, ao se chocarem (isto é, para termos uma colisão efetiva).

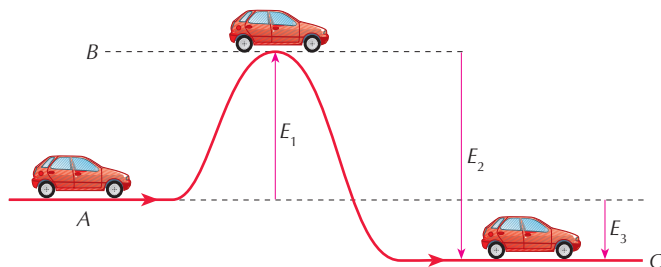
Voltemos ao exemplo da reação $H_2 + I_2 \longrightarrow 2 HI$, efetuada no estado gasoso (mencionada à página 150). Seu gráfico de variação de energia é:





No trecho *AB*, partimos das moléculas reagentes, H_2 e I_2 , e chegamos ao complexo ativado, com um **consumo** de 40 kcal por mol de HI formado. No trecho *BC*, partimos do complexo ativado e chegamos ao produto final, HI, com uma liberação de 46 kcal por mol de HI formado. Há, portanto, um saldo de 6 kcal, que é o **calor liberado pela reação** (ΔH) — trata-se, pois, de uma **reação exotérmica**.

Fazendo uma analogia, podemos imaginar o andamento de uma reação como sendo um problema de Física em que temos a trajetória de um automóvel num trecho montanhoso:

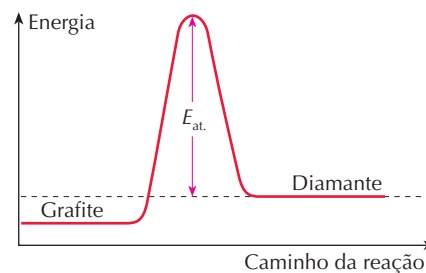


E_1 : energia que gastamos, de início, para levar o automóvel da altura *A* para *B*
 E_2 : energia liberada na descida do automóvel de *B* para *C*
 E_3 : saldo positivo de energia (depende da diferença entre as alturas *A* e *C*)

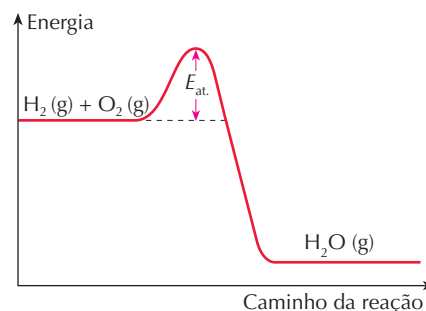
Podemos portanto dizer que a energia de ativação é uma **barreira de energia** (“montanha”) que deve ser transposta para que a reação venha ocorrer. De modo geral, constata-se que **quanto menor for a energia de ativação, maior será a velocidade da reação**.

OBSERVAÇÕES

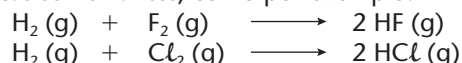
1ª Quando a energia de ativação é muito grande, a reação torna-se difícil de ocorrer. É o caso de tentarmos transformar grafite em diamante; a energia de ativação é uma barreira tão alta de transpor que a reação só será viável em pressões e temperaturas elevadíssimas.



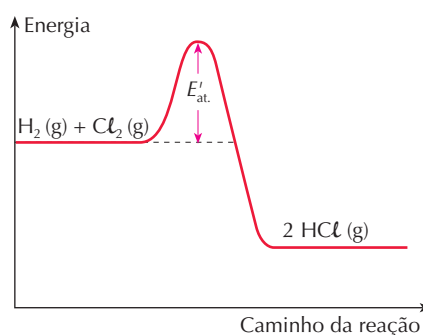
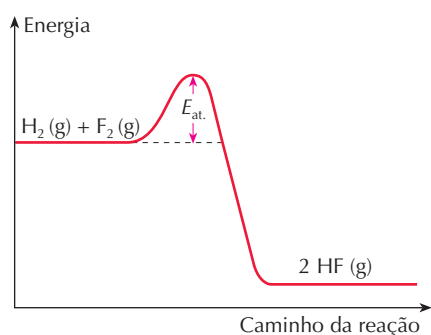
Por outro lado, a energia de ativação funciona como uma “barreira de segurança” para muitas reações. Por exemplo, o H_2 e o O_2 reagem explosivamente resultando em água ($2 H_2 + O_2 \longrightarrow 2 H_2O$). A reação, porém, não começa espontaneamente, porque a barreira representada pela energia de ativação “segura” o início da reação; torna-se então necessária uma chama, uma faísca elétrica, etc. para deflagrar a reação.



2ª Quando temos reações químicas semelhantes, como por exemplo:



será **mais rápida** aquela que apresentar **menor energia de ativação**; no caso citado, a mais rápida é a reação entre H_2 e F_2 ($E_{at.} < E'_{at.}$):

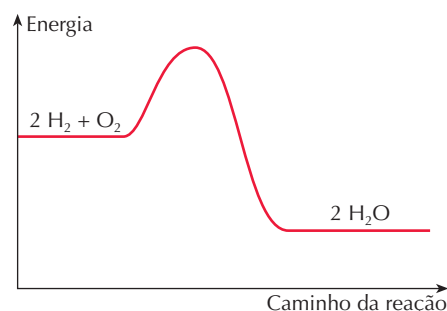


3.2. O efeito da eletricidade na velocidade das reações

Do mesmo modo que o calor, a eletricidade também é uma forma de energia que influi na velocidade de muitas reações químicas. Esse fato é observado, por exemplo, quando raios saltam na atmosfera, provocando a reação: $\text{N}_2 + \text{O}_2 \longrightarrow 2 \text{NO}$; o NO formado se transforma em NO_2 e, em seguida, em HNO_3 , que vai formar, no solo, os nitratos necessários ao desenvolvimento dos vegetais. Outro exemplo é o da faísca elétrica que provoca a explosão da gasolina, nos cilindros dos motores dos automóveis. Um terceiro exemplo é o da reação do hidrogênio com o oxigênio, também provocada por uma faísca elétrica:

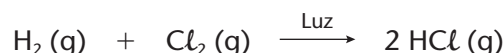


Nessa reação, a faísca elétrica fornece energia para que algumas moléculas de H_2 e de O_2 ultrapassem a elevação correspondente à energia de ativação; como a própria reação libera muita energia, isso será suficiente para desencadear a reação na totalidade das moléculas de H_2 e de O_2 restantes.



3.3. O efeito da luz na velocidade das reações

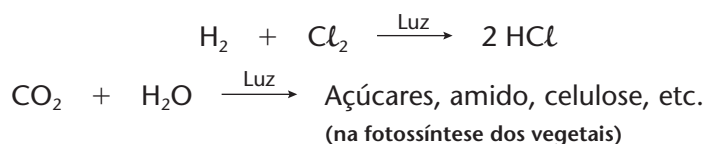
Da mesma maneira que o calor e a eletricidade, a luz (bem como as demais radiações eletromagnéticas) também é uma forma de energia que influi em muitas reações químicas. Quando ficamos diretamente expostos ao sol do meio-dia, por exemplo, as queimaduras que sofremos na pele são o resultado da quebra das moléculas formadoras da própria pele — aliás, não se esqueça de que devemos evitar a exposição direta ao sol entre as 10 e as 15 horas, quando a maior quantidade de radiação ultravioleta, de energia ainda maior do que a luz visível, provoca graves queimaduras. Como segundo exemplo, lembre-se de que a água oxigenada deve ser guardada em frascos escuros, pois ela se decompõe rapidamente quando exposta à luz. Um terceiro exemplo interessante é o das misturas de H_2 e Cl_2 que não reagem no escuro; no entanto elas explodem quando expostas à luz solar direta:



A explicação para esses fenômenos é idêntica àquela já apresentada para a eletricidade. No caso presente, é a luz (ou outra forma de radiação eletromagnética) que fornece a energia necessária para as moléculas reagentes ultrapassarem a barreira da energia de ativação.

As reações que são influenciadas pela luz são chamadas de **reações fotoquímicas**. Elas podem ser classificadas em:

a) **fotosíntese**: quando, a partir de moléculas menores, obtemos moléculas maiores:



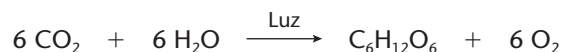
b) **fotólise**: quando, a partir de moléculas maiores, obtemos moléculas menores:



É interessante notar que, segundo a lei de Grotthuss-Draper, “só os comprimentos de onda realmente absorvidos pelo sistema influem na velocidade das reações”. É por isso que certos filmes fotográficos não se alteram quando revelados numa sala iluminada com luz vermelha.

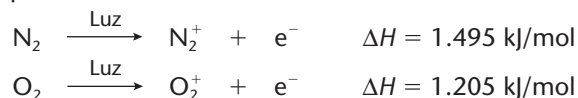
FOTOQUÍMICA

Como o próprio nome diz, reação fotoquímica é aquela que se processa quando os reagentes absorvem luz. Reações desse tipo são muito comuns e muito importantes em nossa vida. Não há dúvida de que uma das reações fotoquímicas mais importantes da natureza é a **fotossíntese clorofiliana**, cuja representação mais simples é:



Essa reação é a principal responsável pela vida na Terra; por meio dela, os vegetais sintetizam substâncias necessárias à sua própria vida e, por decorrência, à vida dos animais.

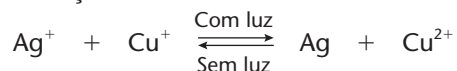
Outro exemplo também de grande importância para nossa vida ocorre na alta atmosfera; lá, a luz (principalmente a luz ultravioleta) produz ionizações — chamadas por isso de **fotoionizações** —, como nos seguintes exemplos:



Esses íons (N_2^+ e O_2^+) e elétrons (e^-) têm vida muito curta (isto é, são muito instáveis), mas participam das reações da chamada **camada de ozônio**; além disso, esses íons e elétrons formam uma camada ionizada na alta atmosfera que reflete as ondas curtas de rádio.

A luz é também responsável por muitas reações de grande aplicação prática. Os filmes fotográficos, por exemplo, contêm AgBr ,

que é decomposto pela luz ($2 \text{AgBr} \xrightarrow{\text{Luz}} 2 \text{Ag} + \text{Br}_2$); é a prata formada (Ag) que enegrece o filme, dando origem à imagem fotográfica. Fato semelhante ocorre em **vidros fotocromáticos**, que são usados em óculos, cujas lentes escurecem com a luz solar; esses vidros contêm AgNO_3 e CuNO_3 , que sofrem a seguinte reação de oxidação-redução:



Com a incidência da luz, forma-se Ag , que escurece a lente; sem luz, a reação “volta atrás”, formando Ag^+ e Cu^+ (que são incolores).

Um último exemplo importante a ser lembrado é o do emprego da luz na gravação dos circuitos impressos que formam os *chips* dos computadores. No que se refere à ação da luz, esse processo é muito semelhante àquele que ocorre nos filmes fotográficos.

Além dos exemplos citados, nos quais a luz provoca a reação química, existem processos em que ocorre o inverso, isto é, casos em que a **reação produz luz**. O exemplo mais conhecido é o da **combustão**, que se caracteriza justamente pela liberação de calor e de luz (como na queima da lenha, em uma fogueira). Existem, porém, reações que produzem luz mas liberam pouco ou nenhum calor (ou seja, reações que produzem **luz fria**), como as que ocorrem no organismo dos vaga-lumes e de certos seres das profundezas oceânicas (denominadas **reações bioluminescentes**, por ocorrerem em organismos vivos).

O luminol é uma substância utilizada para detectar vestígios químicos ou de sangue, em qualquer objeto, pelo fenômeno da **quimioluminescência**, que é a emissão de luz por meio de uma reação química.



FERNANDO FAVORETTO



FABIO COLOMBINI

O vaga-lume é um tipo de besouro que emite luz.



PETER DAVID / TAXI-GETTY IMAGES

Com a luz produzida em seu corpo, os peixes abissais atraem suas presas.



FABIO GUIMARÃES / AG. O GLOBO

O professor Cláudio Lopes foi quem desenvolveu o luminol brasileiro, a partir do original americano, no Instituto de Química da UFRJ.



REVISÃO

Responda em seu caderno

- O que é estado ativado de uma reação?
- O que é energia de ativação?
- Qual a relação entre a energia de ativação e a facilidade na ocorrência de uma reação?
- Por que as faíscas elétricas provocam certas reações?
- Que tipos de reação a luz e as demais radiações eletromagnéticas provocam?



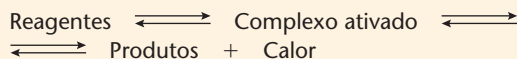
EXERCÍCIOS

Registre as respostas em seu caderno

- 19 (Mackenzie-SP) Quando se observa que a velocidade de reação é maior em um comprimido efervescente usado no combate à azia?
- Quando colocado inteiro, em água que está à temperatura de 6 °C;
 - Quando pulverizado, em água que está à temperatura de 45 °C.
 - Quando colocado inteiro, em água que está à temperatura de 45 °C.
 - Quando pulverizado, em água que está à temperatura de 6 °C.
 - Quando colocado inteiro, em água que está à temperatura de 25 °C.

Exercício resolvido

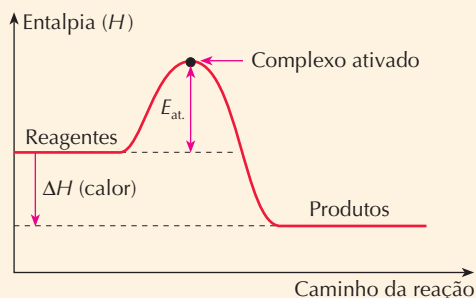
- 20 (Fuvest-SP) Dada a seguinte equação:



represente em um gráfico (entalpia em ordenada e caminho de reação em abscissa) os níveis das entalpias de reagentes, complexo ativado e produtos.

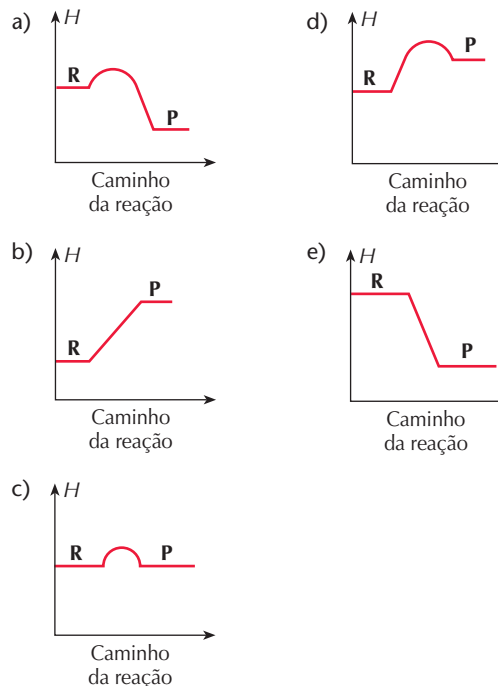
Resolução

Visto que a reação produz calor, concluímos que se trata de uma reação exotérmica, representada pelo gráfico abaixo.



Uma vez que a reação é exotérmica, o "nível" dos produtos deverá estar abaixo do "nível" dos reagentes, e o "desnível" (ΔH) estará representando a variação de entalpia (calor liberado) da reação. A energia de ativação, por sua vez, é sempre medida do "nível" dos reagentes para o "pico" da curva, que representa o complexo ativado.

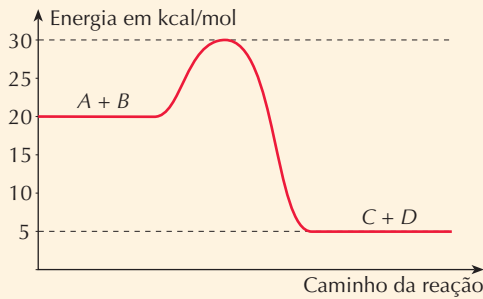
- 21 (UFV-MG) A queima da gasolina ou do álcool, nos motores dos carros, é que fornece a energia motriz dos mesmos. No entanto, para que haja a "explosão" no motor, faz-se necessário o uso de velas de ignição. Qual dos gráficos abaixo melhor representa a variação de entalpia (calor de reação a pressão constante) da reação de combustão no motor?



- 22 (UFMG) Um palito de fósforo não se acende, espontaneamente, enquanto está guardado, mas basta um ligeiro atrito com uma superfície áspera para que ele, imediatamente, entre em combustão, com emissão de luz e calor. Considerando-se essas observações, o que se pode afirmar em relação à reação?
- É endotérmica e tem energia de ativação maior que a energia fornecida pelo atrito.
 - É endotérmica e tem energia de ativação menor que a energia fornecida pelo atrito.
 - É exotérmica e tem energia de ativação maior que a energia fornecida pelo atrito.
 - É exotérmica e tem energia de ativação menor que a energia fornecida pelo atrito.

Exercício resolvido

23 (Unaerp-SP) A partir do gráfico, calcule a energia de ativação e o ΔH da reação $A + B \longrightarrow C + D$.



Resolução

A energia de ativação é medida pela diferença entre a entalpia final do complexo ativado e a entalpia inicial dos reagentes; do gráfico, tiramos:

$$E_{at.} = 30 - 20 \Rightarrow E_{at.} = +10 \text{ kcal/mol}$$

(o processo consome energia)

Portanto: $E_{at.} = +10 \text{ kcal/mol}$

A variação de entalpia da reação é medida pela diferença entre a entalpia final dos produtos e a entalpia inicial dos reagentes; do gráfico, tiramos:

$$\Delta H = 5 - 20 \Rightarrow \Delta H = -15 \text{ kcal/mol}$$

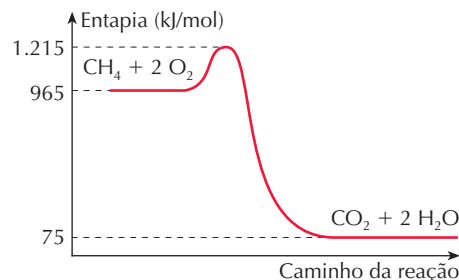
(o processo libera energia)

Portanto: $\Delta H = -15 \text{ kcal/mol}$

24 (UFPE) O metano é um poluente atmosférico e sua combustão completa é descrita pela equação química balanceada:



Essa combustão pode ser esquematizada pelo diagrama abaixo.



Sobre esse processo químico, podemos afirmar que:

- a) a variação de entalpia é -890 kJ/mol , portanto é exotérmico.
- b) a entalpia de ativação é -1.140 kJ/mol .

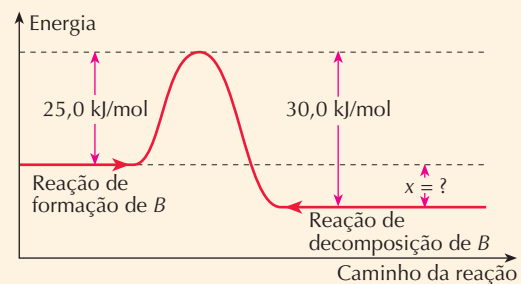
- c) a variação de entalpia é -1.140 kJ/mol , portanto é endotérmico.
- d) a entalpia de ativação é 890 kJ/mol .
- e) a entalpia de ativação é -890 kJ/mol .

Exercício resolvido

25 (Fuvest-SP) Considere a reação $A \rightleftharpoons B$. Sabendo-se que as energias de ativação para as reações de formação e de decomposição de B, representadas nos sentidos (\longrightarrow) e (\longleftarrow) na equação acima, são respectivamente $25,0$ e $30,0 \text{ kJ/mol}$, qual seria a variação de energia para a reação global?

Resolução

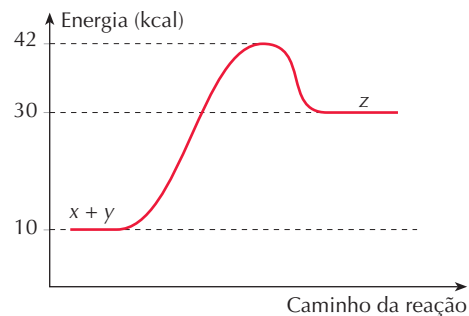
Basta desenhar o gráfico de energia, de acordo com os dados do problema, e tirar a resposta do próprio gráfico:



Do gráfico concluímos que:

$$x = 25,0 - 30,0 \Rightarrow x = -5,0 \text{ kJ/mol}$$

26 (Uece) Observe o gráfico e escolha a alternativa correta.



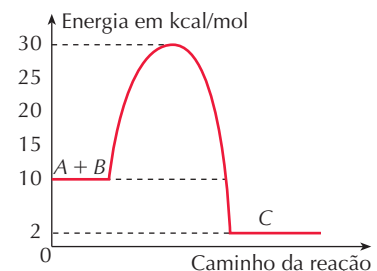
- a) 42 kcal é a energia liberada na reação:
 $z \longrightarrow x + y$
- b) 30 kcal é a energia do complexo ativado.
- c) 12 kcal é a energia absorvida na reação:
 $x + y \longrightarrow z$
- d) 32 kcal é a energia de ativação para a reação:
 $x + y \longrightarrow z$

EXERCÍCIOS COMPLEMENTARES

Registre as respostas em seu caderno

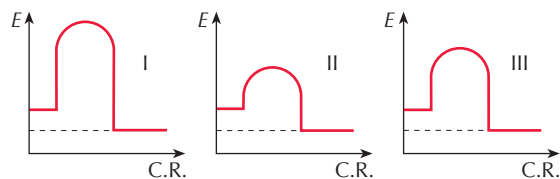
27 (Mackenzie-SP) Analisando o gráfico representativo do caminho da reação $A + B \longrightarrow C$, pode-se dizer que o valor da energia de ativação, em kcal/mol , e o tipo de reação são, respectivamente:

- a) 8 e exotérmica.
- b) 20 e endotérmica.
- c) 20 e exotérmica.
- d) 28 e endotérmica.
- e) 30 e endotérmica.



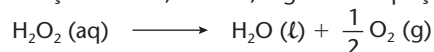


28 (EEM-SP) São dados os gráficos representativos do caminho das reações (C.R.):

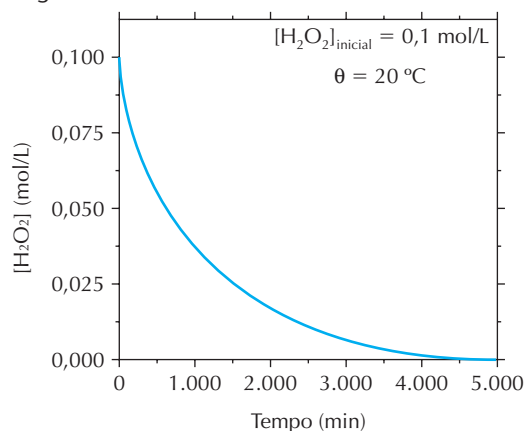


- Explique qual das reações exige maior energia de ativação (E).
- Qual das reações é, provavelmente, a mais rápida?

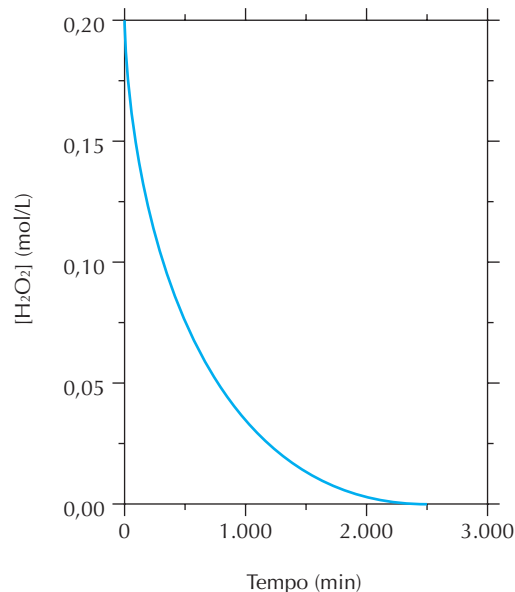
29 (PUC-SP) Uma solução aquosa de peróxido de hidrogênio (H_2O_2), de concentração 0,1 mol/L, decompõe-se quando em solução alcalina, a 20 °C, segundo a equação:



O acompanhamento da velocidade de decomposição do peróxido de hidrogênio nessas condições é representado pelo gráfico:



Em um segundo experimento, o acompanhamento cinético da decomposição do H_2O_2 , nas mesmas condições de pH, resultou no seguinte gráfico.



Analisando os dois gráficos, pode-se afirmar, a respeito da concentração inicial de H_2O_2 e da temperatura no segundo experimento, que:

- $[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{inicial}} = 0,1 \text{ mol/L}$ e $\theta = 20 \text{ }^\circ\text{C}$
- $[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{inicial}} = 0,2 \text{ mol/L}$ e $\theta > 20 \text{ }^\circ\text{C}$
- $[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{inicial}} = 0,2 \text{ mol/L}$ e $\theta = 20 \text{ }^\circ\text{C}$
- $[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{inicial}} = 0,2 \text{ mol/L}$ e $\theta < 20 \text{ }^\circ\text{C}$
- $[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{inicial}} = 0,3 \text{ mol/L}$ e $\theta > 20 \text{ }^\circ\text{C}$

4

O EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DOS REAGENTES NA VELOCIDADE DAS REAÇÕES QUÍMICAS

4.1. Introdução

É muito fácil constatar que o aumento da concentração dos reagentes acarreta um aumento da velocidade de uma reação. Por exemplo, quando abanamos o carvão em brasa numa churrasqueira (veja foto ao lado), o fogo se aviva, pois estamos fornecendo mais ar (ou seja, mais oxigênio) para a queima do carvão; e o fogo se tornaria ainda mais intenso se fosse soprado oxigênio puro.

Como segundo exemplo, consideremos a reação:



Essa reação pode ser feita facilmente com palha de aço (liga que contém ferro) e ácido muriático (que é o HCl impuro, encontrado em lojas de ferragens). Se executarmos essa reação com o ácido na concentração em que é vendido, a reação será rápida; entretanto, se repetirmos a experiência usando o mesmo ácido diluído em água, a reação será mais lenta.

Por que acontece isso? Porque, aumentando a concentração dos reagentes (número de moléculas por unidade de volume), aumentamos a **frequência dos choques** entre as moléculas reagentes e, como consequência da teoria das colisões, aumenta a velocidade da reação.

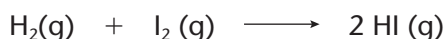


EDUARDO SANTALIESTRA / CID

4.2. A lei cinética da velocidade das reações

1º exemplo

Vamos considerar a reação:



Repetindo essa reação três vezes, em laboratório, mantendo a **temperatura constante** e variando a **concentração dos reagentes**, chegamos aos seguintes resultados:

Experiência	[H ₂] (mol/L)	[I ₂] (mol/L)	Velocidade da reação (mol/L · s)
1ª	0,1	0,1	3,2 · 10 ⁻²
2ª	0,1	0,2	6,4 · 10 ⁻²
3ª	0,2	0,2	12,8 · 10 ⁻²

Da 1ª para a 2ª experiência, a concentração de H₂ foi mantida **constante** (0,1 mol/L), a concentração de I₂ **dobrou** (de 0,1 mol/L para 0,2 mol/L) e a velocidade da reação também **dobrou** (de 3,2 · 10⁻² para 6,4 · 10⁻² mol/L · s). Isso indica que a velocidade da reação é diretamente proporcional à concentração de I₂.

Da 2ª para a 3ª experiência, inverteu-se a situação, mantendo-se agora a concentração de I₂ constante (0,2 mol/L) e dobrando-se a concentração de H₂ (de 0,1 mol/L para 0,2 mol/L). A velocidade novamente dobrou, mostrando que a velocidade da reação também é proporcional à concentração de H₂.

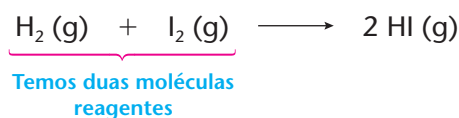
Matematicamente, a tabela acima pode ser traduzida pela fórmula:

$$v = k [\text{H}_2] [\text{I}_2] \quad \text{em que } \begin{cases} k = \text{constante de velocidade ou constante cinética.} \\ [\text{H}_2] = \text{concentração de H}_2 \text{ (em mol/L).} \\ [\text{I}_2] = \text{concentração de I}_2 \text{ (em mol/L).} \end{cases}$$

Essa fórmula da velocidade da reação representa a **lei da velocidade** ou **lei cinética** da reação.

A constante k não depende da concentração dos reagentes, mas depende dos demais fatores que influem na velocidade das reações, principalmente da temperatura.

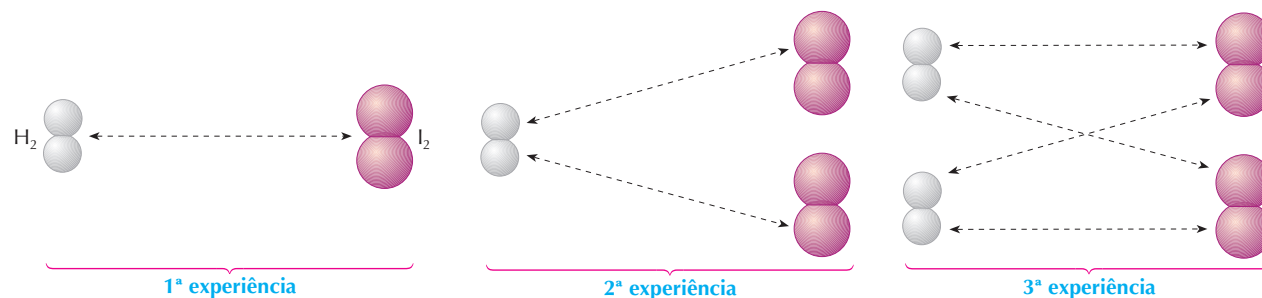
O que foi explicado acima pode ser esquematizado (com o uso de cores-fantasia e sem escala) da seguinte maneira:



Se num dado volume existem 1 molécula de H₂ e 1 molécula de I₂, elas terão uma certa probabilidade de se chocarem e a reação terá uma certa velocidade (1ª experiência).

Colocando-se agora 2 moléculas de iodo (isto é, dobrando-se a concentração de iodo), a probabilidade de 1 molécula de H₂ chocar-se com 1 molécula de I₂ **dobra** e, conseqüentemente, **dobra** a velocidade da reação. O mesmo raciocínio será válido para o caso de termos 2 moléculas de H₂ e 1 de I₂ (2ª experiência).

Duplicando-se as concentrações de H₂ e de I₂, a probabilidade de choques fica **quatro vezes maior**, e a velocidade **quadruplica** (3ª experiência).



2º exemplo

Vamos considerar a reação:



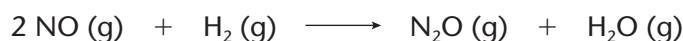
da qual obtivemos os seguintes resultados, numa temperatura fixa:

Experiência	[NO] (mol/L)	[H ₂] (mol/L)	Velocidade da reação (mol/L · s)
1ª	0,1	0,1	$1,2 \cdot 10^{-4}$
2ª	0,1	0,2	$2,4 \cdot 10^{-4}$
3ª	0,2	0,2	$9,6 \cdot 10^{-4}$

Os dados mostram agora que a velocidade é **diretamente proporcional** à concentração de H₂ e proporcional ao **quadrado** da concentração de NO. Matematicamente:

$$v = k[\text{NO}]^2[\text{H}_2]$$

Esquematizando o que foi explicado, temos:

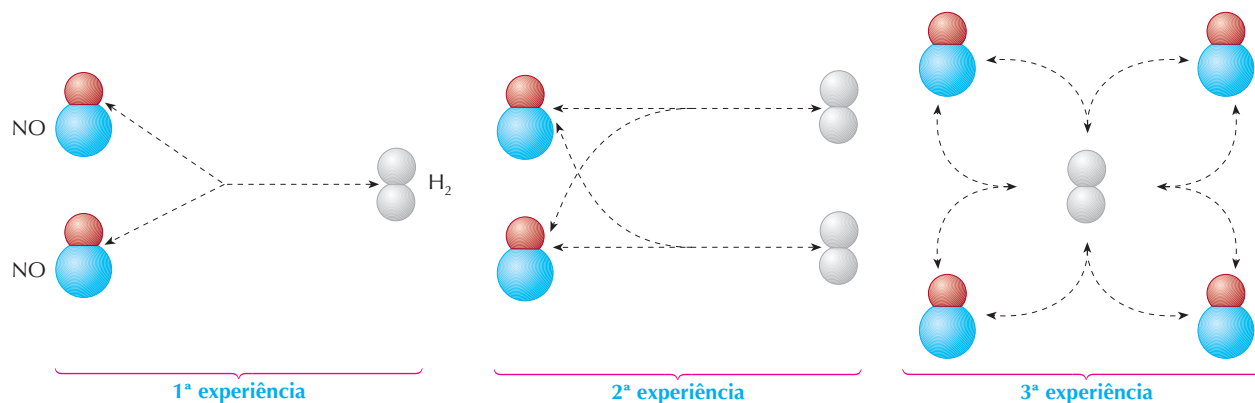


Agora são três as moléculas reagentes

No início (1ª experiência) há uma certa probabilidade de a molécula de H₂ se chocar com uma das moléculas de NO.

Mantendo-se constante a concentração de NO e **duplicando-se** a concentração de H₂, a velocidade da reação **duplica**, porque dobra a possibilidade de as duas moléculas de H₂ se chocarem com as duas moléculas de NO (2ª experiência).

Voltando-se à concentração inicial do H₂ e **duplicando-se** a concentração de NO, a velocidade da reação **quadruplica**, pois quadruplica a possibilidade de cada uma das moléculas de H₂ se chocar com as quatro moléculas de NO (3ª experiência).



A partir dos dois exemplos anteriores e considerando a equação $aA + bB \longrightarrow xX + yY$, obtemos a fórmula genérica da lei cinética:

$$v = k[A]^m[B]^n$$

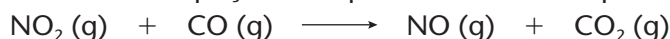
em que os expoentes m e n são determinados experimentalmente.

Dizemos então que:

A **velocidade de uma reação** é proporcional às concentrações molares dos reagentes, elevadas a expoentes que são determinados experimentalmente.

4.3. O mecanismo das reações

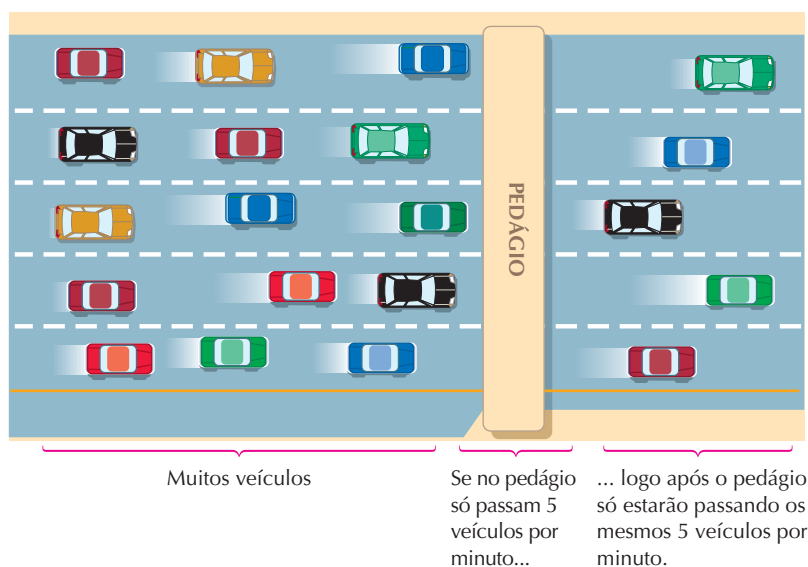
Do item anterior, surge uma pergunta: por que a fórmula da velocidade de uma reação deve ser determinada experimentalmente? Porque, em geral, a reação ocorre em duas ou mais etapas — e **não diretamente**, como aparece escrito na equação correspondente. Tomemos por exemplo a seguinte reação:



Quando efetuada a 200 °C, essa reação ocorre, na realidade, em duas etapas:

- 1ª etapa: $2 \text{NO}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{NO}_3(\text{g}) + \text{NO}(\text{g})$ (etapa lenta)
- 2ª etapa: $\text{NO}_3(\text{g}) + \text{CO}(\text{g}) \longrightarrow \text{NO}_2(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g})$ (etapa rápida)

Cada etapa é denominada **reação elementar** e ocorre pelo choque direto das moléculas participantes. Evidentemente, a soma das duas etapas (ou reações elementares) nos leva à equação global, dada no início; nessa soma, “cancela-se” o NO_3 , que é apenas um “intermediário” nessa reação. Desse modo, passa a acontecer com a reação o mesmo que acontece com os veículos em uma estrada, como ilustramos ao lado.



O pedágio é a etapa lenta da viagem; é ele que determina o fluxo dos veículos daí para diante. Analogamente, no exemplo dado, apesar de a reação global ser:



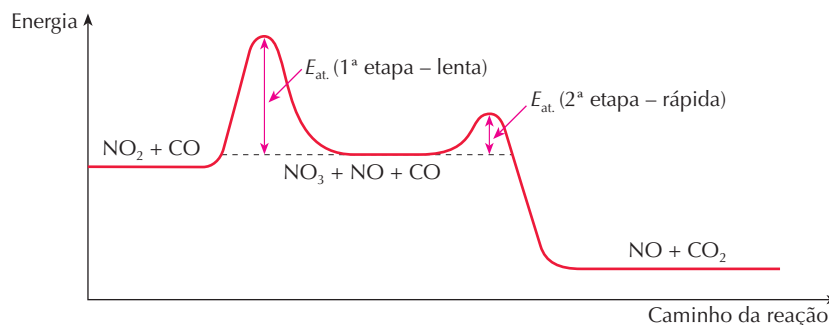
Sua velocidade será dada por $v = k[\text{NO}_2]^2$, que corresponde à primeira etapa (etapa lenta). Veja como é importante conhecer o andamento ou mecanismo da reação para entender sua velocidade. Por isso, define-se:

Mecanismo de uma reação é o conjunto das reações elementares pelas quais passa uma reação global.

É importante lembrar que o mecanismo e a velocidade de uma reação só podem ser determinados experimentalmente.

É oportuno lembrar também que, quando uma reação ocorre em várias etapas, **cada etapa (reação elementar) tem sua própria energia de ativação.**

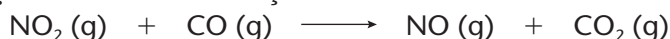
No exemplo dado, $\text{NO}_2 + \text{CO} \longrightarrow \text{NO} + \text{CO}_2$, temos:



Por fim, verifique mais uma vez o caminho normalmente percorrido pela Química: passa-se do mundo macroscópico (observando-se as reações e os fatores que influem em suas velocidades) para o mundo microscópico (imaginando-se um padrão de comportamento das moléculas, no instante da reação, que explique a própria ocorrência da reação).

4.4. Ordem e molecularidade das reações

Ainda temos, no estudo da cinética química, dois conceitos muito importantes: **ordem** e **molecularidade** de uma reação. Retornemos à reação:



Considerando sua velocidade, $v = k[\text{NO}_2]^2$, dizemos que:

- a **ordem** em relação ao NO_2 é **dois** (expoente da concentração de NO_2); ou, então, dizemos que a reação é de 2ª ordem;
- a **ordem** em relação ao CO é **zero** (pois não aparece na fórmula da velocidade);
- a **ordem global** da reação é: $2 + 0 = 2$.

Portanto:

Ordem de uma reação é a soma dos expoentes que aparecem na fórmula da velocidade.

Dizemos também que:

Molecularidade é o número de moléculas que se chocam em cada reação elementar.

No caso da reação acima, tanto na primeira etapa (2NO_2) como na segunda ($\text{NO}_3 + \text{CO}$), há, por coincidência, duas moléculas que se chocam. Portanto a molecularidade da reação é igual a 2 nas duas etapas.

OBSERVAÇÃO

Numa reação entre gases, o aumento da **pressão total** sobre a mistura reduz seu volume; conseqüentemente, as moléculas se aproximam e o número de choques entre elas aumenta, aumentando dessa maneira a velocidade da reação. Assim sendo, a pressão parcial de cada gás influi na velocidade da reação como se fosse sua concentração em mols, uma vez que há proporcionalidade direta entre essas duas grandezas.

Os Bichos



REVISÃO

Responda em seu caderno

- A velocidade média de uma reação é proporcional a quê?
- O que é mecanismo de uma reação?
- O que é ordem de uma reação?
- O que é molecularidade?

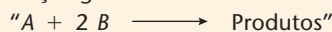


EXERCÍCIOS

Registre as respostas em seu caderno

Exercício resolvido

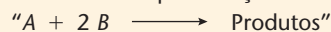
30 (UFSC) A reação genérica



se processa em uma única etapa. Sua constante de velocidade vale $0,3 \text{ L/mol} \cdot \text{min}$. Qual a velocidade da reação em $\text{mol/L} \cdot \text{min}$ quando as concentrações de A e B forem, respectivamente, 2,0 e 3,0 mol/L?

Resolução

Como o enunciado diz que a reação

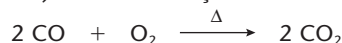


se processa em **uma única etapa** (reação elementar), podemos escrever: $v = k[A][B]^2$.

Lembre-se de que, numa reação elementar, **podemos usar como expoentes da lei da velocidade os próprios coeficientes (1 e 2) da equação** (isso também é admitido quando o problema não fornece dados suficientes para determinar os expoentes da lei da velocidade). Aplicando os dados do problema nessa fórmula, temos:

$$v = 0,3 \cdot (2,0) \cdot (3,0)^2 \Rightarrow v = 5,4 \text{ mol/L} \cdot \text{min}$$

31 (Mackenzie-SP) Na transformação



que se processa em uma única etapa, a constante de velocidade é igual a $0,5 \text{ litro/mol} \cdot \text{min}$. Quando as concentrações de CO e de O_2 forem, respectivamente, 2,0 e 1,0 mol/litro, a velocidade da reação, em mol/litro \cdot min, será:

- a) 3,0 c) 2,0 e) 0,5
b) 1,0 d) 4,0

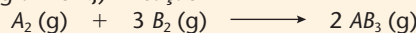
32 (Cesgranrio-RJ) A equação $X + 2 Y \longrightarrow XY_2$ representa uma reação, cuja equação da velocidade é: $v = k[X][Y]$.

Escolha o valor da constante de velocidade, para a reação acima, sabendo que, quando a concentração de X é 1 M e a concentração de Y é 2 M, a velocidade da reação é de $3 \text{ mol/L} \cdot \text{min}$.

- a) 3,0 c) 1,0 e) 0,5
b) 1,5 d) 0,75

Exercício resolvido

33 (Unigranrio-RJ) A reação



está se processando em um recipiente fechado e em condições tais que a velocidade obedece à equação: $v = k_1 [A_2] [B_2]^3$.

Duplicando-se as concentrações molares de A e de B e permanecendo todas as demais condições constantes, iremos notar que a velocidade da reação:

- a) permanece constante.
b) duplica.
c) fica quatro vezes maior.
d) fica 16 vezes maior.
e) fica 8 vezes maior.

Resolução

A equação da velocidade foi dada: $v = k_1 [A_2] [B_2]^3$. Duplicando as concentrações molares de A e de B, temos:

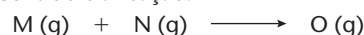
$$v' = k_1 [2A_2] [2B_2]^3 \Rightarrow v' = k_1 \cdot 2 \cdot 2^3 \cdot [A_2] [B_2]^3 \Rightarrow v' = 16 k_1 [A_2] [B_2]^3$$

Dividindo-se v' por v , temos:

$$\frac{v'}{v} = \frac{16 k_1 [A_2] [B_2]^3}{k_1 [A_2] [B_2]^3} \Rightarrow v' = 16 v$$

Alternativa d.

34 (UFF-RJ) Considere a reação:



Observa-se experimentalmente que, dobrando-se a concentração de N, a velocidade de formação de O quadruplica; e, dobrando-se a concentração de M, a velocidade da reação não é afetada.

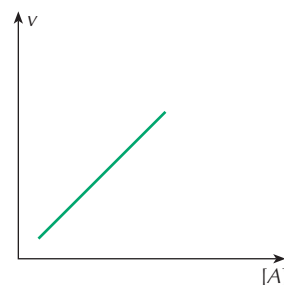
A equação da velocidade v dessa reação é:

- a) $v = k[M]^2$
b) $v = k[N]^2$
c) $v = k[M]$
d) $v = k[M][N]$
e) $v = k[M][N]^2$

35 (UFRGS-RS) A reação " $2 A + B \longrightarrow \text{Produtos}$ " apresenta uma lei de velocidade expressa por $v = k[A]^2$. Se a concentração do reagente A for mantida constante e a de B for duplicada, a velocidade de reação fica multiplicada por um fator igual a:

- a) 0
b) 1
c) 2
d) 4
e) 8

36 (UFRGS-RS) O estudo cinético para a reação $A \longrightarrow B$ está representado no gráfico da velocidade de reação (v), em função da concentração do reagente A.

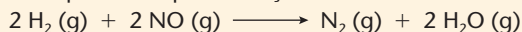


A partir desse gráfico, pode-se dizer que a lei de velocidade para essa reação é:

- a) $v = k[A]^2$
b) $v = k[A]$
c) $v = k$
d) $v = \frac{k}{[A]}$
e) $v = \frac{k}{[A]^2}$

Exercício resolvido

- 37 (Unirio-RJ) Num laboratório, foram efetuadas diversas experiências para a reação:



Com os resultados das velocidades iniciais obtidos, montou-se a seguinte tabela:

Experiência	[H ₂] (mol/L)	[NO] (mol/L)	v (mol · L ⁻¹ · s ⁻¹)
1	0,10	0,10	0,10
2	0,20	0,10	0,20
3	0,10	0,20	0,40
4	0,30	0,10	0,30
5	0,10	0,30	0,90

Baseando-se na tabela acima, podemos afirmar que a lei de velocidade para a reação é:

- a) $v = k [\text{H}_2]$
 b) $v = k [\text{NO}]$
 c) $v = k [\text{H}_2] [\text{NO}]$
 d) $v = k [\text{H}_2]^2 [\text{NO}]$
 e) $v = k [\text{H}_2] [\text{NO}]^2$

Resolução

- Comparando-se as experiências 1 e 2, mantida constante a concentração de NO (0,10 mol/L), ao dobrar a concentração de H₂ de 0,10 mol/L para 0,20 mol/L, a velocidade também dobra, passando de 0,10 mol · L⁻¹ · s⁻¹ para 0,20 mol · L⁻¹ · s⁻¹; isso indica que a velocidade é diretamente proporcional à concentração de H₂.
- Comparando-se as experiências 1 e 3, mantém-se constante a concentração de H₂ (0,10 mol/L), dobra-se a concentração de NO de 0,10 mol/L para 0,20 mol/L e, em consequência, a velocidade é multiplicada por 4; comparando-se 1 e 5, a concentração de H₂ (0,10 mol/L) permanece constante, a concentração de NO triplica, passando de 0,10 mol/L para 0,30 mol/L e, em decorrência, a velocidade torna-se 9 vezes maior; essas duas comparações (1 com 3 e 1 com 5) indicam que a velocidade depende do **quadrado** da concentração de NO.

Portanto a fórmula da velocidade é:

$$v = k [\text{H}_2] [\text{NO}]^2$$

Alternativa e.

- 38 (UFPE) Em determinadas condições de temperatura e pressão, a decomposição térmica do éter dimetílico (ou metoxietano ou oxibismetano) dada pela equação:



exibe a seguinte dependência da velocidade com a concentração:

Experimento	Concentração inicial de (CH ₃) ₂ O em mol · L ⁻¹	Velocidade inicial em 10 ⁹ mol · L ⁻¹ · s ⁻¹
1	0,20	1,60
2	0,40	6,40
3	0,60	14,40

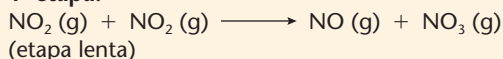
Considerando que a concentração da espécie química X seja denominada como [X], a velocidade (v) para essa reação será expressa como:

- a) $v = k [(\text{CH}_3)_2\text{O}]$
 b) $v = k [\text{CH}_4] [\text{H}_2] [\text{CO}]$
 c) $v = k$
 d) $v = k [(\text{CH}_3)_2\text{O}]^2$
 e) $v = k \frac{[\text{CH}_4] [\text{H}_2] [\text{CO}]}{[(\text{CH}_3)_2\text{O}]}$

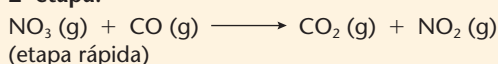
Exercício resolvido

- 39 (PUC-MG) A reação
 $\text{NO}_2 (\text{g}) + \text{CO} (\text{g}) \longrightarrow \text{CO}_2 (\text{g}) + \text{NO} (\text{g})$
 ocorre em duas etapas.

1ª etapa:



2ª etapa:

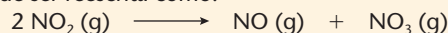


A lei de velocidade para a reação é:

- a) $v = k [\text{NO}_2]^2$
 b) $v = k [\text{NO}_2]^2 [\text{CO}]$
 c) $v = k [\text{NO}_3] [\text{CO}]$
 d) $v = k [\text{NO}_2] [\text{CO}]$
 e) $v = k [\text{CO}_2]^2 [\text{NO}]$

Resolução

É sempre a etapa lenta que determina a velocidade global da reação; no caso, trata-se da 1ª etapa, que pode ser reescrita como:



Verificando que no 1º membro da equação temos 2 NO₂, concluímos que a lei de velocidade é:

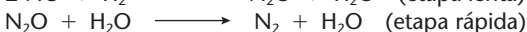
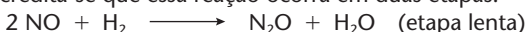
$$v = k [\text{NO}_2]^2$$

Alternativa a.

- 40 (Acafe-SC) O óxido nítrico reage com hidrogênio, produzindo nitrogênio e vapor de água de acordo com a seguinte equação:



Acredita-se que essa reação ocorra em duas etapas:



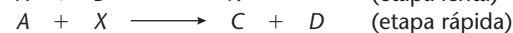
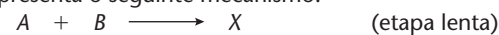
De acordo com esse mecanismo, a expressão da velocidade da reação é:

- a) $v = k [\text{NO}]^2 [\text{H}_2]$
 b) $v = k [\text{NO}_2] [\text{H}_2\text{O}]$
 c) $v = k [\text{NO}] [\text{H}_2]$
 d) $v = k [\text{N}_2] [\text{H}_2\text{O}]$
 e) $v = k [\text{N}_2] [\text{H}_2\text{O}]^2$

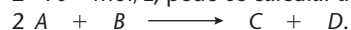
- 41 (Mackenzie-SP) A reação



apresenta o seguinte mecanismo:



Sabendo-se que a constante de velocidade é aproximadamente igual a $2 \cdot 10^3 \text{ L/mol} \cdot \text{s}$ e que as concentrações de A e B são, respectivamente, $6 \cdot 10^{-8}$ e $2 \cdot 10^{-8} \text{ mol/L}$, pede-se calcular a velocidade da reação



Exercício resolvido

- 42 (UFSM-RS) Considerando a reação $\text{NO}_2(\text{g}) + \text{CO}(\text{g}) \longrightarrow \text{NO}(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g})$ que ocorre em uma única etapa e que, numa dada temperatura, apresenta a lei experimental de velocidade dada por $v = k[\text{NO}_2][\text{CO}]$, é correto afirmar que essa reação é de:
- 3ª ordem e molecularidade 2.
 - 2ª ordem e molecularidade 3.
 - 3ª ordem e molecularidade 3.
 - 2ª ordem e molecularidade 2.
 - 5ª ordem e molecularidade 5.

Resolução

A reação é de **2ª ordem**, visto que a soma dos expoentes na fórmula de velocidade — $v = k[\text{NO}_2][\text{CO}]$

— é igual a **2**. A molecularidade é também igual a **2**, pois, ocorrendo a reação $\text{NO}_2(\text{g}) + \text{CO}(\text{g}) \longrightarrow \text{NO}(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g})$ em uma **única etapa**, ela envolverá o choque de **2 moléculas** (NO_2 e CO).
Alternativa d.

- 43 (F. Ruy Barbosa-BA) A expressão de velocidade da reação $2A + B \longrightarrow A_2B$ é $v = k[A][B]$. A ordem dessa reação é:
- 0
 - 1
 - 2
 - 3
 - 4
- 44 (Uespi) A reação que ocorre utilizando os reagentes *A* e *B* é de terceira ordem. Para essa reação não é possível aplicar a expressão da lei de velocidade:
- $v = k[A][B]^2$
 - $v = k[A]^3$
 - $v = k[B]^3$
 - $v = k[A]^2[B]$
 - $v = k[A]^3[B]^3$

EXERCÍCIOS COMPLEMENTARES

Registre as respostas em seu caderno

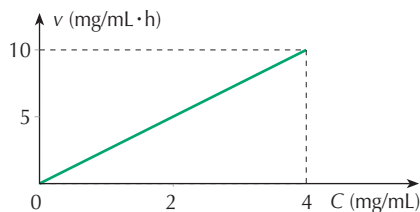
- 45 (Vunesp) Experimentalmente, observou-se que a velocidade de formação da substância *C*, através da reação $2A(\text{g}) + B(\text{g}) \longrightarrow C(\text{g})$, é independente da concentração de *B* e quadruplica quando a concentração de *A* é dobrada. A expressão da velocidade (*v*) da reação, admitindo-se que *k* é a velocidade específica, é:
- $v = k[A][B]$
 - $v = k[A]^2$
 - $v = k[A]^4$
 - $v = \frac{k[C]}{[A]^2[B]}$
 - $v = k[2A]^2[B]$

- 46 (UFSCar-SP) A decomposição do pentóxido de dinitrogênio é representada pela equação $2\text{N}_2\text{O}_5(\text{g}) \longrightarrow 4\text{NO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$. Foram realizados três experimentos, apresentados na tabela.

Experimento	$[\text{N}_2\text{O}_5]$	Velocidade
I	<i>x</i>	<i>4z</i>
II	$\frac{x}{2}$	<i>2z</i>
III	$\frac{x}{4}$	<i>z</i>

A expressão da velocidade da reação é:

- $v = k[\text{N}_2\text{O}_5]^0$
 - $v = k[\text{N}_2\text{O}_5]^{\frac{1}{4}}$
 - $v = k[\text{N}_2\text{O}_5]^{\frac{1}{2}}$
 - $v = k[\text{N}_2\text{O}_5]^1$
 - $v = k[\text{N}_2\text{O}_5]^2$
- 47 (EEM-SP) O valor absoluto da velocidade de decomposição (*v*) de uma substância em solução aquosa varia com a concentração (*C*) dessa substância, como indica a figura.



- Qual é o valor da constante de velocidade dessa reação?
- De que fatores depende essa constante de velocidade?

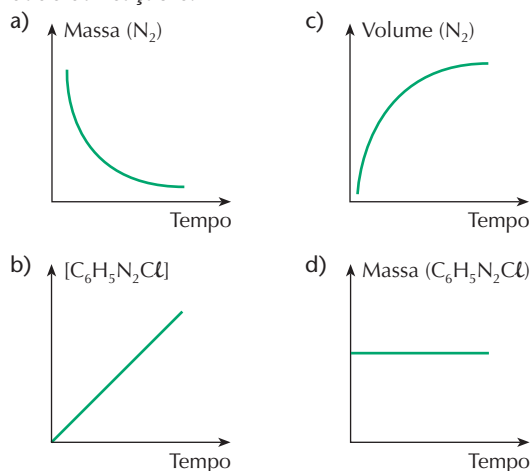
Observação: Considere a reação da substância mencionada como sendo " $A \longrightarrow$ Decomposição"; os valores de *v* e de *[A]* saem do gráfico e com eles resolvemos o problema.

- 48 (Uece) Em uma série de experimentos controlados, um pesquisador fez reagir porções de 3,27 g de zinco metálico com diferentes volumes de soluções de ácido clorídrico de diferentes títulos, conforme a seguinte equação:



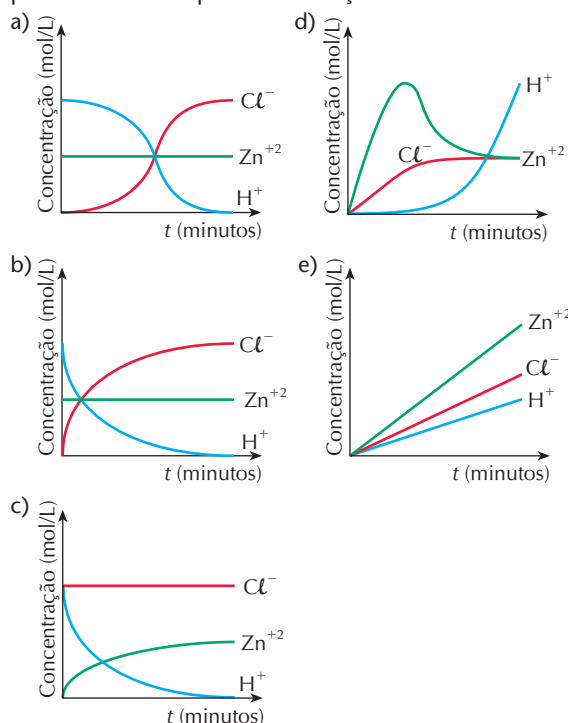
Se, nos vários experimentos efetuados, forem mantidos constantes a massa e o estado de agregação do zinco e também a temperatura e a pressão sob as quais esses experimentos são realizados, escolha a opção que descreve as condições sob as quais pode ser observada a maior velocidade de reação.

- Experimento I: 2.000 mL de solução contendo 1,825 g HCl/L + Zn.
 - Experimento II: 1.000 mL de solução contendo 3,65 g HCl/L + Zn.
 - Experimento III: 500 mL de solução contendo 7,30 g HCl/L + Zn.
 - Experimento IV: 250 mL de solução contendo 14,60 g HCl/L + Zn.
- 49 (UFRN) Considere a reação de decomposição, em solução, deste diazobenzeno:
- $$\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{Cl}(\text{solução}) \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}(\text{solução}) + \text{N}_2(\text{g})$$
- Essa é uma reação irreversível de primeira ordem, e sua velocidade pode ser medida de diferentes maneiras. O gráfico abaixo que representa corretamente a velocidade da reação é:





- 50 (PUC-SP) Na reação de solução de ácido clorídrico com zinco metálico, o gráfico que melhor representa o comportamento das espécies em solução é:



- 51 (Vunesp) Duas fitas idênticas de magnésio metálico são colocadas, separadamente, em dois recipientes. No primeiro recipiente adicionou-se solução aquosa de HCl e, no segundo, solução aquosa de CH₃COOH, ambas de concentração 0,1 mol/L.

Foram feitas as seguintes afirmações:

- I. As reações se completarão ao mesmo tempo nos dois recipientes, uma vez que os ácidos estão presentes na mesma concentração.
- II. O magnésio metálico é o agente oxidante nos dois casos.
- III. Um dos produtos formados em ambos os casos é o hidrogênio molecular.
- IV. As velocidades das reações serão afetadas se as fitas de magnésio forem substituídas por igual quantidade desse metal finamente dividido.

Que afirmações são verdadeiras?

- a) I e II, apenas. d) III e IV, apenas.
 b) II e III, apenas. e) II, III e IV, apenas.
 c) I e III, apenas.
- 52 (Fuvest-SP) Em solução aquosa ocorre a transformação:

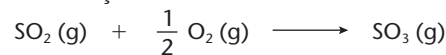
$$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{I}^- + 2\text{H}^+ \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{I}_2$$
 Em quatro experimentos, mediu-se o tempo decorrido para a formação de mesma concentração de I₂, tendo-se na mistura de reação as seguintes concentrações iniciais de reagentes:

Experimentos	Concentrações iniciais (mol/L)			Tempo (s)
	H ₂ O ₂	I ⁻	H ⁺	
I	0,25	0,25	0,25	56
II	0,17	0,25	0,25	87
III	0,25	0,25	0,17	56
IV	0,25	0,17	0,25	85

Esses dados indicam que a velocidade da reação considerada depende apenas da concentração de:

- a) H₂O₂ e I⁻ c) H₂O₂ e) I⁻
 b) H₂O₂ e H⁺ d) H⁺

- 53 (UFPI) O trióxido de enxofre (SO₃), matéria-prima para fabricação do ácido sulfúrico (H₂SO₄), é preparado através da oxidação de enxofre, em presença de catalisador, conforme a reação abaixo:



Considerando a reação simples e elementar, identifique a opção correta.

- a) A reação é de primeira ordem em relação ao SO₂.
 b) Aumentando a temperatura, diminui a velocidade de formação do SO₃.
 c) A reação é de terceira ordem em relação aos reagentes.
 d) Aumentando a temperatura, diminui a energia cinética média das moléculas.
 e) A velocidade de desaparecimento do SO₂ é a metade da velocidade de desaparecimento do O₂.

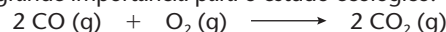
- 54 A hidrazina (N₂H₄) é utilizada, junto com alguns de seus derivados, como combustível sólido dos ônibus espaciais. Sua formação ocorre em várias etapas:

- a) NH₃(aq) + OCl⁻(aq) → NH₂Cl(aq) + OH⁻(aq) (etapa rápida)
 b) NH₂Cl(aq) + NH₃(aq) → N₂H₅⁺(aq) + Cl⁻(aq) (etapa lenta)
 c) N₂H₅⁺(aq) + OH⁻(aq) → N₂H₄(aq) + H₂O(l) (etapa rápida)

Qual a opção que contém a expressão da velocidade para a reação de formação da hidrazina?

- a) $v = k[\text{NH}_2\text{Cl}][\text{NH}_3]$ d) $v = k[\text{N}_2\text{H}_4][\text{Cl}^-][\text{H}_2\text{O}]$
 b) $v = k[\text{NH}_3][\text{OCl}^-]$ e) $v = k[\text{N}_2\text{H}_5^+][\text{OH}^-]$
 c) $v = k[\text{NH}_3]^2[\text{OCl}^-]$

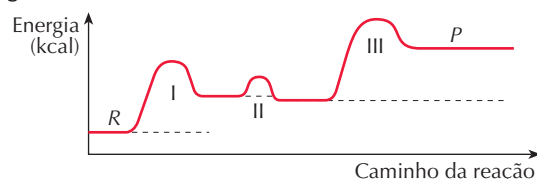
- 55 (UFC-CE) A Química Ambiental procura, entre outras coisas, adotar formas de atenuar a emissão de substâncias gasosas que depreciem a qualidade do ar. A reação entre os gases monóxido de carbono e oxigênio para produzir dióxido de carbono, de acordo com a equação abaixo, tem grande importância para o estudo ecológico:



Considerando a reação simples, escolha a alternativa correta.

- a) A velocidade de formação do dióxido de carbono independe da concentração dos reagentes.
 b) A velocidade de formação do dióxido de carbono independe da temperatura do ambiente.
 c) A reação química como mostrada acima não está ajustada em sua estequiometria.
 d) A reação é de terceira ordem em relação ao monóxido de carbono.
 e) A reação é de terceira ordem em relação aos reagentes.

- 56 (PUC-MG) Uma reação química processa-se conforme o gráfico abaixo:

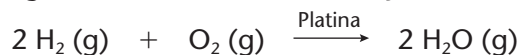


É incorreto afirmar que:

- a) a passagem I é endotérmica.
 b) a passagem II envolve a menor energia de ativação.
 c) a passagem III é a mais lenta.
 d) a passagem III libera mais calor do que II.
 e) a reação se processa em etapas.

5.1. Introdução

A reação $2 \text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow 2 \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ praticamente não ocorre em temperatura ambiente. Se adicionarmos, porém, um pouco de **platina em pó**, a mistura H_2 e O_2 explodirá no mesmo instante. Dizemos, então, que a platina agiu como **catalisador da reação** e escrevemos:



Vimos, nas páginas anteriores, que a velocidade de uma reação química pode ser aumentada com o aumento da concentração dos reagentes e/ou com o fornecimento de energia (calor, eletricidade, luz, etc.). Essas alternativas, porém, são caras, principalmente nas indústrias químicas. Por outro lado, uma pequena quantidade de catalisador (sem sofrer desgaste) pode, em muitos casos, acelerar uma reação, tornando o processo muito mais barato. Por isso os catalisadores são largamente empregados — nas indústrias petroquímicas, na produção de plásticos, na fabricação de produtos de borracha, etc. —, o que justifica o grande esforço despendido na pesquisa de novos e melhores catalisadores.

Catalisadores chamados **enzimas** exercem um papel importante em nosso organismo. Por exemplo: quando usamos água oxigenada para desinfetar um corte, aparece uma “efervescência”, devida à liberação de O_2 gasoso (pela reação: $2 \text{H}_2\text{O}_2 \longrightarrow 2 \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$); essa reação é catalisada pela enzima chamada **catalase**, que existe em nosso sangue, e o O_2 liberado é o que age como bactericida sobre o ferimento. Outro exemplo, também muito importante, são as enzimas existentes na saliva e no suco gástrico, que possibilitam a digestão dos alimentos.

Outro exemplo a ser lembrado é o da camada de ozônio, cuja destruição é provocada por reações catalisadas por compostos orgânicos fluorclorados; por esse motivo, tais compostos estão sendo banidos dos *sprays*, geladeiras, aparelhos de ar condicionado, etc.

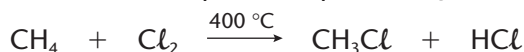
5.2. Conceitos fundamentais

Alguns conceitos fundamentais, usados no estudo da catálise, são:

Catalisador é a substância que aumenta a velocidade de uma reação, sem ser consumida durante o processo.

Catálise é o aumento de velocidade da reação, provocado pelo catalisador.

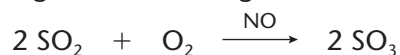
Quando a substância diminui a velocidade de uma reação, ela é denominada **inibidor** (antigamente chamado de **catalisador negativo**). O inibidor, ao contrário do que ocorre com o catalisador, é consumido pela reação. Assim consideremos, por exemplo, a reação:



A adição de pequenas quantidades de oxigênio retarda a reação; tão logo, porém, o oxigênio seja consumido, a reação retoma sua velocidade primitiva.

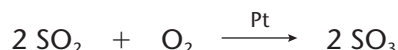
Atualmente, os inibidores são muito usados na conservação de alimentos, bebidas e outros produtos perecíveis.

Costuma-se classificar a catálise em homogênea ou heterogênea, conforme o sistema em reação e o catalisador formem um todo homogêneo ou heterogêneo. Por exemplo:



Nessa reação, temos um caso de **catálise homogênea** porque todas as substâncias (SO_2 , O_2 , SO_3) e o catalisador (NO) são gases e constituem uma única fase (conjunto homogêneo). A catálise homogênea ocorre, por exemplo, em **sistemas gasosos** catalisados por um gás.

Vejam agora a mesma reação, catalisada por platina:



Trata-se de um exemplo de **catálise heterogênea** porque o sistema em reação é gasoso, enquanto o catalisador é sólido (são duas fases distintas). A catálise heterogênea em geral ocorre quando uma substância sólida catalisa uma reação entre gases ou líquidos.

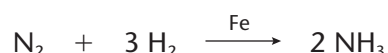
A substância que acentua o efeito do catalisador é denominada **promotor** (ou **ativador**) do catalisador. Sozinha, essa substância não tem efeito catalítico.

A reação $\text{N}_2 + 3 \text{H}_2 \longrightarrow 2 \text{NH}_3$ é catalisada por ferro; se ao ferro adicionarmos pequenas quantidades de K_2O ou Al_2O_3 , a ação catalítica do ferro ficará muito mais acentuada; dizemos, então, que o K_2O e o Al_2O_3 agem como promotores ou ativadores do ferro.

O emprego de promotores em reações industriais é tão comum que, freqüentemente, são usadas **misturas catalíticas** bastante complexas.

Quando uma substância diminui ou mesmo anula o efeito de um catalisador ela é denominada **veneno** (ou **anticatalisador**).

No exemplo anterior:



a presença de pequenas quantidades de arsênio ou compostos do arsênio diminui ou anula o efeito do ferro como catalisador.

Um outro exemplo de veneno são os produtos da combustão da gasolina de má qualidade, que diminuem ou anulam o efeito dos catalisadores dos escapamentos de automóveis.

Em uma reação pode acontecer de um dos produtos agir como catalisador da própria reação; esse processo chama-se **autocatálise**. Por exemplo:



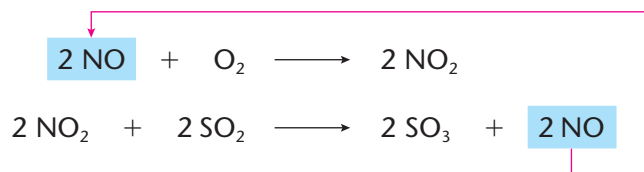
Essa reação é extremamente lenta. No entanto, logo que se formam as primeiras porções do ácido, este passa a agir como catalisador da reação, acelerando o processo.

5.3. Mecanismo da catálise

Embora existam processos catalíticos complexos, não muito bem explicados até hoje, podemos dizer que há duas maneiras principais de ação de um catalisador, dadas a seguir.

Formação de um composto intermediário

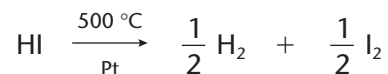
A reação $2 \text{SO}_2 + \text{O}_2 \longrightarrow 2 \text{SO}_3$ é lenta. A adição de NO torna-a muito mais rápida:



Nesse caso, o catalisador (NO) toma parte na reação, formando um **composto intermediário** (NO_2), que facilita o andamento da reação. Note que o catalisador (NO) é recuperado na segunda reação; desse modo, podemos continuar dizendo que **o catalisador não é consumido na reação**.

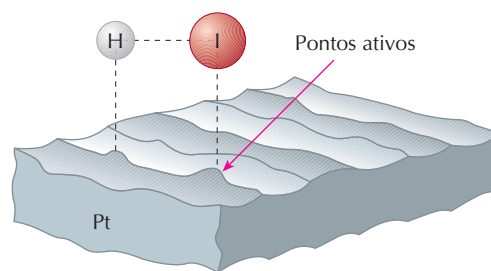
Adsorção dos reagentes

A decomposição do HI, a 500°C , é catalisada por platina em pó:





A platina adsorve (isto é, retém em sua superfície) moléculas de HI. Como a platina é um metal de transição (tem a última e a penúltima camadas eletrônicas incompletas), ela é deficitária em elétrons e procura atrair as nuvens eletrônicas do hidrogênio e do iodo. Forma-se, então, um complexo ativado entre a platina e o HI, determinando um enfraquecimento da ligação entre o hidrogênio e o iodo que acelera a quebra da molécula HI e, em consequência, aumenta a velocidade da reação.

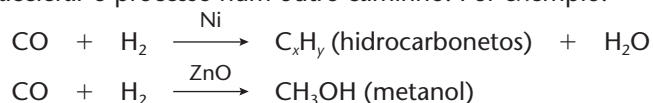


Suporte de contato do catalisador.

Observe que, mesmo nesse caso, há formação de um composto intermediário entre o reagente (HI) e o catalisador (Pt). Por outro lado, é bom salientar que a ação catalítica não depende tanto da quantidade de catalisador, e sim da **superfície disponível de catalisador**; é por isso que a platina será tanto mais ativa quanto mais pulverizada ela estiver.

OBSERVAÇÕES

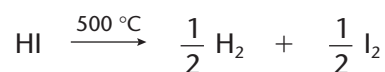
- 1ª Pelo que vimos nos dois mecanismos acima, **o catalisador sempre participa da reação**. Quando há formação de um composto intermediário, a quantidade necessária de catalisador é, às vezes, equivalente às quantidades dos próprios reagentes. Quando há adsorção dos reagentes, a quantidade de catalisador é, em geral, bem menor que as quantidades dos reagentes. Como já dissemos, **o catalisador nunca é consumido na reação**, pois sempre é “regenerado” durante o processo. Entretanto devemos observar que no final do processo o catalisador fica, freqüentemente, ou mais diluído, ou mais pulverizado ou misturado com resíduos da reação, de modo que, às vezes, torna-se antieconômico recuperá-lo.
- 2ª Certas substâncias podem reagir seguindo caminhos diferentes, produzindo produtos também diferentes. Nesse caso, alguns catalisadores podem acelerar a reação num caminho, enquanto outros catalisadores podem acelerar o processo num outro caminho. Por exemplo:



Dizemos que os catalisadores (no caso, Ni e ZnO) são **catalisadores seletivos**. Nesse caso, podemos dizer que o catalisador está **direcionando a reação química**.

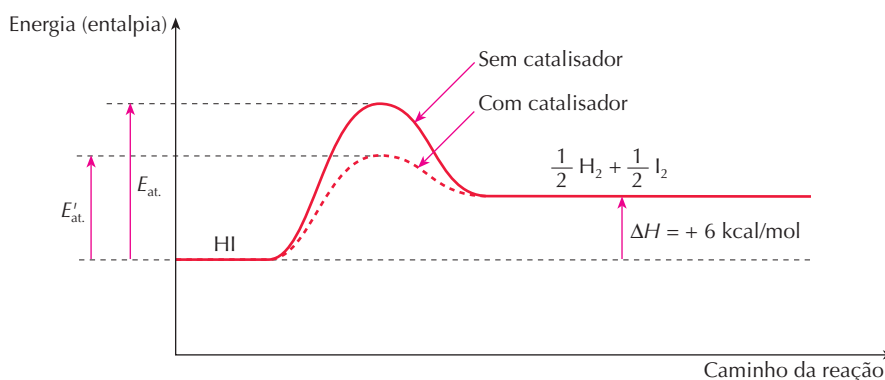
5.4. Ação do catalisador

Qualquer que seja o mecanismo da catálise, a ação do catalisador sempre é **criar para a reação um novo caminho com energia de ativação menor**. Por exemplo:



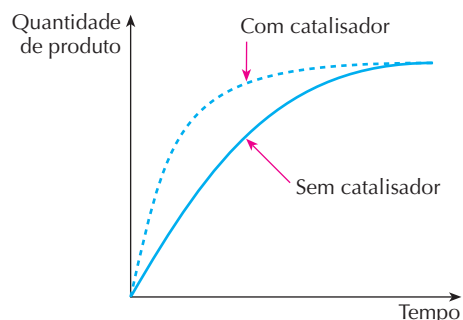
Para essa reação, a energia de ativação sem catalisador é $E_{\text{at.}} = 45 \text{ kcal/mol}$, enquanto, sob a catálise da platina em pó, a energia de ativação torna-se $E'_{\text{at.}} = 14 \text{ kcal/mol}$.

Graficamente, temos:



Por meio do gráfico ao lado podemos tirar algumas conclusões importantes:

- o catalisador nunca muda o ΔH da reação (isto é, a quantidade total de calor ou energia liberada ou absorvida pela reação);
- o catalisador age tanto na reação direta como na reação inversa;
- o catalisador não altera o rendimento da reação (quantidade de produto formado), apenas permite obter os produtos mais rapidamente.

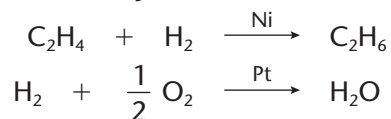


Podemos comparar o efeito do catalisador a uma viagem de carro entre os pontos A e B. Existindo duas estradas — uma por montanhas, outra por regiões mais planas —, a segunda alternativa nos permitirá, sem dúvida, uma viagem mais rápida.

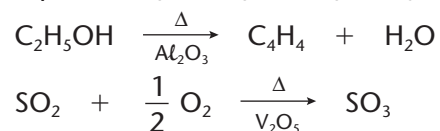
5.5. Principais catalisadores

Não há uma regra geral para determinar o melhor catalisador para uma dada reação. Essa descoberta é sempre fruto de muitas pesquisas. Porém, podemos dizer que os catalisadores mais comuns são:

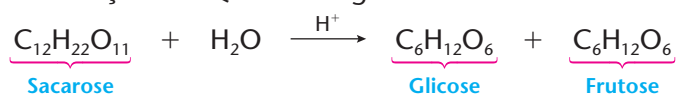
- **Metais:** especialmente metais de transição, como Co, Ni, Pd, Pt, etc.



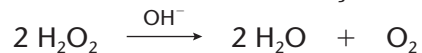
- **Óxidos metálicos:** por exemplo, Al_2O_3 , Fe_2O_3 , Co_2O_3 , V_2O_5 , etc.



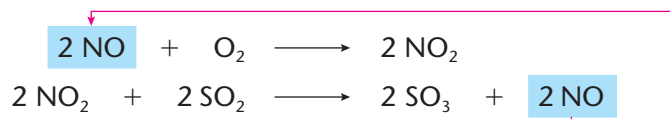
- **Ácidos:** catalisam muitas reações da Química Orgânica.



- **Bases:** também atuam como catalisadores de muitas reações.

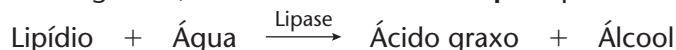


- **Substâncias que se oxidam e se reduzem facilmente:**



Nesse processo, o NO facilmente se oxida a NO_2 ; e este facilmente se reduz, regenerando o NO inicial e propiciando a transformação de SO_2 em SO_3 .

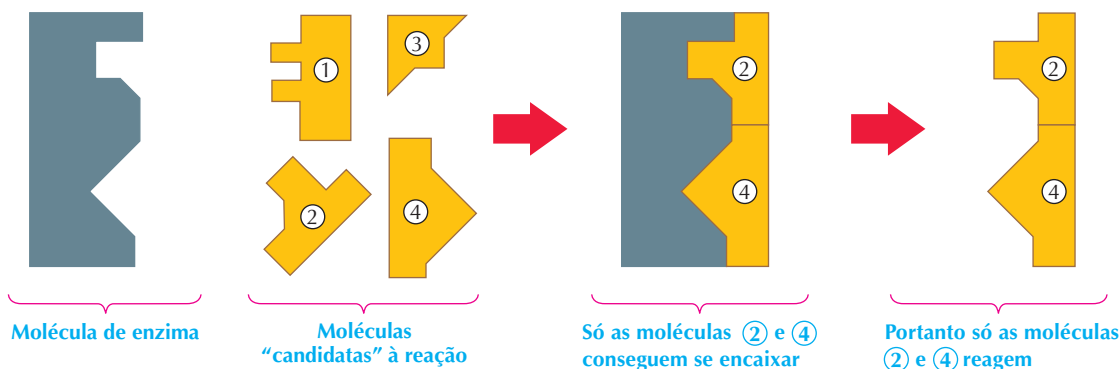
- **Enzimas:** são catalisadores produzidos pelos seres vivos, que aceleram reações importantes para o metabolismo do próprio ser vivo. Podemos afirmar que sem a colaboração das enzimas seria impossível a vida dos vegetais e animais tal como a conhecemos em nosso planeta. Assim, por exemplo, em nosso tubo digestivo, a enzima denominada **lipase** provoca a reação:





Outras enzimas são responsáveis por muitas fermentações, caseiras ou industriais, que são empregadas na fabricação de queijos, coalhadas, cervejas, etc.

As enzimas são substâncias complexas, de natureza protéica e coloidal, que **agem de maneira muito seletiva** — isto é, só catalisam um tipo muito bem definido de reação, chegando inclusive a “distinguir” um reagente de um seu isômero. Essa extraordinária especificidade decorre do fato de a enzima encaixar-se perfeitamente nas moléculas reagentes (substratos), como uma chave se encaixa na fechadura correspondente.



ATIVIDADES PRÁTICAS

ATENÇÃO: Nunca cheire nem experimente substância alguma utilizada nestas atividades.

1ª

Materiais

- 2 comprimidos efervescentes contra azia
- 2 copos de vidro
- detergente

Procedimento

- Triture um comprimido de antiácido efervescente e reserve.
- Pegue dois copos e acrescente água até 3/4 de seu volume.
- Acrescente 5 gotas de detergente em cada um dos copos com água e adicione, no primeiro copo, o comprimido sem triturar e, no segundo copo, o triturado.
- Observe e anote no caderno as observações feitas.

Perguntas

- 1) Sabendo que o comprimido efervescente contra azia contém bicarbonato de sódio (NaHCO_3) e uma substância de caráter ácido (H^+), e que ao ser dissolvido em água ocorre a reação

$$\text{NaHCO}_3(\text{aq}) + \text{H}^+(\text{aq}) \longrightarrow \text{Na}^+(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{CO}_2(\text{g}),$$
 e considerando os 10 segundos iniciais, em qual dos copos houve maior liberação de gás carbônico?
- 2) Em qual dos copos a reação foi mais energética e rápida? Por quê?

2ª

Materiais

- 2 comprimidos efervescentes contra azia
- 2 copos de vidro
- detergente
- água à temperatura ambiente e água gelada

Procedimento

- Pegue 2 copos. No primeiro, adicione água bem gelada; no segundo, água à temperatura ambiente.
- Acrescente 5 gotas de detergente em cada um dos copos com água e adicione, em cada um, separadamente, um comprimido efervescente.
- Observe e anote no caderno as observações.

Perguntas

- 1) Sabendo que o comprimido efervescente contra azia contém bicarbonato de sódio (NaHCO_3) e uma substância de caráter ácido (H^+), e que ao ser dissolvido em água ocorre a reação

$$\text{NaHCO}_3(\text{aq}) + \text{H}^+(\text{aq}) \longrightarrow \text{Na}^+(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{CO}_2(\text{g}),$$
 e considerando os 10 segundos iniciais, em qual dos copos houve maior liberação de gás carbônico?
- 2) Em qual dos copos a reação foi mais energética e rápida? Por quê?

3ª

Materiais

- 10 mL de $\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})$ 20 volumes
- 1 pedaço pequeno de batata crua
- 1 proveta de 10 mL
- 2 tubos de ensaio

Procedimento

- Coloque 5 mL de $\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})$ 20 volumes em cada um dos tubos de ensaio.
- Adicione, em um deles, o pedaço de batata e observe.
- Anote no caderno as observações.

Pergunta

- 1) Sabendo que a água oxigenada sofre decomposição segundo a reação $2 \text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) \longrightarrow 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{O}_2(\text{g})$, qual a diferença observada nos dois tubos? O que causou essa diferença?

REVISÃO

Responda em seu caderno

- O que é catalisador?
- O que é catálise?
- Quando uma catálise é homogênea e quando ela é heterogênea?
- Quais são os dois mecanismos mais comuns de catálise?
- Como o catalisador atua na energia de ativação de uma reação?



EXERCÍCIOS

Registre as respostas em seu caderno

- 57 (PUC-RS) **Instrução:** Para responder à questão abaixo, relacione os fenômenos descritos na coluna I com os fatores que influenciam a velocidade dos mesmos, mencionados na coluna II.

Coluna I

- Queimadas se alastrando rapidamente quando está ventando.
- Conservação dos alimentos no refrigerador.
- Efervescência da água oxigenada na higiene de ferimentos.
- Lascas de madeira queimando mais rapidamente que uma tora de madeira.

Coluna II

- | | |
|--------------------------|-----------------|
| a) superfície de contato | c) concentração |
| b) catalisador | d) temperatura |

A alternativa que contém a associação correta entre as duas colunas é:

- | | |
|-------------------------------|-------------------------------|
| a) 1 - c; 2 - d; 3 - b; 4 - a | d) 1 - b; 2 - c; 3 - d; 4 - a |
| b) 1 - d; 2 - c; 3 - b; 4 - a | e) 1 - c; 2 - d; 3 - a; 4 - b |
| c) 1 - a; 2 - b; 3 - c; 4 - d | |

- 58 (Vunesp) Sobre catalisadores, são feitas as quatro afirmações seguintes.

- São substâncias que aumentam a velocidade de uma reação.
- Reduzem a energia de ativação da reação.
- As reações nas quais atuam não ocorreriam nas suas ausências.
- Enzimas são catalisadores biológicos.

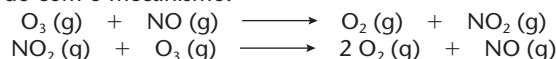
Dentre essas afirmações, estão corretas apenas:

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

- 59 (UFU-MG) As reações de combustão do carvão, da madeira, do fósforo, do álcool, da gasolina, enfim das substâncias combustíveis de modo geral, são espontâneas. No entanto, apesar de estarem em contato com o oxigênio do ar e de se queimarem com alta velocidade, nenhuma delas se extinguiu da natureza por combustão. Qual a melhor explicação para esse fato?

- Ocorrer influência de catalisadores negativos de reação.
- Serem as referidas reações endotérmicas.
- Serem as referidas reações exotérmicas.
- Haver necessidade de fornecer energia de ativação para que as reações ocorram.
- Ocorrer a influência da baixa concentração de anidrido carbônico, dificultando as reações.

- 60 (UFSM-RS) Segundo alguns cientistas, a camada de ozônio, importante filtro dos raios ultravioleta provenientes do Sol, pode sofrer decomposição em função dos óxidos de nitrogênio emitidos pelos automóveis, de acordo com o mecanismo:



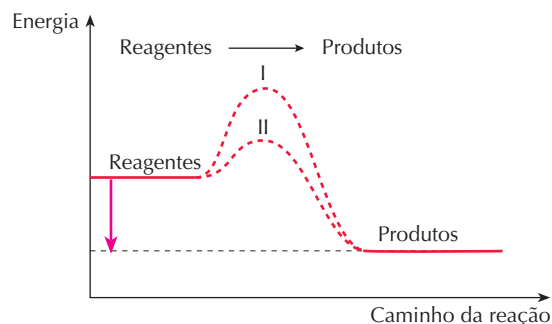
Com relação a esse mecanismo, pode-se afirmar:

- Trata-se de uma catálise heterogênea.
- O NO (g) atua diminuindo a energia de ativação no processo de decomposição do ozônio.
- O NO (g) não é consumido no decorrer da reação.

Está(ão) correta(s):

- | | | |
|---------------|---------------------|-----------------|
| a) apenas I. | c) apenas III. | e) I, II e III. |
| b) apenas II. | d) apenas II e III. | |

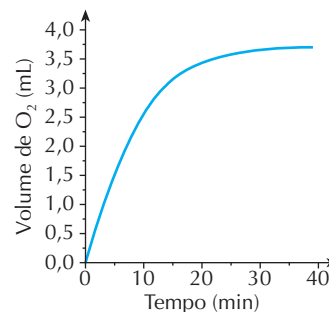
- 61 (FCMSCSP-SP) Considere o diagrama de energia de uma reação representado abaixo:



Os caminhos I e II têm em comum:

- o número de etapas intermediárias da reação.
- o valor da velocidade de formação dos produtos.
- o valor da energia de ativação.
- a obtenção dos mesmos produtos.
- a obtenção dos mesmos complexos ativados.

- 62 (UFMG) Uma solução aquosa de água oxigenada, H_2O_2 , decompôs-se, à temperatura e pressão ambientes, na presença do catalisador FeCl_3 , formando água e gás oxigênio. Verificou-se, então, que o volume de O_2 formado variava conforme mostrado no gráfico ao lado.



Considerando-se a cinética dessa reação, é **incorreto** afirmar que:

- a rapidez dessa reação diminui à medida que a concentração de H_2O_2 diminui.
- o volume de O_2 produzido até 10 minutos seria menor na ausência do catalisador.
- a rapidez de formação de O_2 diminui à medida que o tempo passa.
- a quantidade de H_2O_2 decomposta por minuto, durante o experimento, é constante.

EXERCÍCIOS COMPLEMENTARES

Registre as respostas em seu caderno

- 63 (UFSCar-SP) Não se observa reação química visível com a simples mistura de vapor de gasolina e ar atmosférico, à pressão e temperatura ambientes, porque:
- a gasolina não reage com o oxigênio à pressão ambiente.
 - para que a reação seja iniciada, é necessário o fornecimento de energia adicional aos reagentes.
 - a reação só ocorre na presença de catalisadores heterogêneos.
 - o nitrogênio do ar, por estar presente em maior quantidade no ar e ser pouco reativo, inibe a reação.
 - a reação é endotérmica.

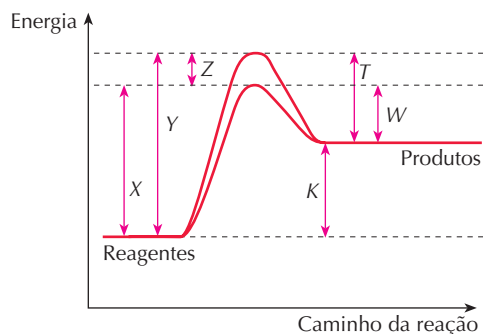
- 64 (PUC-MG) Considere o diagrama de energia ao lado para uma dada reação química.

Leia com atenção as seguintes afirmativas:

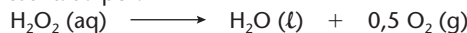
- A reação é endotérmica.
- O ΔH da reação é dado por X.
- A energia de ativação sem catalisador é dada por Y.
- O abaixamento da energia de ativação, verificado pela adição de um catalisador, é dado por Z.

São corretas somente as afirmativas:

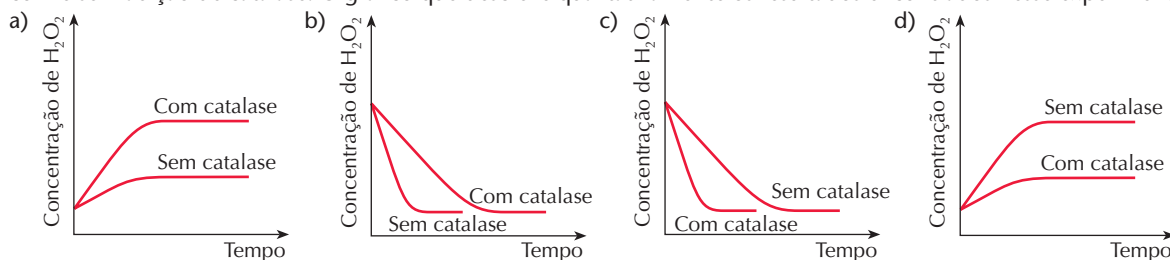
- I, III e IV.
- I, II e III.
- II, III e IV.
- I e II.
- II e IV.



- 65 (UFMG) A água oxigenada, H_2O_2 , é utilizada como anti-séptico. O seu poder anti-séptico resulta da formação de O_2 (g) em sua decomposição, que pode ser representada por:



Essa reação, muito lenta à temperatura ambiente, é consideravelmente acelerada na presença da catalase, uma enzima existente no sangue humano. Em uma determinada experiência, mediu-se a velocidade de decomposição de H_2O_2 (aq), com e sem adição de catalase. O gráfico que descreve qualitativamente os resultados encontrados nesse experimento é:

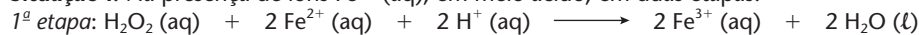


- 66 (UFSM-RS) Analise as afirmativas:

- Um remédio se dissolverá no estômago e entrará na corrente sanguínea mais lentamente na forma de pastilha do que na forma pulverizada.
 - O aço queima lentamente no ar, que tem apenas 20% de O_2 , mas queima com chama branca no oxigênio puro.
 - Uma enzima presente no fígado moído de boi provoca rápida decomposição da água oxigenada em água e oxigênio.
- As afirmativas I, II e III exemplificam a dependência da velocidade das reações químicas, respectivamente, com:
- tempo reacional, temperatura e catalise.
 - estado físico dos reagentes, concentração dos reagentes e tempo reacional.
 - superfície de contato, tempo reacional e temperatura.
 - superfície de contato, concentração dos reagentes e catalise.
 - temperatura, catalise e concentração dos reagentes.

- 67 (UFMS) Numa aula prática de cinética química, um grupo de alunos estudou, nas mesmas condições de temperatura, concentração e pressão, a decomposição do peróxido de hidrogênio, a partir das situações I e II, abaixo descritas:

Situação I: Na presença de íons Fe^{2+} (aq), em meio ácido, em duas etapas:



Situação II: Na ausência de íons Fe^{2+} (aq), em meio ácido, em uma única etapa:



A partir da experiência acima descrita, é correto afirmar que:

- a velocidade da decomposição do H_2O_2 (aq), em I e II, é a mesma.
- os íons Fe^{2+} se oxidam na 1ª etapa de I, sendo, portanto, oxidantes.
- na ausência de íons Fe^{2+} , a decomposição do H_2O_2 (aq) é mais lenta.
- na 2ª etapa de I, os íons Fe^{3+} são oxidantes.
- as etapas de I são mais rápidas que a etapa de II.
- em I, os íons Fe^{2+} não são consumidos nas reações.

CATALISADORES AUTOMOTIVOS

A queima da gasolina nos motores dos automóveis produz, em maior quantidade, dióxido de carbono (CO_2) e água (H_2O). Produz ainda: monóxido de carbono (CO), resultante da queima incompleta do combustível; óxidos de nitrogênio (NO_x) e dióxido de enxofre (SO_2), provenientes da queima das impurezas presentes na gasolina; vapores dos hidrocarbonetos (HC) não-queimados; compostos de chumbo, quando a gasolina contém aditivos à base desse metal; etc. Esses compostos são eliminados pelo escapamento do automóvel, poluindo a atmosfera. Afora o CO_2 e a H_2O , todos os demais são altamente nocivos à saúde humana.

Os motores *diesel* emitem menos CO , mas bastante NO_x , SO_2 e também a **fuligem**, que é a fumaça preta característica lançada pelos ônibus e caminhões.

Nos carros a álcool, a quantidade de NO_x e SO_2 é desprezível, mas há eliminação de aldeídos, que também representam ameaça à saúde pública. De qualquer maneira, porém, o carro a álcool é bem menos poluente do que o movido a gasolina; daí a técnica usada no Brasil de adicionar até 20% de álcool à gasolina, para diminuir a poluição.

Se considerarmos a existência de mais de 500 milhões de veículos automotivos no mundo e também o fato de o consumo mundial de petróleo ter triplicado a partir de 1960, concluiremos como é importante lutar pela redução das emissões nocivas dos veículos automotores.

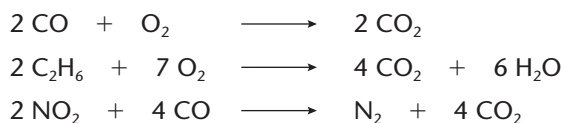
A situação torna-se potencialmente grave nas grandes cidades, com condições meteorológicas que dificultam a dispersão dos gases nocivos, como é o caso da Cidade do México, de São Paulo, Tóquio e Nova York. Em tais situações, o risco é maior para pessoas idosas com insuficiência cardíaca e/ou pulmonar e para crianças asmáticas ou atacadas de pneumonia.

Para diminuir essa poluição, os automóveis modernos já têm injeção eletrônica e catalisadores nos escapamentos.

Os **catalisadores automotivos** são formados por uma colméia de cerâmica ou de metal (também chamada **substrato** ou **suporte**), composta de milhares de minúsculos canais que perfazem uma superfície total equivalente a quatro campos de futebol. Sobre essa colméia são impregnados aproximadamente 1,5 g de **metais preciosos**, os quais constituem o **catalisador propriamente dito**; emprega-se uma mistura de paládio-ródio, para veículos a gasolina, e uma de paládio-molibdênio, para veículos a álcool. Depois, o catalisador é enrolado numa **manta termoexpansiva**, que fixa, veda, isola termicamente e dá proteção mecânica ao componente. Por fim, o catalisador é montado dentro de uma carcaça de aço inoxidável, dando origem ao **conversor catalítico**. Esse conjunto é instalado no cano de escape do automóvel.



O catalisador acelera as reações químicas, que transformam os poluentes (CO , NO_x , HC) em compostos menos prejudiciais à saúde (CO_2 , H_2O , N_2); essas reações são, por exemplo:



Questões sobre a leitura

Responda em seu caderno

- 68 Quais são os principais produtos nocivos eliminados pelo escapamento de carros, ônibus e caminhões?
- 69 Quais são os principais catalisadores usados nos automóveis?
- 70 Escreva algumas reações químicas em que poluentes são transformados em compostos menos prejudiciais à saúde através do emprego de catalisadores automotivos.

DESAFIOS

Registre as respostas em seu caderno

- 71 (UFPR) A velocidade média da reação $aA + bB \longrightarrow cC + dD$ pode ser definida pela expressão I, a seguir.

$$\text{Expressão I: } v_m = -\frac{1}{a} \cdot \frac{\Delta[A]}{\Delta t} = \frac{1}{b} \cdot \frac{\Delta[B]}{\Delta t} = \frac{1}{c} \cdot \frac{\Delta[C]}{\Delta t} = \frac{1}{d} \cdot \frac{\Delta[D]}{\Delta t}$$

Considere agora a reação de decomposição da água oxigenada.



A tabela abaixo fornece as concentrações, em mol por litro, da água oxigenada, em função do tempo da reação.

t (min)	0	10	20	30
[H ₂ O ₂] (mol · L ⁻¹)	0,80	0,50	0,30	0,20

Com base nas informações acima, é correto afirmar:

- (01) A velocidade média da reação é constante em todos os intervalos de tempo considerados.
- (02) No intervalo de tempo entre 20 e 30 minutos, a velocidade média de formação do gás oxigênio é $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$.
- (04) Em valores absolutos, a velocidade média de decomposição da água oxigenada é igual à velocidade média de formação da água, qualquer que seja o intervalo de tempo considerado.
- (08) Entre 0 e 10 minutos, a velocidade média da reação, definida pela expressão I acima, é de $1,5 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$.
- (16) No intervalo de 10 a 20 minutos, a velocidade média de decomposição da água oxigenada é de $0,30 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$.
- (32) A velocidade média, definida pela expressão I, é sempre um número positivo.
- 72 (Fatec-SP) Em aparelhagem adequada, nas condições ambientes, certa massa de carbonato de cálcio foi colocada para reagir com excesso de ácido clorídrico diluído. Dessa transformação, resultou um gás. O volume de gás liberado foi medido a cada 30 segundos. Os resultados são apresentados a seguir:

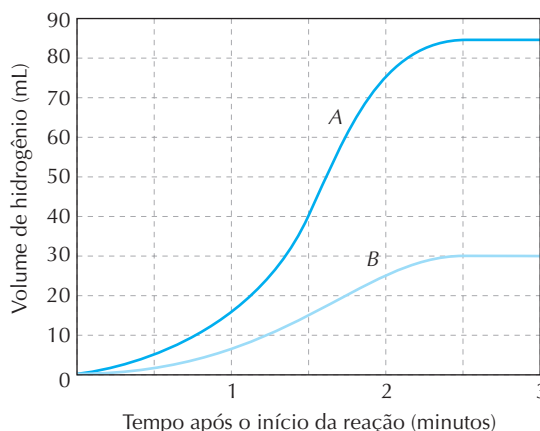
Tempo(s)	30	60	90	120	150	180	210	240
Volume de gás (cm ³)	80	150	200	240	290	300	300	300

Analisando-se esses dados, afirma-se:

- I. O volume de gás liberado aumentará se após 180 segundos adicionarmos mais ácido.
- II. O carbonato de cálcio é o reagente limitante dessa transformação, nas condições em que foi realizada.
- III. O gás liberado nessa transformação é o hidrogênio, H₂.
- IV. Construindo-se um gráfico do volume gasoso liberado em função do tempo, a partir de 3 minutos, a curva obtida apresentará um patamar.

Estão corretas as afirmações:

- a) I e II. b) I e III. c) II e III. d) II e IV. e) III e IV.
- 73 (PUC-SP) Considere o experimento realizado para estudar a reação de Ca e de Li com água:
- pesou-se 0,05 g de cada metal e fez-se separadamente a reação com água em excesso;
 - mediu-se o volume de hidrogênio liberado a cada 15 segundos.
- Com os dados obtidos, construiu-se o gráfico ao lado. Sabendo-se que o volume molar do H₂ nas condições do experimento é de 24 litros, escolha a afirmativa incorreta.
- a) A curva A refere-se ao Li e a curva B ao Ca.
- b) As velocidades das duas reações não são constantes.
- c) A velocidade média de produção de hidrogênio é maior na reação de Ca com água.
- d) A relação entre as quantidades de Li e de Ca, em mols, deverá ser de 2 : 1, para produzir a mesma massa de hidrogênio.
- e) A relação entre as massas de Ca e de Li deverá ser de 20 : 7, para que, em iguais condições de T e P, os volumes de hidrogênio liberados sejam iguais.

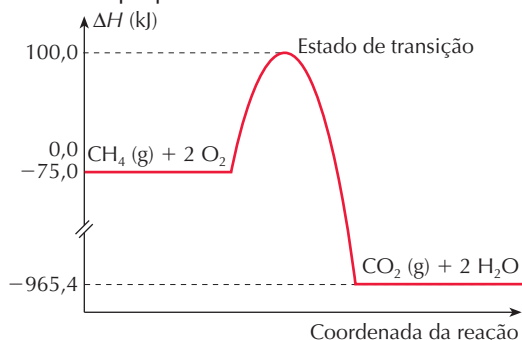


- 74 (ITA-SP) Considere a reação representada pela equação química $3 A(g) + 2 B(g) \longrightarrow 4 E(g)$. Essa reação ocorre em várias etapas, sendo que a etapa mais lenta corresponde à reação representada pela seguinte equação química: $A(g) + C(g) \longrightarrow D(g)$. A velocidade inicial desta última reação pode ser expressa por $-\frac{\Delta[A]}{\Delta t} = 5,0 \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1}$.

Qual é a velocidade inicial da reação ($\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$) em relação à espécie E?

- a) 3,8 b) 5,0 c) 6,7 d) 20 e) 60

- 75 (Uece) Os constantes aumentos dos preços dos combustíveis convencionais dos veículos automotores têm motivado a utilização do gás natural (CH_4) como combustível alternativo. Analise o gráfico abaixo, que ilustra as variações de entalpia para a combustão do metano.



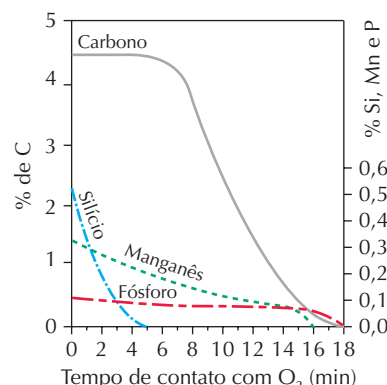
Qual a alternativa correta?

- a) A entalpia de combustão do metano, $\Delta H_c = -890,4 \text{ kJ/mol}$, equivale ao valor da somatória das entalpias de formação de um mol de $\text{CO}_2(g)$ e 2 mols de $\text{H}_2\text{O}(g)$.
 b) A energia calorífica consumida para a ativação da reação, 175 kJ/mol , é consideravelmente menor do que a energia liberada na combustão do metano, $\Delta H = -890,4 \text{ kJ/mol}$.
 c) A reação de combustão do CH_4 bem exemplifica um processo exotérmico, com liberação de $965,4 \text{ kJ}$, quando um mol desse gás é consumido para produzir 3 mols de produtos gasosos.
 d) A formação do estado de transição envolve uma variação de entalpia de 100 kJ/mol , e o calor de combustão do CH_4 corresponde ao valor $\Delta H = -965,4 \text{ kJ/mol}$.
 e) O cálculo termodinâmico, rigorosamente correto, do calor de combustão do CH_4 envolve todas as etapas representadas no gráfico, isto é:
 $\Delta H = (-75 + 100 - 965,4) = -940,4 \text{ kJ/mol}$.

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

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

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

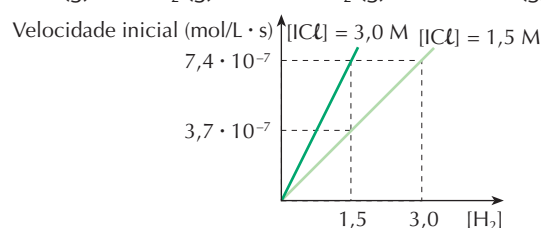


Para o processo de produção do aço:

- a) Qual equação química representa a transformação que ocorre na primeira etapa? Escreva-a.
 b) Qual dos três elementos, Si, Mn ou P, reage mais rapidamente na segunda etapa do processo? Justifique.
 c) Qual a velocidade média de consumo de carbono, no intervalo de 8 a 12 minutos?

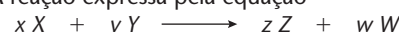
- 77 (UFRJ) A expressão da velocidade de uma reação deve ser determinada experimentalmente, não podendo, em geral, ser predita diretamente a partir dos coeficientes estequiométricos da reação.

O gráfico abaixo apresenta dados experimentais que possibilitam a obtenção da expressão da velocidade da seguinte reação:

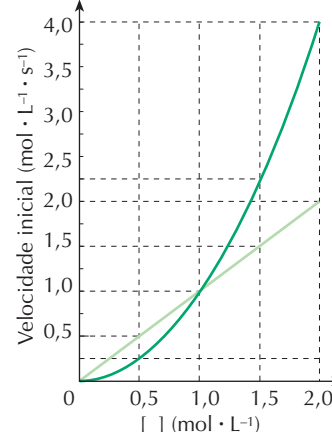


- a) Escreva a expressão da velocidade dessa reação.
 b) Calcule o número de mols de cada produto ao final da reação apresentada se, no início, há 3 mols de cada reagente.

- 78 (Uerj) A reação expressa pela equação



foi realizada em diversas experiências nas quais se manteve constante a temperatura. As velocidades de reação foram medidas, variando-se a concentração molar de um dos reagentes e mantendo-se a do outro constante. Os resultados obtidos estão representados no gráfico ao lado. Em função dos dados apresentados:

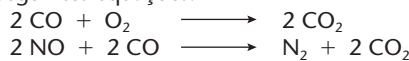


Curva I: $[Y]$ constante e $[X]$ variável
 Curva II: $[X]$ constante e $[Y]$ variável

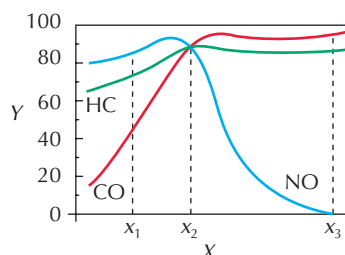
- a) determine a ordem da reação em relação aos reagentes X e Y, respectivamente;
 b) calcule o número de vezes em que a velocidade da reação aumenta quando se duplica a concentração molar de Y e se triplica a concentração molar de X.



- 79 (Fuvest-SP) Os automóveis movidos a gasolina, mesmo que utilizem uma relação ar/combustível adequada, produzem substâncias poluentes, tais como hidrocarboneto não queimado (HC), CO e NO. Atualmente, os automóveis são equipados com catalisadores que promovem as transformações dos referidos poluentes gasosos, conforme as seguintes equações:



O gráfico ao lado dá a porcentagem de poluentes transformados (Y), em função da porcentagem de oxigênio (X) presente na mistura do combustível com ar.



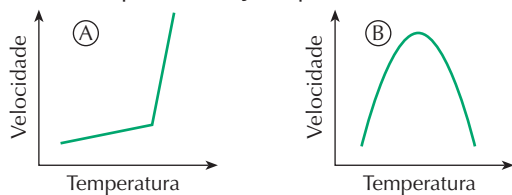
Logo, se a porcentagem de oxigênio na mistura for:

- I. x_1 , a porcentagem de HC transformado será menor que a de CO transformado;
- II. x_2 , a soma das quantidades de HC, CO e NO, nos gases de escape, será menor do que aquela obtida se a porcentagem de oxigênio for x_1 ou x_3 ;
- III. x_3 , restará menos CO, para transformar NO em N_2 , do que se a porcentagem de oxigênio for x_1 ;

É, pois, correto o que se afirma:

- a) em I apenas.
- b) em II apenas.
- c) em III apenas.
- d) em II e III apenas.
- e) em I, II e III.

- 80 (ITA-SP) As figuras a seguir apresentam esboços de curvas representativas da dependência da velocidade de reações químicas com a temperatura. Na figura A é mostrado como a velocidade de uma reação de combustão de explosivos depende da temperatura. Na figura B é mostrado como a velocidade de uma reação catalisada por enzimas depende da temperatura. Justifique, para cada uma das figuras, o efeito da temperatura sobre a velocidade das respectivas reações químicas.



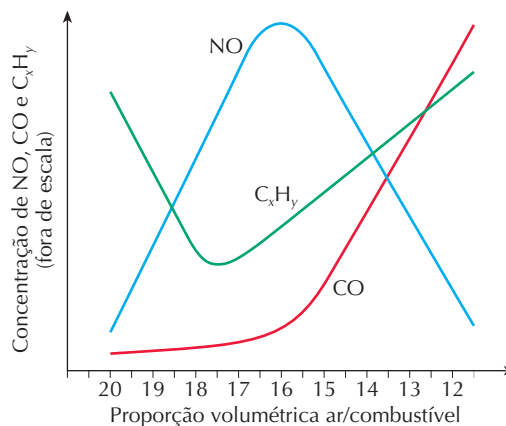
- 81 (Fuvest-SP) O estudo cinético, em fase gasosa, da reação representada por



mostrou que a velocidade da reação não depende da concentração de CO, mas depende da concentração de NO_2 elevada ao quadrado. Esse resultado permite afirmar que:

- a) o CO atua como catalisador.
- b) o CO é desnecessário para a conversão de NO_2 em NO.
- c) o NO_2 atua como catalisador.
- d) a reação deve ocorrer em mais de uma etapa.
- e) a velocidade da reação dobra se a concentração inicial de NO_2 for duplicada.

- 82 (UFMG) Descargas de veículos contêm poluentes como NO, CO e C_xH_y (hidrocarbonetos). Duas formas de reduzir a concentração desses poluentes são: a) controlar a proporção entre ar e combustível na mistura queimada no motor; b) converter cataliticamente os poluentes em produtos inofensivos ou menos danosos ao meio ambiente.



1. Considere o gráfico. Esse gráfico representa a variação das concentrações de NO, CO e C_xH_y em função da proporção entre ar e combustível na mistura queimada. Indique a proporção volumétrica aproximada ar/combustível que levará aos efeitos listados abaixo.
 - a) Menor concentração possível de C_xH_y .
 - b) Maior concentração possível de NO.
 2. A conversão catalítica envolve reações de oxidação-redução. No caso de NO, ocorre uma redução do nitrogênio e, nos casos de CO e C_xH_y , ocorrem oxidações do carbono. Escreva a equação química balanceada de uma dessas reações.
 3. Os conversores catalíticos, usados nos escapamentos dos automóveis, têm uma estrutura que sugere um grande favo de mel, com um número muito grande de buracos de forma hexagonal. Esses buracos são revestidos com material catalisador, e os gases provenientes da descarga circulam por esse favo antes de serem lançados na atmosfera. Explique o motivo pelo qual a estrutura acima descrita catalisa as reações com mais eficiência do que um conversor catalítico na forma de um tubo, revestido com o mesmo catalisador.
- 83 (UEM-PR) A partir dos dados a seguir, identifique a(s) alternativa(s) correta(s).
- I. $\text{A}_2(\text{g}) + 3 \text{B}_2(\text{g}) \xrightarrow{\text{Pt}} 2 \text{AB}_3(\text{g})$
 - II. $2 \text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow 2 \text{SO}_3(\text{g}) \quad \Delta H = -198 \text{ kJ}$
- 01) Com base na equação I, pode-se afirmar que a velocidade de desaparecimento de $\text{A}_2(\text{g})$ é um terço da velocidade de desaparecimento de $\text{B}_2(\text{g})$.
 - 02) Com base na equação I, pode-se afirmar que a velocidade de aparecimento de $\text{AB}_3(\text{g})$ é dois terços da velocidade de desaparecimento de $\text{B}_2(\text{g})$.
 - 04) Com base na equação I, pode-se afirmar que a velocidade de aparecimento de $\text{AB}_3(\text{g})$ é o dobro da velocidade de decomposição de $\text{A}_2(\text{g})$.
 - 08) Se a equação de velocidade determinada experimentalmente é $v = k[\text{SO}_2][\text{SO}_3]^{-\frac{1}{2}}$, a reação é de primeira ordem em relação ao $\text{SO}_2(\text{g})$, e a ordem total da reação é $\frac{1}{2}$.
 - 16) Se a equação de velocidade determinada experimentalmente para a reação representada pela equação II é $v = k[\text{SO}_2][\text{SO}_3]^{-\frac{1}{2}}$, a velocidade da reação irá duplicar se for aumentada em quatro vezes a concentração de $\text{SO}_2(\text{g})$.
 - 32) Na reação representada pela equação II, se a platina funciona como catalisador, ela altera o ΔH da reação.

ALAN THORNTON / STONE-GETTY IMAGES



Para esses artistas circenses, o equilíbrio é fundamental.

Tópicos do capítulo

- 1 Estudo geral dos equilíbrios químicos
- 2 Deslocamento do equilíbrio

Leitura: *A síntese de Haber-Bosch*

Apresentação do capítulo

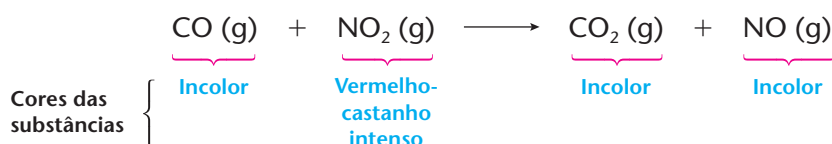
Na ciência, a noção de equilíbrio é muito importante. Em Física se estuda o equilíbrio dos corpos, entendido como o resultado da ação de forças que se opõem e se anulam. Um exemplo interessante é o da evaporação da água. Uma poça d'água, por exemplo, evapora totalmente depois de algum tempo. No entanto, se colocarmos água em um **recipiente fechado**, vamos verificar que a água também vai evaporando, mas, passado certo tempo, a evaporação **parece parar**, permanecendo o sistema indefinidamente nessa situação (se a temperatura não mudar). Afinal, o que realmente acontece dentro do recipiente? A partir do momento em que a evaporação e a condensação passam a ocorrer com velocidades iguais, dizemos que o sistema chegou a um **equilíbrio**.

Com as reações químicas acontecem fenômenos semelhantes. O estudo dos **equilíbrios químicos**, que ora estamos iniciando, é dos mais relevantes. Para percebermos a importância do assunto, basta lembrarmos as reações químicas que ocorrem em sistemas biológicos — nossa própria vida, por exemplo, não é possível sem o equilíbrio entre o O_2 e o CO_2 em nosso sangue, ou entre o Na^+ e o K^+ em nossas células, etc.

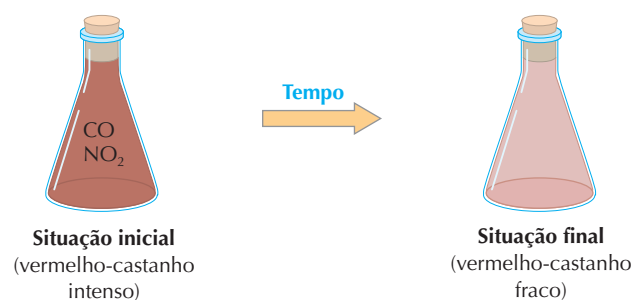
1 ESTUDO GERAL DOS EQUILÍBIOS QUÍMICOS

1.1. Conceito de reações reversíveis

Até agora você pode ter ficado com a idéia de que, misturados os reagentes em condições favoráveis de pressão e de temperatura, a reação iria processar-se até um ou mais reagentes acabarem. Isso, porém, nem sempre corresponde à realidade. Seja, por exemplo, a reação entre CO e NO₂, em um recipiente fechado mantido a 200 °C:



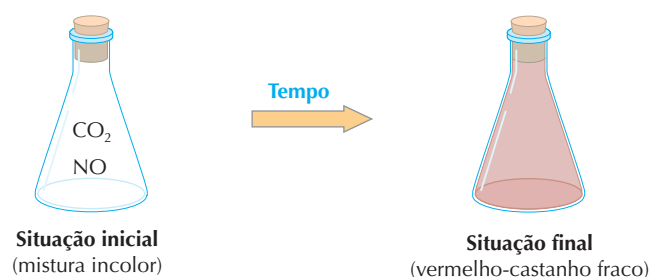
Pelas cores apresentadas, concluímos que a cor da mistura inicial (CO + NO₂) é o **vermelho-castanho intenso**, e que a mistura final (CO₂ + NO) é **incolor**. Sendo assim, se misturássemos quantidades estequiométricamente exatas de reagentes (1 mol de CO e 1 mol de NO₂) e a reação fosse até o final, a mistura resultante (1 mol de CO₂ e 1 mol de NO) deveria ser incolor; no entanto não é isso o que acontece: o que vemos, após certo tempo, é que a cor que o sistema passa a apresentar é o **vermelho-castanho fraco**, que permanece inalterado indefinidamente (se a temperatura permanecer constante). O que terá acontecido? Será que a reação “parou pelo caminho”?



É importante também notar o que acontece com a **reação inversa** à mencionada:



Misturando-se 1 mol de CO₂ e 1 mol de NO, a 200 °C, se a reação “caminhasse” até o final, o CO₂ e o NO iriam acabar e teríamos 1 mol de CO e 1 mol de NO₂, mistura que apresentaria um vermelho-castanho intenso, devido ao NO₂. Na realidade, porém, o sistema chega somente ao mesmo vermelho-castanho fraco que foi obtido no final do primeiro experimento.



Observe que tão logo a reação $\text{CO (g)} + \text{NO}_2 \text{ (g)} \longrightarrow \text{CO}_2 \text{ (g)} + \text{NO (g)}$ começa a se processar, seus produtos (CO₂ e NO) começam a reagir entre si, de acordo com a reação inversa $\text{CO}_2 \text{ (g)} + \text{NO (g)} \longrightarrow \text{CO (g)} + \text{NO}_2 \text{ (g)}$, regenerando as substâncias iniciais (CO e NO₂). Chega-se então a uma situação na qual as duas reações se contrabalançam e **o sistema permanece como se nenhuma reação estivesse ocorrendo**; a partir desse instante, as quantidades de reagentes e de produtos permanecem inalteradas (se a temperatura permanecer constante), isto é, **a reação alcança o estado de equilíbrio**.

Assim, de modo geral, dizemos que:

Reação reversível é aquela que se processa simultaneamente nos dois sentidos.

Ou ainda:

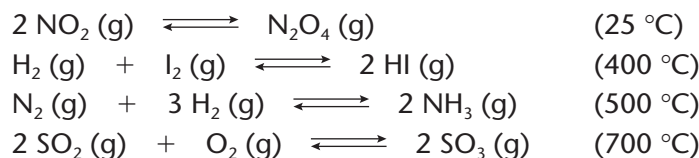
Reação reversível é a reação na qual os reagentes se transformam nos produtos, e estes, à medida que se formam, regeneram os reagentes iniciais.

No exemplo considerado, temos:



Nesse caso, está ocorrendo **simultaneamente** a reação da esquerda para a direita — chamada de **reação direta** (1) — e a da direita para a esquerda — chamada de **reação inversa** (2). Por convenção, costumam-se representar as reações reversíveis utilizando-se **duas flechas em sentidos opostos**.

As reações reversíveis são muito comuns na Química. Outros exemplos são:



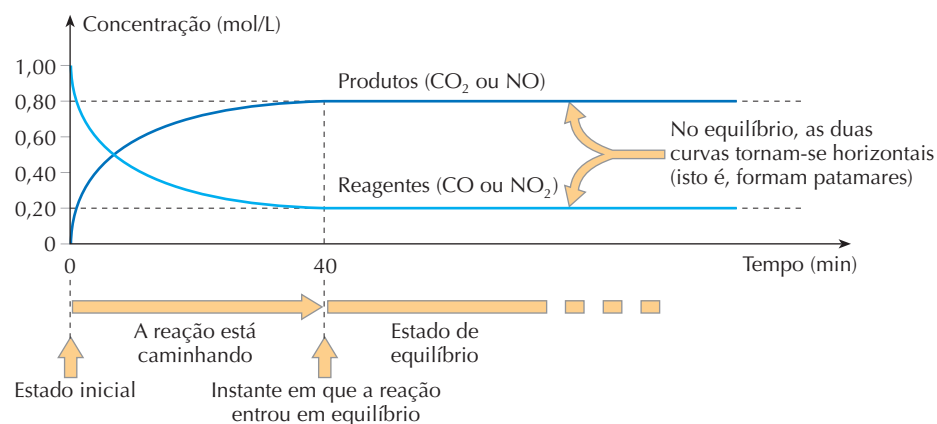
1.2. Conceito de equilíbrio químico

Voltando à reação $\text{CO (g)} + \text{NO}_2 \text{ (g)} \rightleftharpoons \text{CO}_2 \text{ (g)} + \text{NO (g)}$, vamos detalhar um pouco mais o que acontece com as quantidades dos reagentes e dos produtos, ao longo do tempo. Imaginemos uma experiência em que 1,00 mol de CO e 1,00 mol de NO₂ fossem colocados em um recipiente fechado, de 1 litro de capacidade, e mantido à temperatura constante de 600 °C. Nesse instante **inicial** da experiência, teríamos [CO] = 1,00 mol/L, [NO₂] = 1,00 mol/L e ainda não teríamos CO₂ nem NO. Iniciada a reação, imaginemos que, com o passar do tempo, fossem obtidos os dados da tabela abaixo, na qual os valores indicados são as concentrações em mol/L de cada substância em cada instante mencionado (note que os valores da tabela seguem a estequiometria da reação):

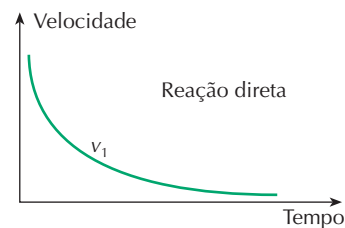
Tempo de reação (min)	$\text{CO (g)} + \text{NO}_2 \text{ (g)} \rightleftharpoons \text{CO}_2 \text{ (g)} + \text{NO (g)}$ (600 °C)				
0	1,00	1,00	0	0	→ A reação vai começar
10	0,50	0,50	0,50	0,50	} A reação está caminhando
20	0,32	0,32	0,68	0,68	
30	0,24	0,24	0,76	0,76	
40	0,20	0,20	0,80	0,80	} A reação chegou ao equilíbrio
50	0,20	0,20	0,80	0,80	
60	0,20	0,20	0,80	0,80	

Veja que, dos 40 min aos 60 min, as concentrações não mudam — dando a entender que, a partir desse ponto, permanecerão inalteradas.

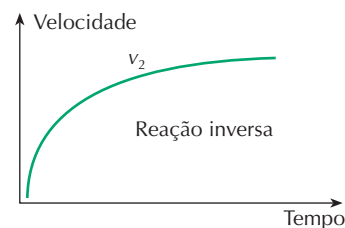
Os valores dessa tabela podem ser traduzidos no seguinte gráfico:



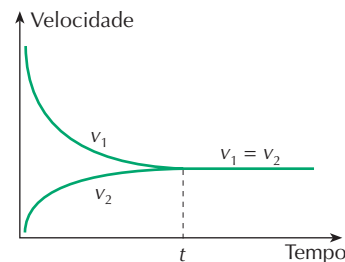
E o que estará acontecendo com as velocidades das reações nesse intervalo de tempo? Nas condições da experiência, a velocidade da **reação direta** ($\text{CO} + \text{NO}_2 \longrightarrow \text{CO}_2 + \text{NO}$) é dada pela equação $v_1 = k_1 [\text{CO}][\text{NO}_2]$ e vai diminuindo com o passar do tempo, como mostramos no gráfico ao lado. Isso acontece porque, com o tempo, a reação direta consome CO e NO_2 , suas concentrações — $[\text{CO}]$ e $[\text{NO}_2]$ — vão diminuindo e, portanto, vai decrescendo a velocidade v_1 , de acordo com a fórmula da lei cinética.



Para a **reação inversa** ($\text{CO}_2 + \text{NO} \longrightarrow \text{CO} + \text{NO}_2$), vale a fórmula: $v_2 = k_2 [\text{CO}_2][\text{NO}]$. Agora, temos o seguinte raciocínio: à medida que a reação direta ocorre, formam-se quantidades cada vez maiores de CO_2 e NO e suas concentrações — $[\text{CO}_2]$ e $[\text{NO}]$ — vão aumentando; conseqüentemente, v_2 aumenta, de acordo com o gráfico ao lado.



Lembrando agora que as reações direta e inversa ocorrem **simultaneamente**, é fácil concluir que, diminuindo v_1 e aumentando v_2 , ao fim de um tempo t (que, no caso da tabela da página anterior, é de 40 minutos) as duas velocidades se tornam iguais, e a reação atinge o estado de **equilíbrio químico** (observe o gráfico ao lado).



O que acontece no equilíbrio?

Entre as moléculas (isto é, em nível microscópico) continua havendo reação, tanto no sentido direto como no sentido inverso. Por isso dizemos que o equilíbrio é um **equilíbrio dinâmico**.

Considerando-se o sistema inteiro (nível macroscópico), tudo se passa como se a reação tivesse parado. De fato, se num dado intervalo de tempo dez moléculas de CO e de NO_2 forem consumidas pela reação direta, outras dez moléculas de CO e de NO_2 serão refeitas pela reação inversa; desse modo, **as quantidades** de CO, NO_2 , CO_2 e NO **permanecem inalteradas indefinidamente**. Por isso o estado de equilíbrio é também chamado de **estado estacionário**.

Sendo assim, dizemos que:

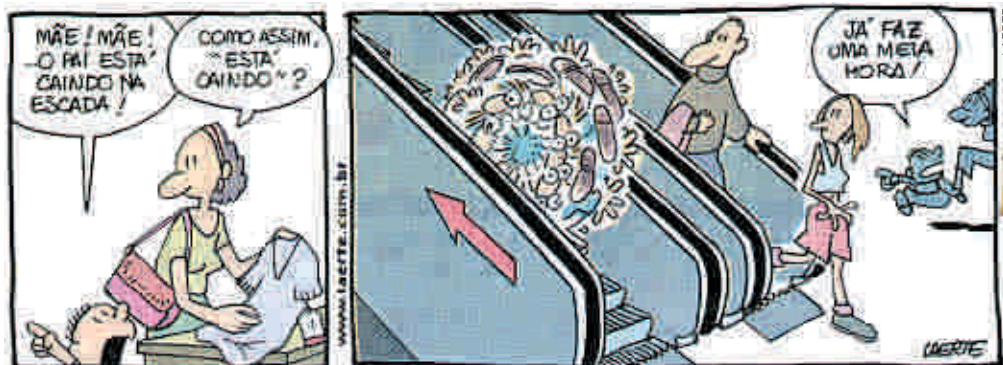
Equilíbrio químico é o estado no qual as velocidades das reações direta e inversa se igualam.

O estado de equilíbrio ou estacionário se parece com a situação de uma pessoa correndo em uma esteira ergométrica: a esteira se desloca para trás, enquanto a pessoa corre para a frente e permanece no lugar.



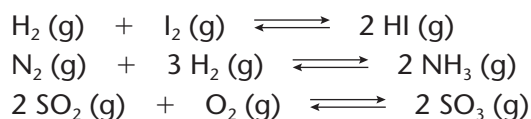


É importante notar que toda reação reversível chega necessariamente a um estado de equilíbrio, embora isso possa demorar um tempo maior ou menor; desse modo, **uma reação reversível nunca será completa.**

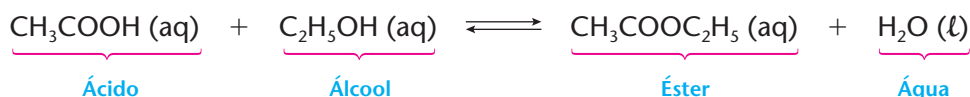


1.3. Equilíbrios homogêneos e equilíbrios heterogêneos

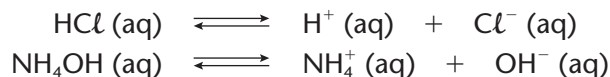
Equilíbrios homogêneos são os que ocorrem em reações nas quais todos os reagentes e produtos formam um sistema homogêneo. Isso pode acontecer em sistemas gasosos, como por exemplo:



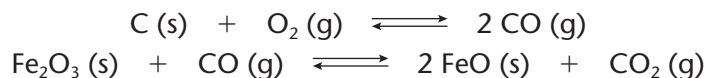
Acontece também em soluções:



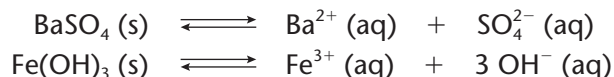
São comuns também em equilíbrios iônicos, em solução:



Equilíbrios heterogêneos são os que ocorrem em reações nas quais os reagentes e produtos formam um sistema heterogêneo. Eles envolvem, em geral, substâncias sólidas e gasosas, como nos exemplos:



Ocorrem, também, entre uma solução saturada e o precipitado correspondente:



A distinção entre os equilíbrios homogêneos e os heterogêneos se faz necessária, porque as leis que iremos considerar têm aplicações um pouco diferentes, conforme o caso.

Neste capítulo, estudamos os equilíbrios homogêneos e no capítulo 7 veremos os equilíbrios heterogêneos.

1.4. Grau de equilíbrio

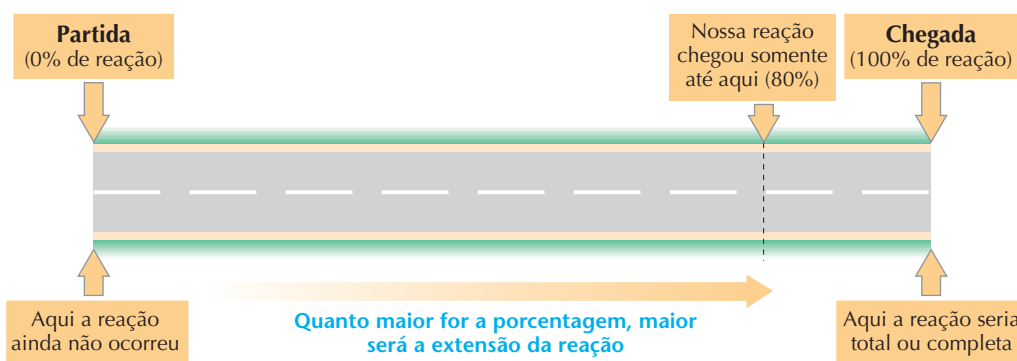
Na tabela dada à página 182, para a reação $\text{CO}(\text{g}) + \text{NO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{g}) + \text{NO}(\text{g})$, vimos que, partindo-se de 1,00 mol de CO, depois de 40 minutos, chega-se a um equilíbrio em que ainda existe 0,20 mol de CO sem reagir. Isso indica que, de fato, reagiu apenas 0,80 mol de CO (1,00 mol – 0,20 mol). Podemos então dizer que:

se tivesse reagido 1,00 mol de CO	_____	teríamos 100% de reação	} $x = 80\%$
como reagiu apenas 0,80 mol de CO	_____	teremos x% de reação	





Essa porcentagem nos dá a idéia de o quanto a reação caminhou, ou seja, qual foi a **extensão** (ou **rendimento**) da reação. Fazendo-se uma analogia com um trecho que percorremos numa estrada, temos:



A idéia que acabamos de apresentar é traduzida comumente pelo chamado grau de equilíbrio, cuja definição é:

Grau de equilíbrio (α) é o quociente entre a quantidade de um reagente (em mols) que realmente reagiu, até o equilíbrio, e a quantidade inicial de mols desse reagente.

Resumidamente, temos:

$$\alpha = \frac{\text{Quantidade de mols que reagiu}}{\text{Quantidade inicial de mols}}$$

Assim, para a reação mencionada, teríamos:

$$\alpha = \frac{0,80 \text{ mol de CO reagiu}}{1,00 \text{ mol inicial de CO}} \Rightarrow \alpha = 0,80$$

No mesmo exemplo, havíamos concluído que 80% de CO haviam reagido. Indicando essas porcentagens, de modo genérico, por $\alpha_{\%}$, concluímos que:

$$\alpha_{\%} = 100 \alpha$$

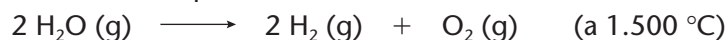
É fácil perceber também que:

$$0 < \alpha < 1 \quad \text{e} \quad 0 < \alpha_{\%} < 100\%$$

Resumindo:

- α próximo de 1 (ou $\alpha_{\%}$ próximo de 100%) indica que, no equilíbrio, sobram apenas pequenas quantidades de reagentes, enquanto se formam grandes quantidades de produtos — dizemos, por isso, que a **extensão** (ou **rendimento**) da reação é grande;
- α próximo de zero (ou $\alpha_{\%}$ próximo de zero) indica a situação oposta, isto é: no equilíbrio, sobram grandes quantidades de reagentes (sem reagir), enquanto a formação de produtos é pequena — a reação tem uma **extensão** (ou **rendimento**) reduzida.

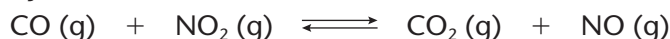
Por fim, devemos avisar que o grau de equilíbrio costuma receber nomes particulares, de acordo com a reação considerada. Por exemplo:



Essa reação é chamada de **dissociação térmica da água**; conseqüentemente, α será chamado **grau de dissociação térmica** da água.

1.5. Constante de equilíbrio

Vamos retomar a reação reversível:



Vamos supor que essa reação esteja ocorrendo num recipiente fechado, mantido à temperatura constante de 600 °C. Vimos, na página 183, que:

- a velocidade da reação direta é: $v_1 = k_1 [\text{CO}][\text{NO}_2]$
- a velocidade da reação inversa é: $v_2 = k_2 [\text{CO}_2][\text{NO}]$
- no equilíbrio, essas velocidades são iguais ($v_1 = v_2$), resultando, pois:

$$k_1 [\text{CO}][\text{NO}_2] = k_2 [\text{CO}_2][\text{NO}] \Rightarrow \frac{k_1}{k_2} = \frac{[\text{CO}_2][\text{NO}]}{[\text{CO}][\text{NO}_2]}$$

Considerando que k_1 e k_2 são valores constantes, concluímos que o quociente $\frac{k_1}{k_2}$ é também constante. Esse quociente é representado por K_c e é chamado de **constante de equilíbrio** — ou, mais precisamente, **constante de equilíbrio em termos de concentrações em mol/L**, já que os valores $[\text{CO}]$, $[\text{NO}_2]$, $[\text{CO}_2]$ e $[\text{NO}]$ representam as concentrações em mol/L (molaridades) dessas substâncias. Portanto:

$$K_c = \frac{k_1}{k_2} \Rightarrow K_c = \frac{[\text{CO}_2][\text{NO}]}{[\text{CO}][\text{NO}_2]}$$

Produtos
Reagentes

O valor numérico de K_c é calculado experimentalmente. Exemplificando esse cálculo, vamos imaginar o seguinte experimento:

1º experimento	$\text{CO (g)} + \text{NO}_2 \text{ (g)} \rightleftharpoons \text{CO}_2 \text{ (g)} + \text{NO (g)}$			
Concentrações iniciais (mol/L)	1,00	1,00	0	0
Concentrações no equilíbrio (mol/L)	0,20	0,20	0,80	0,80

$\rightarrow K_c = \frac{0,80 \cdot 0,80}{0,20 \cdot 0,20} = \boxed{16}$

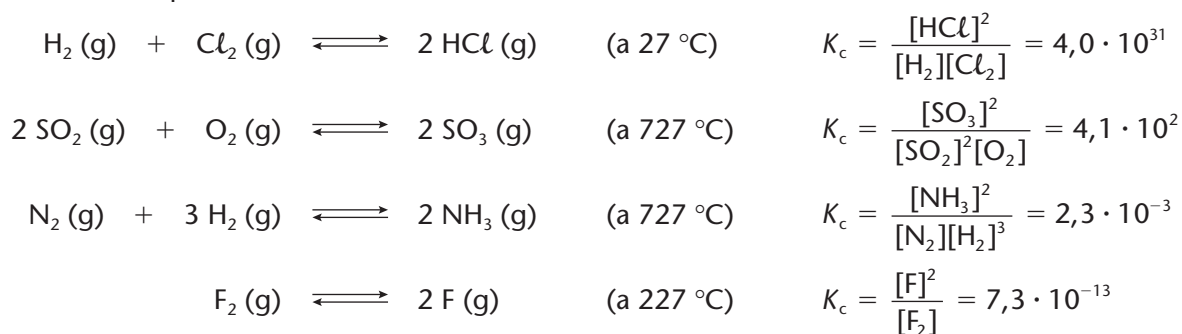
Vamos imaginar agora um 2º experimento, feito à **mesma temperatura**:

2º experimento	$\text{CO (g)} + \text{NO}_2 \text{ (g)} \rightleftharpoons \text{CO}_2 \text{ (g)} + \text{NO (g)}$			
Concentrações iniciais (mol/L)	2,00	1,00	0	0
Concentrações no equilíbrio (mol/L)	1,053	0,053	0,947	0,947

$\rightarrow K_c = \frac{0,947 \cdot 0,947}{1,053 \cdot 0,053} = \boxed{16}$

No 1º experimento, partimos de 1,00 mol de CO e 1,00 mol de NO₂. No 2º experimento, partimos de quantidades diferentes das usadas no 1º experimento (agora são 2,00 mol de CO e 1,00 mol de NO₂). Por esse motivo chegamos a um **estado de equilíbrio diferente** — com concentrações em mol/L de equilíbrios diferentes para $[\text{CO}]$, $[\text{NO}_2]$, $[\text{CO}_2]$ e $[\text{NO}]$; mas, calculando o valor numérico de K_c , chegamos ao mesmo resultado ($K_c = 16$). Essa é a característica mais importante da constante de equilíbrio: pode haver uma **infinitude** de estados de equilíbrio diferentes, mas o valor numérico de K_c permanece constante enquanto a **temperatura se mantiver inalterada** (a influência da temperatura será explicada mais adiante).

Outros exemplos:



Portanto a expressão de K_c para uma reação genérica será:

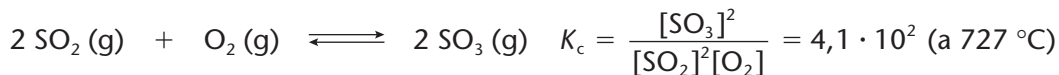
$$a A + b B \rightleftharpoons x X + y Y \quad K_c = \frac{[\text{X}]^x [\text{Y}]^y}{[\text{A}]^a [\text{B}]^b}$$



Essa fórmula representa a chamada **lei da ação das massas** (ou **lei de Guldberg-Waage**) para o equilíbrio químico e pode ser enunciada da seguinte maneira:

A constante de equilíbrio em função das concentrações em mol/L é o produto das concentrações dos produtos da reação dividido pelo produto das concentrações dos reagentes, todas elevadas a expoentes iguais aos seus coeficientes na equação química considerada.

Como já comentamos anteriormente, as leis da ciência somente valem dentro de certos limites. Assim acontece também com a constante de equilíbrio: do modo como foi definida, K_c é válida apenas para sistemas **homogêneos** e **ideais** (soluções diluídas, gases a baixa pressão, etc.). Além disso, o valor de K_c permanece constante apenas quando os participantes da reação estão **realmente em equilíbrio**, em um **recipiente fechado** e mantido a uma **temperatura constante**. Por exemplo:



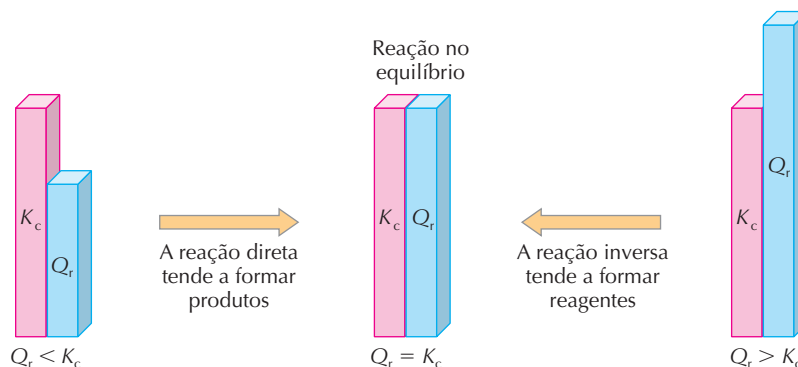
Fora do equilíbrio, a fração $\frac{[\text{SO}_3]^2}{[\text{SO}_2]^2[\text{O}_2]}$ tem um valor diferente de K_c (que, no caso, é igual a $4,1 \cdot 10^2$). Costuma-se chamar essa fração de **quociente da reação**, representando-a por Q_r (note que temos sempre os produtos no numerador e os reagentes no denominador da fração). Podemos então dizer, para a reação acima, que:

- no equilíbrio, temos: $Q_r = K_c = 4,1 \cdot 10^2$
- fora do equilíbrio, teremos: $Q_r \neq K_c = 4,1 \cdot 10^2$

Detalhando um pouco mais, podemos ainda dizer que:

- quando $Q_r < K_c = 4,1 \cdot 10^2$, conclui-se que há **mais reagentes** e **menos produtos** do que os esperados no equilíbrio, ou seja, a reação **ainda não chegou ao equilíbrio**;
- quando $Q_r > K_c = 4,1 \cdot 10^2$, conclui-se que há **mais produtos** e **menos reagentes** do que os esperados no equilíbrio, isto é, a reação teria **ultrapassado** o ponto de equilíbrio; uma vez que isso não pode acontecer, a reação seria "obrigada" a voltar ao equilíbrio (assim como um boneco do tipo joão-teimoso).

Resumindo:



EDUARDO SANTALÉSTRA / CID

Quando um boneco do tipo joão-teimoso é empurrado, ele acaba voltando à posição de equilíbrio.

Cato Maximilian Guldberg e Peter Waage

Guldberg (à direita), químico e matemático norueguês, nasceu em 1836 e faleceu em 1902. Waage (à esquerda), médico e químico norueguês, nasceu em 1833 e faleceu em 1900. Ambos lecionaram na Universidade de Oslo — Guldberg, como professor de Matemática, e Waage, como professor de Química. Trabalharam juntos e dedicaram especial atenção aos aspectos cinéticos das reações químicas. Em 1864, publicaram em norueguês (e em 1867 traduziram para o francês) o *Estudo sobre as afinidades químicas*, no qual propuseram a **lei da Ação das Massas**, hoje também conhecida como **lei de Guldberg-Waage**. Considerando que no século XIX os químicos se preocupavam principalmente com a síntese e a análise de compostos orgânicos e inorgânicos, podemos dizer que Guldberg e Waage se alinharam aos pioneiros que se preocuparam em entender o próprio andamento das reações químicas. Isso, sem dúvida, contribuiu para o nascimento da Físico-Química.



CID

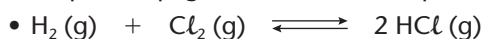


OBSERVAÇÕES

- 1ª Na expressão algébrica de K_c , convencionou-se escrever, no **numerador**, as concentrações dos **produtos** da reação química, e no **denominador**, as dos **reagentes**. Essa convenção é útil porque, quando uma reação “caminha” bastante para chegar ao equilíbrio (isto é, quando há bastante formação de produtos e pouca sobra de reagentes), resultarão valores elevados tanto para o grau de equilíbrio (α) como para a constante de equilíbrio (K_c) — o que é coerente com a idéia de reação de grande extensão (ou de alto rendimento).
- 2ª Enquanto a variação de α é limitada entre zero e um ($0 < \alpha < 1$ ou $0 < \alpha_{\%} < 100\%$), a variação de K_c não tem limitações, podendo ir desde valores extremamente baixos até valores extremamente elevados (veja que no último exemplo da página 186, temos $K_c = 7,3 \cdot 10^{-13}$, e no primeiro exemplo, $K_c = 4,0 \cdot 10^{31}$). Podemos fazer a seguinte comparação:



Evidentemente, uma reação reversível nunca chegará a ter $\alpha = 1$ (ou $\alpha_{\%} = 100\%$). Mas, voltando aos exemplos da página 186, é muito importante entender que:



a 27°C $\left\{ \begin{array}{l} \alpha = 0,9999 \text{ (valor muito próximo de 1)} \\ K_c = 4,0 \cdot 10^{31} \text{ (valor muito grande, ou seja, } K_c \text{ é muito maior que 1)} \end{array} \right.$

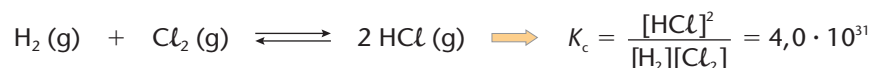
Essa reação terá, no equilíbrio, uma grande quantidade de HCl formado, sobrando quase nada de H_2 e Cl_2 ; trata-se de uma reação praticamente completa.



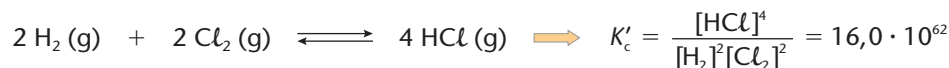
a 227°C $\left\{ \begin{array}{l} \alpha = 0,0000004 \text{ (valor próximo de zero)} \\ K_c = 7,3 \cdot 10^{-13} \text{ (valor muito pequeno, ou seja, } K_c \text{ é muito menor que 1)} \end{array} \right.$

Essa reação, no equilíbrio, terá produzido quase nada de F, sobrando quase todo o F_2 inicial sem reagir.

- 3ª O valor numérico de K_c depende de como é escrita a equação química. Por exemplo:

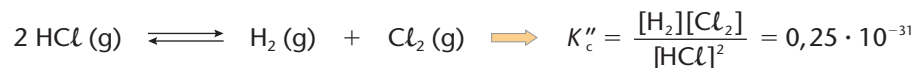


Se a equação for, por exemplo, **multiplicada por 2**, teremos:



Concluimos, nesse caso, que: $K'_c = K_c^2$

Se a primeira equação fosse **invertida**, teríamos:



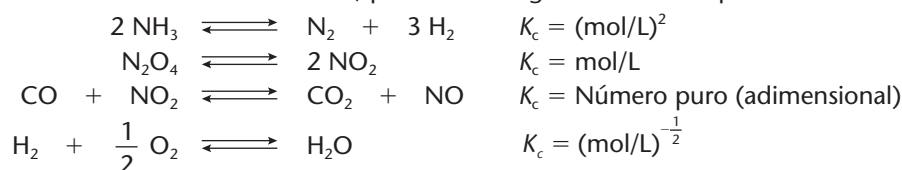
Nesse caso: $K''_c = \frac{1}{K_c}$

Por esse motivo, deve-se sempre escrever a equação química junto com o valor de K_c .





4ª K_c tem por unidade mol/L, elevado a uma potência que, dependendo da equação química, poderá ser zero ou um número inteiro ou fracionário, positivo ou negativo. Por exemplo:



No entanto é muito comum encontrar questões em que essas unidades não são mencionadas.

REVISÃO

Responda em seu caderno

- O que é reação reversível?
- O que é equilíbrio químico?
- Quando um equilíbrio é homogêneo e quando é heterogêneo?
- O que é grau de equilíbrio?
- Escreva a expressão da constante de equilíbrio em função das concentrações molares, K_c , para a reação $aA + bB \rightleftharpoons xX + yY$.
- Qual o valor máximo e o mínimo do grau de equilíbrio? A constante de equilíbrio possui um valor máximo e um mínimo? Ela pode ser negativa?

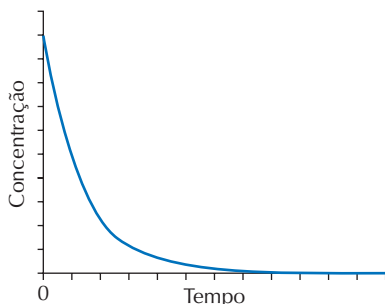


EXERCÍCIOS

Registre as respostas em seu caderno

- (Cefet-PR) Com relação ao equilíbrio químico, afirma-se:
 - O equilíbrio químico só pode ser atingido em sistema fechado (onde não há troca de matéria com o meio ambiente).
 - Num equilíbrio químico, as propriedades macroscópicas do sistema (concentração, densidade, massa e cor) permanecem constantes.
 - Num equilíbrio químico, as propriedades microscópicas do sistema (colisões entre as moléculas, formação de complexos ativados e transformações de umas substâncias em outras) permanecem em evolução, pois o equilíbrio é dinâmico.
 É (São) correta(s) a(s) afirmação(ões):
 - Somente I e II.
 - Somente I e III.
 - Somente II e III.
 - Somente I.
 - I, II e III.

- (UFPE) Óxidos de nitrogênio, NO_x , são substâncias de interesse ambiental, pois são responsáveis pela destruição de ozônio na atmosfera, e, portanto, suas reações são amplamente estudadas. Num dado experimento, em um recipiente fechado, a concentração de NO_2 em função do tempo apresentou o seguinte comportamento:



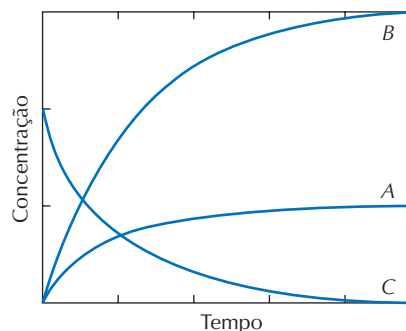
O papel de NO_2 nesse sistema reacional é:

- reagente.
- intermediário.
- produto.
- catalisador.
- inerte.

- (UFPE) No início do século XX, a expectativa da Primeira Guerra Mundial gerou uma grande necessidade de compostos nitrogenados. Haber foi o pioneiro na produção de amônia, a partir do nitrogênio do ar. Se a amônia for colocada num recipiente fechado, sua decomposição ocorrerá de acordo com a seguinte equação química não-balanceada:



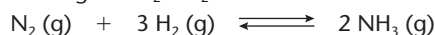
As variações das concentrações com o tempo estão ilustradas na figura abaixo.



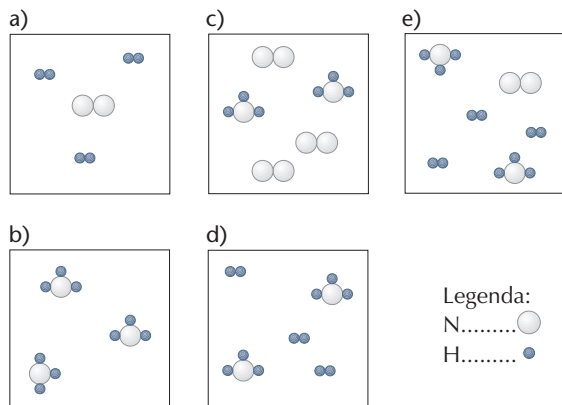
A partir da análise da figura acima, podemos afirmar que as curvas A, B e C representam a variação temporal das concentrações dos seguintes componentes da reação, respectivamente:

- H_2 , N_2 e NH_3
- NH_3 , H_2 e N_2
- NH_3 , N_2 e H_2
- N_2 , H_2 e NH_3
- H_2 , NH_3 e N_2

- 4 (Fuvest-SP) Em condições industrialmente apropriadas para obter amônia, juntaram-se quantidades estequiométricas dos gases N_2 e H_2 :



Depois de alcançado o equilíbrio químico, uma amostra da fase gasosa poderia ser representada corretamente por:

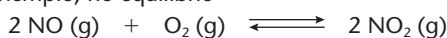


Escrevendo a expressão de K_c

Atenção: Para resolver os problemas sobre equilíbrio químico, você deverá aprender, de início, a escrever corretamente a expressão matemática de K_c , lembrando sempre que:

$$K_c = \frac{[\text{Produtos}]}{[\text{Reagentes}]}$$

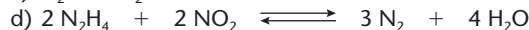
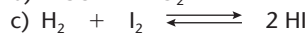
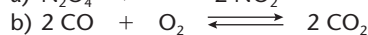
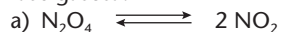
Por exemplo, no equilíbrio



temos:

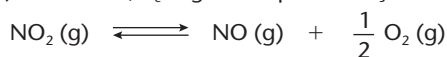
$$K_c = \frac{[NO_2]^2}{[NO]^2[O_2]}$$

- 5 Escreva as expressões matemáticas da constante K_c , dando as respectivas unidades, dos seguintes equilíbrios em fase gasosa:



Observação: N_2H_4 chama-se **hidrazina** e é usada como combustível em foguetes.

- 6 (Uece) A $1.200^\circ C$, K_c é igual a 8 para a reação

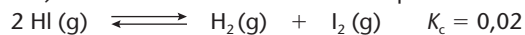


Calcule K_c para:



- a) 16 b) 4 c) 32 d) 64

- 7 (UFPE) Considere o sistema abaixo em equilíbrio.

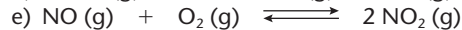
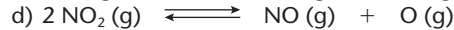
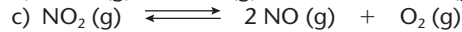
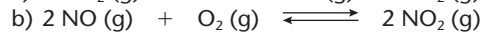


Qual a constante de equilíbrio da reação inversa nas mesmas condições?

- 8 (PUC-RS) É dada a seguinte expressão da constante de equilíbrio em termos de concentração de produtos e reagentes:

$$K_c = \frac{[NO]^2 \cdot [O_2]}{[NO_2]^2}$$

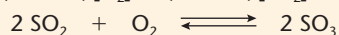
A equação química que pode ser representada por essa expressão é:



Cálculo de K_c a partir das concentrações já em equilíbrio

Exercício resolvido

- 9 (FEI-SP) Calcule a constante de equilíbrio, em termos de concentração, para a reação representada pela equação química abaixo, sabendo que nas condições de temperatura e pressão em que se encontra o sistema existem as seguintes concentrações dos compostos presentes no equilíbrio: $[SO_3] = 0,1 \text{ mol/L}$; $[O_2] = 1,5 \text{ mol/L}$; $[SO_2] = 1,0 \text{ mol/L}$.



Resolução

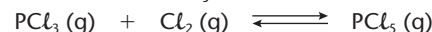
Inicialmente escrevemos a expressão de K_c :

$$K_c = \frac{[SO_3]^2}{[SO_2]^2[O_2]}$$

Como **já foram dadas as concentrações em mol/L** (ou molaridades) **no equilíbrio**, basta aplicar a fórmula matemática acima:

$$K_c = \frac{(0,1)^2}{(1,0)^2 \cdot (1,5)} \Rightarrow K_c = 0,0066 \text{ (mol/L)}^{-1}$$

- 10 (UnB-DF) O pentacloreto de fósforo é um reagente muito importante em Química Orgânica. Ele é preparado em fase gasosa através da reação:



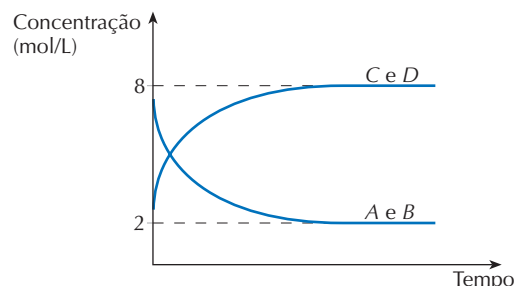
Um frasco de 3,00 L contém as seguintes quantidades de equilíbrio, a $200^\circ C$: 0,120 mol de PCl_5 ; 0,600 mol de PCl_3 ; e 0,0120 mol de Cl_2 . Calcule o valor da constante de equilíbrio, em $(\text{mol/L})^{-1}$, a essa temperatura.

Sugestão: Com as quantidades de mols e o volume do recipiente, calcule as concentrações em mol/L das substâncias; depois siga o exercício resolvido anterior.

- 11 (UFV-MG) Considere uma reação hipotética:



O gráfico da variação da concentração dos reagentes e produtos, em função do tempo, a uma dada temperatura, é mostrado abaixo.



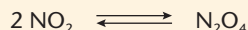
A constante de equilíbrio para a reação é:

- a) 4 b) $\frac{1}{16}$ c) $\frac{1}{4}$ d) 6 e) 16

Cálculo de K_c a partir das massas já em equilíbrio

Exercício resolvido

- 12 (Faap-SP) Em um recipiente de 500 mL, encontram-se, em condições de equilíbrio, 0,48 g de NO_2 e 2 g de N_2O_4 . Calcule a constante de equilíbrio, em termos de concentração, para a reação abaixo (massas atômicas: N = 14; O = 16).



Resolução

Vamos inicialmente calcular a quantidade em mols de cada substância:

- para NO_2 :

$$n = \frac{m}{M} = \frac{0,48}{46} \Rightarrow n = 0,0104 \text{ mol de } \text{NO}_2$$

- para N_2O_4 :

$$n = \frac{m}{M} = \frac{2}{92} \Rightarrow n = 0,0217 \text{ mol de } \text{N}_2\text{O}_4$$

Considerando que o volume dado é 500 mL, ou 0,5 L, vamos calcular a concentração em mol/L de cada substância:

- para NO_2 : $[\text{NO}_2] = \frac{n}{V} = \frac{0,0104}{0,5}$

$$[\text{NO}_2] = 0,0208 \text{ mol/L}$$

- para N_2O_4 : $[\text{N}_2\text{O}_4] = \frac{n}{V} = \frac{0,0217}{0,5}$

$$[\text{N}_2\text{O}_4] = 0,0434 \text{ mol/L}$$

Escrevendo a expressão de K_c e substituindo esses valores, temos:

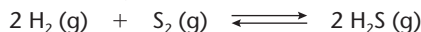
$$K_c = \frac{[\text{N}_2\text{O}_4]}{[\text{NO}_2]^2} \Rightarrow K_c = \frac{0,0434}{(0,0208)^2}$$

$$K_c \approx 0,01 \text{ (mol/L)}^{-1}$$

Observação: Outra alternativa para o cálculo das concentrações em mol/L seria a aplicação direta da fórmula da molaridade:

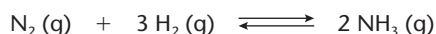
$$m_l = \frac{m}{MV}$$

- 13 Calcule o K_c da reação



a 750 °C, sabendo que num recipiente de 90 L de capacidade estão em equilíbrio 13,7 g de hidrogênio, $9,2 \cdot 10^{-3}$ g de enxofre e 285,6 g de sulfidreto (massas atômicas: H = 1; S = 32).

- 14 Em um recipiente de 10 L, estão em equilíbrio, a 727 °C e sob pressão total de 224 atm, 3,74 L de N_2 , 5,89 L de H_2 e 0,37 L de NH_3 . Calcule o K_c do equilíbrio



nas condições da experiência $\left(R = 0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{L}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \right)$.

Sugestão: Considerando que foram dados os **volumes parciais** dos gases componentes da mistura, podemos calcular seus números de mols pela fórmula $Pv = nRT$. A seguir, dividimos cada número de mols pelo volume total

da mistura e obtemos as concentrações em mol/L. Por fim, aplicamos a fórmula de K_c e obtemos a resposta pedida.

Cálculo das concentrações em equilíbrio a partir do valor de K_c

Exercício resolvido

- 15 No equilíbrio $2 \text{HI}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g})$, encontramos as seguintes concentrações: 10 mol/L de H_2 e 0,01 mol/L de I_2 . Qual é a concentração em mol/L do HI, sabendo que, nas condições de experiência, K_c vale 10^{-3} ?

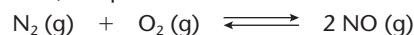
Resolução

De certa forma, podemos dizer que esse problema é inverso aos anteriores, já que é dado o valor de K_c e pedida uma das concentrações em mol/L. Escrevendo a expressão de K_c e substituindo os valores dados, temos:

$$K_c = \frac{[\text{H}_2][\text{I}_2]}{[\text{HI}]^2}$$

$$10^{-3} = \frac{10 \cdot 0,01}{[\text{HI}]^2} \Rightarrow [\text{HI}] = 10 \text{ mol/L}$$

- 16 (Fuvest-SP) A altas temperaturas, N_2 reage com O_2 produzindo NO, um poluente atmosférico:



À temperatura de 2.000 K, a constante do equilíbrio acima é igual a $4,0 \cdot 10^{-4}$. Nessa temperatura, se as concentrações de equilíbrio de N_2 e O_2 forem, respectivamente, $4,0 \cdot 10^{-3}$ e $1,0 \cdot 10^{-3}$ mol/L, qual será a de NO?

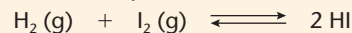
- $1,6 \cdot 10^{-9}$ mol/L
- $4,0 \cdot 10^{-9}$ mol/L
- $1,0 \cdot 10^{-5}$ mol/L
- $4,0 \cdot 10^{-5}$ mol/L
- $1,6 \cdot 10^{-4}$ mol/L

- 17 (UFPA) Sabendo-se que K é igual a 69 para a reação $\text{N}_2 + 3 \text{H}_2 \rightleftharpoons 2 \text{NH}_3$ a 500 °C e que a análise de um recipiente de 7 L mostrou que a 500 °C se encontravam presentes, no estado de equilíbrio, 3,71 mols de hidrogênio e 4,55 mols de amoníaco, então o número de mols de nitrogênio presente no recipiente é:
- 0,144
 - 0,288
 - 0,414
 - 0,510
 - 0,653

Confirmando o equilíbrio

Exercício resolvido

- 18 Em um recipiente de 2,0 L foram colocados, a 448 °C, $1,0 \cdot 10^{-2}$ mol de H_2 , $3,0 \cdot 10^{-2}$ mol de I_2 e $2,0 \cdot 10^{-2}$ mol de HI. Considerando que, naquela temperatura, a constante de equilíbrio da reação:



vale $K_c = 50,5$, perguntamos se as quantidades mencionadas estão em equilíbrio. Caso contrário, em que sentido (para a esquerda ou para a direita) a reação deve ocorrer, preferencialmente, até atingir o equilíbrio?

Resolução

As quantidades dadas correspondem às seguintes

concentrações molares ($m = \frac{n}{V}$):

$$\bullet \text{H}_2: \frac{1,0 \cdot 10^{-2}}{2} = 0,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$$

$$\bullet \text{I}_2: \frac{3,0 \cdot 10^{-2}}{2} = 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$$

$$\bullet \text{HI}: \frac{2,0 \cdot 10^{-2}}{2} = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$$

Substituindo esses valores na fração $\frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2][\text{I}_2]}$ (quo-

ciente da reação), temos:

$$Q_r = \frac{(1,0 \cdot 10^{-2})^2}{(0,5 \cdot 10^{-2}) \cdot (1,5 \cdot 10^{-2})}$$

$$Q_r = \frac{1}{0,5 \cdot 1,5} \Rightarrow Q_r = 1,333$$

Como esse resultado ($Q_r = 1,333$) é diferente do valor dado ($K_c = 50,5$), concluímos que o sistema não está em equilíbrio.

Matematicamente, o quociente da reação deverá aumentar, para que de 1,333 ele venha a atingir 50,5; ora, isso só ocorrerá com o aumento do numerador da fração (isto é, $[\text{HI}]$) e a diminuição do denominador (isto é, $[\text{H}_2]$ e $[\text{I}_2]$); conseqüentemente a reação caminhará da esquerda para a direita ($\text{H}_2 + \text{I}_2 \longrightarrow 2 \text{HI}$).

Generalizando:

- quando $Q_r < K_c$, o sentido da reação é para a direita (\longrightarrow);
- quando $Q_r = K_c$, a reação está em equilíbrio;
- quando $Q_r > K_c$, o sentido da reação é para a esquerda (\longleftarrow).

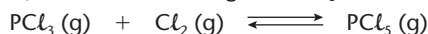
19 (Mackenzie-SP)

		Sistema				
		I	II	III	IV	V
Concentrações (mol/L)	AB	0,9	2,9	1,2	1,0	2,4
	CD	0,6	0,54	0,3	0,4	1,2

Para a reação $\text{AB (g)} \rightleftharpoons 2 \text{CD (g)}$, a constante de equilíbrio é igual a 0,4, a 100 °C. Na tabela acima, constam as concentrações de AB e CD, em cinco sistemas diferentes, todos a 100 °C. Dentre eles, qual o único sistema que se encontra em equilíbrio?

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

20 (Unip-SP) Considerando a seguinte reação:



a constante de equilíbrio em termos de concentração (K_c) vale 1,8, à temperatura T.

Em um recipiente, à temperatura T, temos uma mistura dos três gases com as seguintes concentrações:

$$[\text{PCl}_3] = 0,20 \text{ mol/L}$$

$$[\text{Cl}_2] = 0,25 \text{ mol/L}$$

$$[\text{PCl}_5] = 0,50 \text{ mol/L}$$

Pode-se concluir que:

- a) o sistema se encontra em equilíbrio.
b) a concentração de PCl_5 irá diminuir.
c) a concentração de PCl_3 irá diminuir.
d) o sistema se encontra em equilíbrio, mas a concentração de Cl_2 irá diminuir.
e) a constante de equilíbrio K_c muda de 1,8 para 10, mantendo-se a temperatura constante.

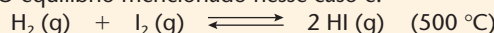
Cálculo de K_c a partir de dados gerais sobre o equilíbrio

Exercício resolvido

21 Um mol de hidrogênio e 1 mol de iodo são misturados a 500 °C. As substâncias reagem e, após certo tempo, chega-se a um equilíbrio, em que se constata a presença de 0,22 mol de hidrogênio residual. Qual é a constante de equilíbrio (K_c), nessas condições?

Resolução

O equilíbrio mencionado nesse caso é:



Para simplificar a resolução deste problema e dos que se seguem, vamos propor a seguinte tabela de cálculo, para obter as concentrações em mol/L no equilíbrio, que serão usadas na fórmula de K_c :

	$\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightleftharpoons 2 \text{HI}$	
Quantidade inicial de mols		
Quantidade de mols que reagem e são produzidos	Mols que reagem \longrightarrow Mols que são produzidos (Esta linha sempre obedece à equação e é obtida por cálculo estequiométrico.)	
Quantidade de mols no equilíbrio		
Concentrações em mol/L no equilíbrio		

Essa é uma tabela de contabilidade que deve apresentar uma coluna para cada substância (reagente ou produto) que aparece na equação química e que deve apresentar as quatro linhas mencionadas acima. Para simplificar os cálculos, essa tabela será sempre preenchida em mols e obedecerá aos seguintes critérios:

- a) em primeiro lugar, transfira para a tabela todos os dados do problema (transformando-os, se necessário, em mols);
b) para preencher a segunda linha da tabela, basta obedecer à estequiometria da própria equação química que foi dada;
c) para preencher a terceira linha:
— nas colunas dos reagentes, basta subtrair a segunda da primeira linha;
— nas colunas dos produtos, basta somar as duas primeiras linhas;
d) a quarta linha é obtida dividindo-se os valores da terceira linha pelo volume total do sistema em reação.

Dadas essas explicações gerais, passemos à resolução do problema. Note que os dados do problema estão assinalados por retângulos azuis e a seqüência de cálculo assinalada por setas, cuja numeração indica a ordem em que os cálculos foram feitos:

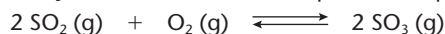
	H ₂	+	I ₂	↔	2 HI
Quantidade inicial de mols	1 mol		1 mol		Zero
Quantidade de mols que reagem e são produzidos	0,78 mol	→	0,78 mol	→	1,56 mol
Quantidade de mols no equilíbrio	0,22 mol		0,22 mol		1,56 mol
Concentrações em mol/L no equilíbrio	$\left(\frac{0,22}{V}\right)$ mol/L		$\left(\frac{0,22}{V}\right)$ mol/L		$\left(\frac{1,56}{V}\right)$ mol/L

Aplicando agora a expressão de K_c :

$$K_c = \frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]} \Rightarrow K_c = \frac{\left(\frac{1,56}{V}\right)^2}{\left(\frac{0,22}{V}\right) \cdot \left(\frac{0,22}{V}\right)} \Rightarrow K_c = \frac{(1,56)^2}{0,22 \cdot 0,22} \Rightarrow \boxed{K_c \approx 50}$$

Observe que o enunciado deste problema não deu o volume total (V) do sistema porque esse valor é desnecessário à resolução do problema (tanto assim que foi cancelado). No entanto, é preferível que você siga sempre todos os passos da tabela, pois ela representa a idéia geral para a resolução dos problemas de equilíbrio.

- 22 (PUC-RS) Um equilíbrio envolvido na formação da chuva ácida está representado pela equação:



Em um recipiente de 1 litro, foram misturados 6 mols de dióxido de enxofre e 5 mols de oxigênio. Depois de algum tempo, o sistema atingiu o equilíbrio; o número de mols de trióxido de enxofre medido foi 4. O valor aproximado da constante de equilíbrio é:

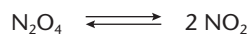
- a) 0,53 b) 0,66 c) 0,75 d) 1,33 e) 2,33

- 23 (ITA-SP) Num recipiente de volume constante igual a 1,00 litro, inicialmente evacuado, foi introduzido 1,00 mol de pentacloreto de fósforo gasoso e puro. O recipiente foi mantido a 250 °C e no equilíbrio final foi verificada a existência de 0,47 mol de gás cloro. Das opções abaixo, identifique a que contém o valor aproximado da constante (K_c) do equilíbrio estabelecido dentro do cilindro e representado pela seguinte equação química:



- a) 0,179 b) 0,22 c) 0,42 d) 2,38 e) 4,52

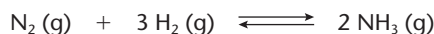
- 24 (Fuvest-SP) N_2O_4 e NO_2 , gases poluentes do ar, encontram-se em equilíbrio, como indicado:



Em uma experiência, nas condições ambientes, introduziu-se 1,50 mol de N_2O_4 em um reator de 2,0 litros. Estabelecido o equilíbrio, a concentração de NO_2 foi de 0,060 mol/L. Qual o valor da constante K_c , em termos de concentração, desse equilíbrio?

- a) $2,4 \cdot 10^{-3}$ b) $4,8 \cdot 10^{-3}$ c) $5,0 \cdot 10^{-3}$ d) $5,2 \cdot 10^{-3}$ e) $8,3 \cdot 10^{-2}$

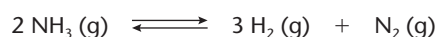
- 25 (UFRGS-RS) Num vaso de reação a 45 °C e 10 atm foram colocados 1,0 mol de N_2 e 3,0 mols de H_2 . O equilíbrio que se estabeleceu pode ser representado pela equação:



Qual é a composição da mistura no estado de equilíbrio se nessa condição é obtido 0,08 mol de NH_3 ?

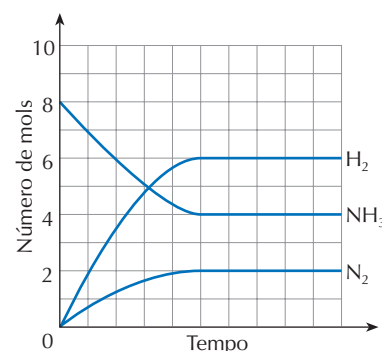
- | | N_2 | H_2 | NH_3 |
|----|--------------|--------------|---------------|
| a) | 1,0 mol | 3,0 mols | 0,08 mol |
| b) | 0,96 mol | 2,92 mols | 0,16 mol |
| c) | 0,84 mol | 2,84 mols | 0,16 mol |
| d) | 0,84 mol | 2,92 mols | 0,08 mol |
| e) | 0,96 mol | 2,88 mols | 0,08 mol |

- 26 (Unifor-CE) São colocados 8,0 mols de amônia num recipiente fechado de 5,0 litros de capacidade. Acima de 450 °C, estabelece-se, após algum tempo, o equilíbrio:



Sabendo que a variação do número de mols dos participantes está registrada no gráfico ao lado, podemos afirmar que, nessas condições, a constante de equilíbrio, K_c , é igual a:

- a) 27,00
b) 5,40
c) 1,08
d) 2,16



Cálculo das quantidades em equilíbrio a partir do valor de K_c

Atenção: Em muitos problemas desse tipo, a resolução nos leva a equações matemáticas do 2º grau. Lembramos então a equação genérica do 2º grau:

$$ax^2 + bx + c = 0$$

Para a resolução de equações desse tipo, temos a seguinte fórmula geral:

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

Pelo desconhecimento dessa fórmula, muitos são levados a considerar difíceis certas questões de Química, quando a dificuldade está, na verdade, nas operações matemáticas.

Exercício resolvido

- 27 Na esterificação de 1 mol de ácido acético com 1 mol de álcool etílico, a 25 °C, o equilíbrio é atingido com $K_c = 4$. Quais são as quantidades em mols das substâncias presentes no equilíbrio?

Resolução

Neste exercício é dado o valor de K_c , pedindo-se agora os valores da terceira linha da tabela que explicamos no exercício 21. Portanto a tabela deve ser preenchida de acordo com as explicações anteriores, usando-se, porém, **valores incógnitos**. (Os valores dentro do retângulo azul indicam os dados do problema; e as setas indicam a marcha da resolução.)

	$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O}$			
Quantidade inicial de mols	1 mol	1 mol	Zero	Zero
Quantidade de mols que reagem e são produzidos	x	x	x	x
Quantidade de mols no equilíbrio	1 - x	1 - x	x	x
Concentrações em mol/L no equilíbrio	$\frac{1-x}{V}$	$\frac{1-x}{V}$	$\frac{x}{V}$	$\frac{x}{V}$

Escrevendo a expressão de K_c , temos:

$$K_c = \frac{[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]}$$

Substituindo os valores da quarta linha da tabela, observando que V é cancelado e lembrando que o enunciado forneceu $K_c = 4$, temos:

$$K_c = \frac{x \cdot x}{(1-x)(1-x)} = 4 \Rightarrow \frac{x^2}{(1-x)^2} = 4 \Rightarrow 3x^2 - 8x + 4 = 0$$

Essa é uma equação do segundo grau em x . Resolvendo-a, chegaremos a duas raízes:

$$x' = 2 \text{ mols} \quad \text{e} \quad x'' = 0,666 \text{ mol}$$

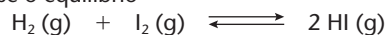
O primeiro resultado é absurdo, pois, de início, tínhamos apenas 1 mol de CH_3COOH e 1 mol de $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, decorrendo logicamente a impossibilidade de reagirem 2 mols de CH_3COOH e 2 mols de $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Conseqüentemente, só poderemos aceitar a segunda raiz: $x = 0,666 \text{ mol}$; com esse valor, a terceira linha da tabela fica:

Quantidade de mols no equilíbrio	$1 - 0,666 = 0,334 \text{ mol}$ de CH_3COOH	$1 - 0,666 = 0,334 \text{ mol}$ de $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	0,666 mol de $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$	0,666 mol de H_2O
----------------------------------	---	--	---	-----------------------------------

Esses valores respondem às perguntas do problema.



- 28 (Fuvest-SP) Um recipiente fechado de 1 litro contendo inicialmente, à temperatura ambiente, 1 mol de I_2 e 1 mol de H_2 é aquecido a $300\text{ }^\circ\text{C}$. Com isso estabelece-se o equilíbrio



cuja constante é igual a $1,0 \cdot 10^2$. Qual a concentração, em mol/L, de cada uma das espécies $H_2(g)$, $I_2(g)$ e $HI(g)$, nessas condições?

- a) 0, 0, 2 b) 1, 1, 10 c) $\frac{1}{6}, \frac{1}{6}, \frac{5}{3}$ d) $\frac{1}{6}, \frac{1}{6}, \frac{5}{6}$ e) $\frac{1}{11}, \frac{1}{11}, \frac{10}{11}$

- 29 (IME-RJ) A reação dada pela equação abaixo:



tem constante de equilíbrio (K_c) igual a 4,00 à temperatura de $100\text{ }^\circ\text{C}$. Calcule as concentrações de equilíbrio em mols por litro de cada componente, partindo da condição inicial de 120,0 g de ácido acético e de 92,0 g de etanol (massas atômicas: H = 1 u; C = 12 u; O = 16 u).

- 30 (Vunesp) Considere o equilíbrio a $25\text{ }^\circ\text{C}$:



Conhecendo-se as concentrações iniciais: $[PCl_5]_i = 0,100\text{ mol/L}$; $[Cl_2]_i = 0,020\text{ mol/L}$; $[PCl_3]_i = 0$ e a constante de equilíbrio ($K_c = 0,030\text{ mol/L}$) para a decomposição do PCl_5 à mesma temperatura, a concentração de PCl_5 no equilíbrio é igual a:

- a) 0,035 b) 0,050 c) 0,065 d) 0,120 e) 0,230

Cálculos envolvendo o grau de equilíbrio

Exercício resolvido

- 31 Aqueceram-se 2 mols de PCl_5 em um recipiente fechado, com capacidade de 2 L. Atingindo o equilíbrio, o PCl_5 estava 40% dissociado em PCl_3 e Cl_2 . Calcule a constante de equilíbrio.

Resolução

Neste problema, pela primeira vez, aparece o **grau de equilíbrio** ($\alpha_{\%} = 40\%$, ou seja, $\alpha = 0,4$). Para entender **como** α será encaixado na tabela, vamos recordar a definição de α (dada na página 185):

$$\alpha = \frac{\text{Quantidade de mols que reagiu}}{\text{Quantidade inicial de mols}}$$

Assim sendo, concluímos que:

$$\text{Quantidade de mols que reagiu} = (\text{Quantidade inicial de mols}) \cdot \alpha$$

Neste problema:

$$\text{Quantidade de mols de } PCl_5 \text{ que reagiu} = 2 \cdot 0,4 = 0,8 \text{ mol de } PCl_5$$

Esse valor será, então, levado para a segunda linha da tabela.

	PCl_5	\rightleftharpoons	PCl_3	+	Cl_2
Quantidade inicial de mols	2 mols		Zero		Zero
Quantidade de mols que reagem e são produzidos	0,8 mol		0,8 mol		0,8 mol
Quantidade de mols no equilíbrio	$2 - 0,8 = 1,2\text{ mol}$		0,8 mol		0,8 mol
Concentrações em mol/L no equilíbrio (neste problema o volume é igual a 2 L)	$\frac{1,2}{2} = 0,6\text{ mol/L}$		$\frac{0,8}{2} = 0,4\text{ mol/L}$		$\frac{0,8}{2} = 0,4\text{ mol/L}$

Portanto:

$$K_c = \frac{[PCl_3][Cl_2]}{[PCl_5]} = \frac{0,4 \cdot 0,4}{0,6} \Rightarrow K_c = 0,26$$

Conclusão

Na tabela, na **coluna dos reagentes**, basta multiplicar a primeira linha por α e teremos o valor da segunda linha, de acordo com a própria definição de α .

- 32 Um mol de HI gasoso, a determinada temperatura, está 20% dissociado em hidrogênio e iodo. Qual é o valor da constante de equilíbrio dessa reação?
- 33 (UFPI) Um método proposto para coletar energia solar consiste na utilização dessa energia para aquecer a $800\text{ }^\circ\text{C}$ trióxido de enxofre — SO_3 — ocasionando a reação:



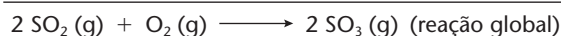
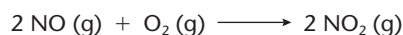
Os compostos $SO_2(g)$ e $O_2(g)$, assim produzidos, são introduzidos em um trocador de calor de volume correspondente a 1,0 L e se recombinam produzindo SO_3 e liberando calor. Se 5,0 mols de SO_3 sofrem 60% de dissociação nessa temperatura, identifique o valor correto de K_c .

- a) 1,1 b) 1,5 c) 3,4 d) 6,7 e) 9,0

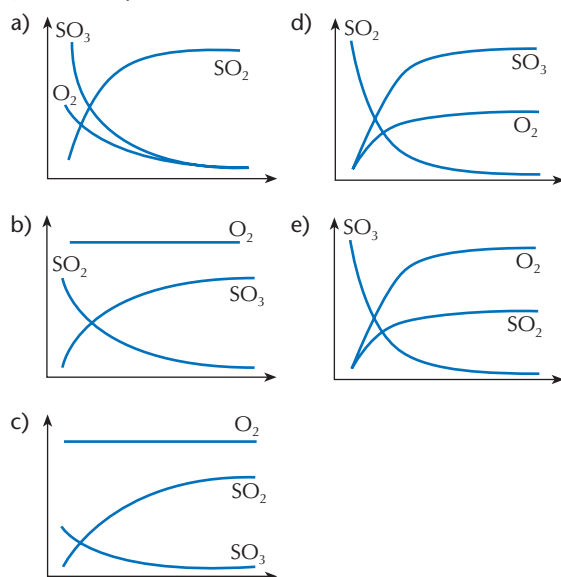
EXERCÍCIOS COMPLEMENTARES

Registre as respostas em seu caderno

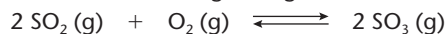
- 34 (UFPE) A produção de trióxido de enxofre durante a combustão de carvão em usinas termelétricas (sistema aberto ao ar) causa problemas ambientais relacionados com a chuva ácida. Essa reação para a produção de trióxido de enxofre, na presença de óxido de nitrogênio, é descrita pelo mecanismo a seguir:



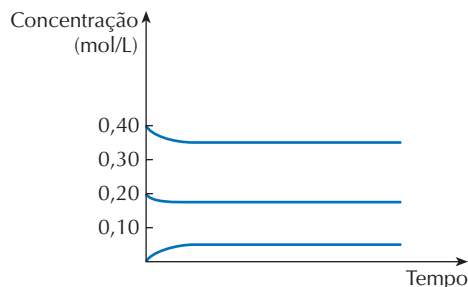
Qual dos gráficos abaixo melhor representa a concentração molar (eixo das ordenadas) das principais espécies envolvidas na produção de trióxido de enxofre em função do tempo (eixo das abscissas)?



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



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



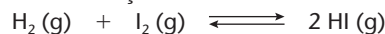
Em uma nova experiência, 0,40 mol de trióxido de enxofre, contido em um recipiente de 1 L, foi aquecido à mesma temperatura da experiência anterior e na presença do mesmo catalisador. Acompanhando-se a reação ao

longo do tempo, deve-se ter, ao atingir o equilíbrio, uma concentração de SO_3 de aproximadamente:

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

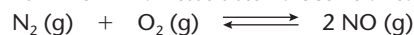
- 36 (UFPR) Considere os sistemas químicos descritos a seguir.

I. Uma mistura de hidrogênio, iodo e iodeto de hidrogênio é introduzida num recipiente aquecido a 783 K. Cada um dos componentes da mistura se encontra no estado gasoso e na concentração de $2,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Nesse sistema ocorre a reação:



cujas constante de equilíbrio é igual a 46.

II. Uma mistura de $\text{N}_2 (\text{g})$, $\text{O}_2 (\text{g})$ e $\text{NO} (\text{g})$ é introduzida num recipiente aquecido a 800 K. A concentração de cada um dos seus componentes é igual a $2,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Nesse sistema ocorre a reação:

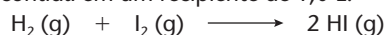


cujas constante de equilíbrio é igual a $3,40 \cdot 10^{-21}$.

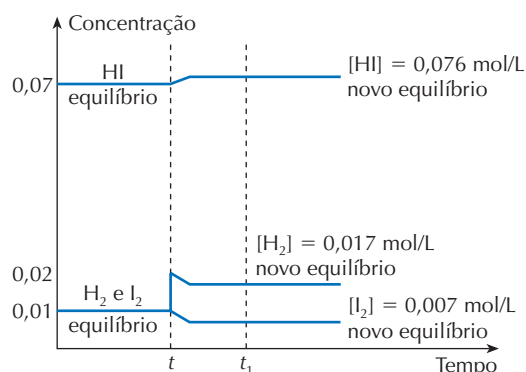
Sobre os sistemas I e II, o que é correto afirmar?

- a) As constantes de equilíbrio indicam que a velocidade da reação no sistema I é maior que a velocidade da reação no sistema II.
b) Quando o sistema I atinge o estado de equilíbrio, predomina a espécie HI.
c) Quando o sistema II atinge o estado de equilíbrio, predomina a espécie NO.
d) No sistema I, ocorre o consumo de gás hidrogênio até que o estado de equilíbrio seja atingido.
e) No sistema II, a concentração do gás nitrogênio aumenta até que o estado de equilíbrio seja atingido.
f) No sistema II, após o equilíbrio ser atingido, a concentração de oxigênio é igual à concentração de nitrogênio.

- 37 (Fatec-SP) Considere a mistura gasosa em equilíbrio, a 450°C , contida em um recipiente de 1,0 L.



No instante t , o sistema sofreu uma perturbação que conduziu a um novo estado de equilíbrio:

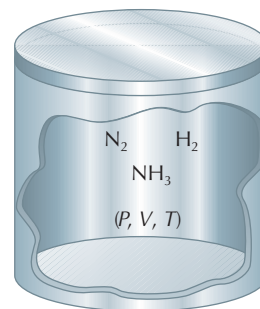


Analisando o gráfico e sabendo que a temperatura e a pressão durante o experimento foram mantidas constantes, podemos afirmar que:

- a) os valores da constante K_c nos instantes t e t_1 são iguais.
b) a concentração de I_2 no equilíbrio inicial é 0,02 mol/L.
c) no instante t_1 , a concentração de HI é duplicada.
d) no instante t_1 , constata-se a presença de 0,07 mol/L de H_2 .
e) no instante t , a concentração de H_2 foi reduzida à metade.

1.6. Constante de equilíbrio em termos de pressões parciais

Quando todas as substâncias participantes do equilíbrio químico são gases, podemos, sem dúvida, continuar usando a expressão de K_c já estudada. Nesses casos, porém, é mais comum usarmos as **pressões parciais** em lugar das **concentrações em mol/L**. Vamos mostrar como isso é possível. Imagine-mos, por exemplo, o equilíbrio: $\text{N}_2(\text{g}) + 3 \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NH}_3(\text{g})$, com esses gases encerrados em um recipiente fechado, de volume V , mantido à temperatura constante T (em kelvins). Podemos definir a pressão parcial de $\text{N}_2(\text{g})$ como a “pressão que o $\text{N}_2(\text{g})$ exerceria se estivesse **sozinho** no volume V e temperatura T ”. Essa definição nos permite escrever:



$$p_{\text{N}_2}V = n_{\text{N}_2}RT \Rightarrow p_{\text{N}_2} = \frac{n_{\text{N}_2}}{V}RT \Rightarrow p_{\text{N}_2} = [\text{N}_2]RT \Rightarrow [\text{N}_2] = \frac{p_{\text{N}_2}}{RT}$$

Pelo mesmo raciocínio, teremos:

$$[\text{H}_2] = \frac{p_{\text{H}_2}}{RT} \quad \text{e} \quad [\text{NH}_3] = \frac{p_{\text{NH}_3}}{RT}$$

Escrevendo a expressão de K_c para a reação considerada e substituindo os valores que acabamos de calcular, temos:

$$K_c = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2][\text{H}_2]^3} \Rightarrow K_c = \frac{\left(\frac{p_{\text{NH}_3}}{RT}\right)^2}{\left(\frac{p_{\text{N}_2}}{RT}\right)\left(\frac{p_{\text{H}_2}}{RT}\right)^3} \Rightarrow K_c = \frac{p_{\text{NH}_3}^2}{p_{\text{N}_2} \cdot p_{\text{H}_2}^3} \cdot \left(\frac{1}{RT}\right)^{-2}$$

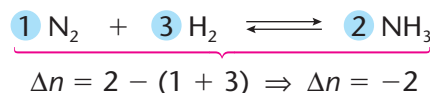
Na última fórmula, a fração $\frac{p_{\text{NH}_3}^2}{p_{\text{N}_2} \cdot p_{\text{H}_2}^3}$ é totalmente semelhante à expressão de K_c , apenas trocando-se as concentrações em mol/L pelas pressões parciais dos gases correspondentes. Devido a essa semelhança, essa fração é representada por K_p e denominada **constante de equilíbrio em termos de pressões parciais**. Então:

$$K_p = \frac{p_{\text{NH}_3}^2}{p_{\text{N}_2} \cdot p_{\text{H}_2}^3}$$

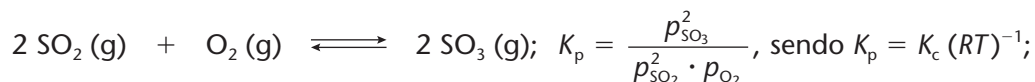
Voltando à expressão deduzida acima, temos:

$$K_c = K_p \left(\frac{1}{RT}\right)^{-2} \quad \text{ou} \quad K_p = K_c (RT)^{-2}$$

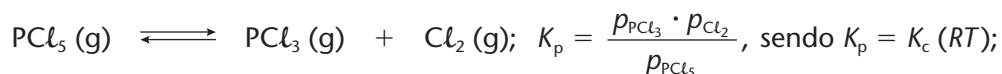
Uma vez que K_c e RT são constantes a uma dada temperatura, conclui-se que o mesmo acontece com K_p . A expressão de K_p representa, portanto, a lei da ação das massas (ou lei de Guldberg-Waage) em termos de pressões parciais. O expoente -2 , que aparece no termo RT , representa a **diferença entre os coeficientes dos produtos e dos reagentes** da equação considerada; no caso, representando esse expoente por Δn , obtemos:



Outros exemplos:



dessa equação, temos: $\Delta n = 2 - (2 + 1) = -1$



dessa equação, temos: $\Delta n = 1 + 1 - 1 = +1$



dessa equação, temos: $\Delta n = 1 + 1 - (1 + 1) = 0$

Generalizando, podemos dizer que, para a equação genérica abaixo, teremos:



$$K_p = \frac{p_X^x \cdot p_Y^y}{p_A^a \cdot p_B^b} \quad \text{sendo que:} \quad K_p = K_c(RT)^{(x+y) - (a+b)}$$

ou ainda: $K_p = K_c(RT)^{\Delta n}$ em que: $\Delta n = (x + y) - (a + b)$

O CONTROLE DAS REAÇÕES QUÍMICAS

Da mesma maneira que dispomos do volante, do acelerador e do freio para comandar o movimento de um automóvel, a Química também dispõe de controles sobre as reações, os quais decorrem dos estudos feitos nestes últimos capítulos. Pode-se dizer, portanto, que:

- pela Termoquímica, sabe-se **em que sentido** a reação caminha;
- pela Cinética, sabe-se **com que velocidade** a reação caminha;
- pelo Equilíbrio, sabe-se **até que ponto** a reação caminha.

Pela Termoquímica sabe-se quando uma reação é ou não espontânea; evidentemente, se ela não é espontânea em um sentido, o será no sentido inverso. Na cinética química (capítulo 4), por sua vez, temos a velocidade da reação, a cada instante. E, por fim, a constante de equilíbrio (K_c e K_p) (assunto deste capítulo) nos indica o ponto de equilíbrio (ponto de “parada”) da reação química.

Esses três capítulos constituem, sem dúvida, o corpo central da Físico-Química e resultam de um grande esforço, empreendido por muitos cientistas, a partir do século XIX. Aqui percebemos, mais uma vez, a evolução histórica da Química — depois de muito trabalho experimental, chega-se a leis e fórmulas matemáticas que permitem compreender melhor o andamento e até prever as conseqüências de muitos fenômenos químicos.

É assim em todos os campos da ciência. Por exemplo, por meio de cálculos matemáticos, a Astronomia conseguiu prever o último eclipse solar do século XX, ocorrido no dia 11 de agosto de 1999. E conseguiu acertar não só o dia e a hora, mas também a faixa do globo terrestre onde o fenômeno seria visível. Desse modo foi possível prever, com muita antecedência, um fenômeno da natureza que pegava desprevenidos muitos povos antigos e os aterrorizava.



Seqüência de quatro imagens do eclipse solar de 11 de agosto de 1999, visto de Neunkirchen, Áustria.

REVISÃO

Responda em seu caderno

- Escreva a expressão matemática de K_p para a equação genérica $a A + b B \rightleftharpoons x X + y Y$.
- Determine a relação entre K_p e K_c para a equação genérica $a A(\text{g}) + b B(\text{g}) \rightleftharpoons x X(\text{g}) + y Y(\text{g})$.



EXERCÍCIOS

Registre as respostas em seu caderno

38 Escreva a expressão de K_p para os equilíbrios abaixo, mostrando também a relação entre K_p e K_c :

- a) $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NO}_2(\text{g})$
 b) $2 \text{CO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{CO}_2(\text{g})$
 c) $\text{H}_2(\text{g}) + \text{Br}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{HBr}(\text{g})$

39 (UCB-DF) O gás SO_3 pode ser decomposto em dióxido de enxofre e oxigênio a altas temperaturas, de acordo com a equação:



As pressões parciais dos componentes gasosos observados no equilíbrio são: $p_{\text{O}_2} = 12 \text{ atm}$; $p_{\text{SO}_2} = 4 \text{ atm}$ e $p_{\text{SO}_3} = 8 \text{ atm}$. Determine K_p (constante de equilíbrio em função das pressões parciais).

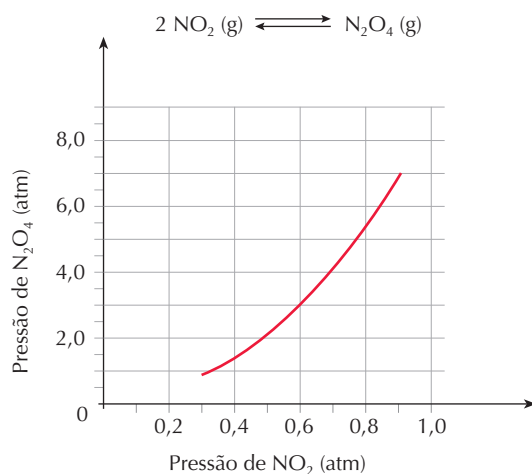
40 (Vunesp) O hidrogênio pode ser obtido do metano, de acordo com a equação química em equilíbrio:



A constante de equilíbrio (K_p) dessa reação é igual a 0,20 a 900 K. Numa mistura dos gases em equilíbrio a 900 K, as pressões parciais de $\text{CH}_4(\text{g})$ e de $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ são ambas iguais a 0,40 atm e a pressão parcial de $\text{H}_2(\text{g})$ é de 0,30 atm.

- a) Escreva a expressão da constante de equilíbrio.
 b) Calcule a pressão parcial de $\text{CO}(\text{g})$ no equilíbrio.

41 (Fuvest-SP) No gráfico abaixo, estão os valores das pressões parciais de NO_2 e de N_2O_4 , para diferentes misturas desses dois gases, quando, a determinada temperatura, é atingido o equilíbrio.

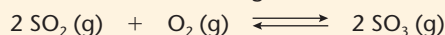


Com os dados desse gráfico, pode-se calcular o valor da constante (K_p) do equilíbrio atingido, naquela temperatura. Seu valor numérico é próximo de:

- a) 1
 b) 2
 c) 4
 d) 8
 e) 12

Exercício resolvido

42 (UCS-RS) Em um recipiente fechado sob pressão de 6 atm, é mantido o sistema gasoso:



constituído por 0,40 mol de dióxido de enxofre, 1,60 mol de oxigênio e 2,00 mols de trióxido de enxofre. O valor da constante de equilíbrio do sistema, em termos de pressões parciais, é aproximadamente:

- a) 8,4
 b) 9,4
 c) 10,4
 d) 11,4
 e) 12,4

Resolução

Questões envolvendo K_p requerem, frequentemente, conhecimentos sobre misturas gasosas. Nesses casos, devemos lembrar que "a relação entre a pressão parcial de um gás e a pressão total da mistura gasosa é igual à relação entre as quantidades em mols desse gás e da mistura toda", ou seja:

$$\frac{p_i}{P} = \frac{n_i}{\sum n}$$

Nesta questão, temos: 0,40 mol de SO_2 + 1,60 mol de O_2 + 2,00 mols de SO_3 , totalizando 4,00 mols na mistura. Podemos então calcular:

• para SO_2 : $\frac{p_{\text{SO}_2}}{6} = \frac{0,40}{4,00} \Rightarrow p_{\text{SO}_2} = 0,6 \text{ atm}$

• para O_2 : $\frac{p_{\text{O}_2}}{6} = \frac{1,60}{4,00} \Rightarrow p_{\text{O}_2} = 2,4 \text{ atm}$

• para SO_3 : $\frac{p_{\text{SO}_3}}{6} = \frac{2,00}{4,00} \Rightarrow p_{\text{SO}_3} = 3,00 \text{ atm}$

Assim, temos:

$$K_p = \frac{p_{\text{SO}_3}^2}{p_{\text{SO}_2}^2 \cdot p_{\text{O}_2}}$$

$$K_p = \frac{(3,00)^2}{(0,6)^2 \cdot 2,4} \Rightarrow K_p = 10,4 \text{ atm}^{-1}$$

Alternativa c.

Exercício resolvido

43 Em um recipiente fechado mantido a temperatura constante foram introduzidos monóxido de carbono e vapor de água em quantidades tais que suas pressões parciais eram iguais e valiam 0,856 atm cada uma. Após certo tempo, estabeleceu-se o equilíbrio $\text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$. Medindo-se então a pressão parcial de CO , obtve-se 0,580 atm. Qual o valor da constante de equilíbrio K_p ?

Resolução

Esta questão é semelhante à de número 21, diferenciando-se apenas pelo preenchimento da tabela usual em pressões parciais, em lugar das concentrações em mol/L.

Isso é possível, pois a própria fórmula $PV = nRT$ mostra que as pressões dos gases são proporcionais às respectivas quantidades de mols.

	CO	+ H ₂ O	→	CO ₂	+ H ₂
Pressões iniciais dos gases	0,856 atm	0,856 atm		Zero	Zero
Pressões que reagem e que são produzidas	0,276 atm	0,276 atm		0,276 atm	0,276 atm
Pressões dos gases no equilíbrio	0,580 atm	0,580 atm		0,276 atm	0,276 atm

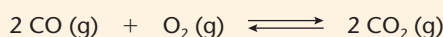
Escrevendo a expressão de K_p :

$$K_p = \frac{p_{\text{CO}_2} \cdot p_{\text{H}_2}}{p_{\text{CO}} \cdot p_{\text{H}_2\text{O}}} \Rightarrow K_p = \frac{0,276 \cdot 0,276}{0,580 \cdot 0,580} \Rightarrow K_p = 0,226$$

- 44 (Faap-SP) Em um recipiente indeformável de 10 L são colocados 46 g de N₂O₄ (g). O sistema é aquecido até 27 °C, ocorrendo a reação representada pela equação N₂O₄ (g) \rightleftharpoons 2 NO₂ (g). Sabendo que, a essa temperatura, o grau de dissociação do N₂O₄ (g) é igual a 20%, calcule a pressão parcial de N₂O₄ (g) no sistema (massas atômicas: N = 14; O = 16).
Sugestão: Com os dados iniciais, calcule a pressão inicial do N₂O₄ (g), usando a equação $PV = nRT$.

Exercício resolvido

- 45 No equilíbrio



K_c vale $2,24 \cdot 10^{22}$, a 727 °C. Qual o valor de K_p , na mesma temperatura? ($R = 0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{L}}{\text{K} \cdot \text{mol}}$)

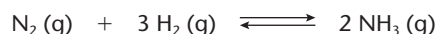
Resolução

Aplica-se a fórmula: $K_p = K_c(RT)^{\Delta n}$

Temos: $\Delta n = 2 - (2 + 1) = -1$

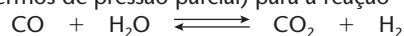
Portanto: $K_p = 2,24 \cdot 10^{22} (0,082 \cdot 1.000)^{-1} \Rightarrow K_p = 2,73 \cdot 10^{20}$

- 46 (PUC-SP) No equilíbrio químico



verifica-se que $K_c = 2,4 \cdot 10^{-3} (\text{mol/L})^{-2}$ a 727 °C. Qual o valor de K_p , nas mesmas condições físicas?

- 47 Calcule K_p (constante de equilíbrio em termos de pressão parcial) para a reação



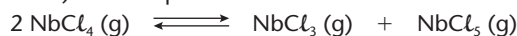
em fase gasosa, sabendo que em um recipiente de 20 L de capacidade, mantido a 1.727 °C, estão em equilíbrio 0,855 mol de CO, 0,855 mol de H₂O, 1,145 mol de CO₂ e 0,145 mol de H₂.

Observação: $K_p = K_c$, pois $\Delta n = 0$.

EXERCÍCIOS COMPLEMENTARES

Registre as respostas em seu caderno

- 48 (UEL-PR) Para o equilíbrio



obteve-se, a $1,0 \cdot 10^3$ kelvins, as pressões parciais:

$$\text{NbCl}_4 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ atm}$$

$$\text{NbCl}_3 = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ atm}$$

$$\text{NbCl}_5 = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ atm}$$

Com esses dados, calcula-se o valor da constante (K_p) do equilíbrio acima. Seu valor numérico é:

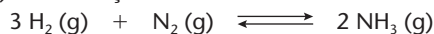
- a) $1,0 \cdot 10^{-3}$
 b) $10 \cdot 10^{-5}$
 c) $5,0 \cdot 10^{-3}$
 d) $5,0 \cdot 10^{-5}$
 e) $5,0 \cdot 10^{-7}$

- 49 (Unirio-RJ) Os óxidos de nitrogênio desempenham um papel-chave na formação de "smog fotoquímico". A queima de combustíveis a alta temperatura é a principal fonte de óxidos de nitrogênio. Quantidades detectáveis de óxido nítrico são produzidas pela reação em equilíbrio: $\text{N}_2 \text{(g)} + \text{O}_2 \text{(g)} \rightleftharpoons 2 \text{NO (g)}$; $\Delta H = +180,8 \text{ kJ}$. Supondo o sistema em equilíbrio e que numa determinada temperatura as pressões parciais dos gases em equilíbrio são iguais a: $P_{\text{NO}} = 0,1 \text{ atm}$; $P_{\text{N}_2} = 0,2 \text{ atm}$; $P_{\text{O}_2} = 0,01 \text{ atm}$, escolha o valor correto da constante de equilíbrio (K_p).

- a) 0,2 c) 5 e) 50
 b) 4 d) 40



50 (UFPE) Para a reação

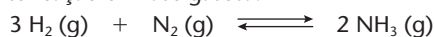


as pressões parciais de H_2 e N_2 no equilíbrio são, respectivamente, 0,400 e 0,800 atm. A pressão total do sistema é 2,80 atm. Qual é o valor de K_p quando as concentrações são dadas em atmosferas?

- a) 1,00 c) 5,00 e) 153,0
b) 3,13 d) 50,0

Sugestão: Lembre-se de que a soma das pressões parciais é igual à pressão total do sistema.

51 (UFF-RJ) Sabe-se que a amônia é produzida por meio da seguinte reação em fase gasosa:



Considere, para essa reação, $K_p = 6,5 \times 10^{-3} \text{ atm}^{-2}$ a 450°C e $\Delta H^0 = -91,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

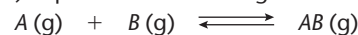
- a) Determine a quantidade de calor liberada ao se produzirem 907,0 kg de amônia segundo tal reação.
b) Calcule o valor da pressão parcial do $\text{N}_2(\text{g})$ quando as pressões parciais do $\text{NH}_3(\text{g})$ e $\text{H}_2(\text{g})$ forem, respectivamente, 60,0 atm e 150,0 atm.

52 (PUC-SP) A reação entre o gás nitrogênio (N_2) e o gás hidrogênio (H_2) produz o gás amônia (NH_3). Em um recipiente fechado de 10 L, a 800 K, foram colocados 5 mol de N_2 e 20 mol de H_2 .

Considerando que o rendimento dessa reação nessas condições é de 40% e que não houve variação de temperatura, a relação entre a pressão final e a inicial do sistema é:

- a) $p_f = 0,84 p_i$ c) $p_f = 1,19 p_i$ e) $p_f = 0,6 p_i$
b) $p_f = p_i$ d) $p_f = 0,4 p_i$

53 (Unicap-PE) Suponha a síntese a seguir:



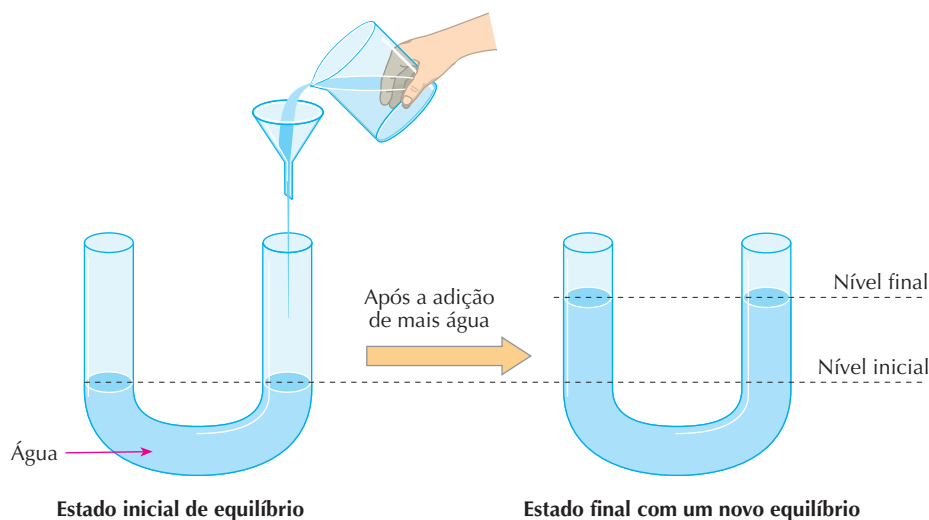
Se as pressões iniciais de $A(\text{g})$ e $B(\text{g})$ forem, respectivamente, 3 atm e 2 atm, a pressão total, no equilíbrio, será 4,2 atm. Nas condições indicadas, identifique as alternativas corretas.

- a) A reação não pode atingir o equilíbrio.
b) A pressão de $A(\text{g})$, no equilíbrio, será 2,2 atm.
c) A pressão de $AB(\text{g})$, no equilíbrio, será 2,2 atm.
d) O grau de dissociação será 40%, em relação a B .
e) A pressão de $B(\text{g})$, no equilíbrio, será 0,8 atm.

2 DESLOCAMENTO DO EQUILÍBRIO

2.1. Introdução

Equilíbrios, desequilíbrios e reequilíbrios ocorrem frequentemente em fenômenos físicos, químicos e biológicos. Um exemplo dessas variações de equilíbrio pode ser dado por um sistema de vasos comunicantes contendo água:



No estado inicial, a água está em equilíbrio (parada), apresentando-se em um certo nível; adicionando-se uma nova porção de água, o equilíbrio inicial é **perturbado**; após esse desequilíbrio momentâneo, a água se **desloca** e atinge um **novo estado de equilíbrio**, em um nível final mais alto que o inicial.

Nas reações químicas acontecem fatos semelhantes. Vimos, no item anterior, que toda reação reversível tende para um estado de equilíbrio. Atingido o equilíbrio, as velocidades das reações direta e inversa permanecem iguais; em conseqüência, a reação química fica como se tivesse parado e as quantidades de reagentes e produtos não mais se alteram. Em outras palavras, a partir do instante de equilíbrio, o **rendimento** da reação permanece **fixo**.

É muito importante aprendermos como seria possível perturbar um equilíbrio, aumentando a velocidade de uma de suas reações. Assim, por exemplo, se conseguirmos **aumentar a velocidade da reação direta** iremos, sem dúvida, **aumentar o rendimento da reação**, o que é muito importante, do

ponto de vista econômico, principalmente para as reações industriais. Esse “truque” é denominado **deslocamento do equilíbrio**. Sendo assim, podemos dizer que:

Deslocamento do equilíbrio é toda e qualquer alteração da velocidade da reação direta ou da reação inversa, provocando modificações nas concentrações das substâncias e levando o sistema a um novo estado de equilíbrio.

Quando a velocidade da reação direta aumenta ($A + B \rightleftharpoons C + D$), dizemos que **o equilíbrio está se deslocando para a direita**; pelo contrário, quando aumenta a velocidade da reação inversa ($A + B \leftarrow C + D$), dizemos que **o equilíbrio está se deslocando para a esquerda**. Os dois acontecimentos são porém passageiros, pois o sistema sempre caminhará para um novo equilíbrio.

Os fatores externos que podem deslocar um equilíbrio químico são:

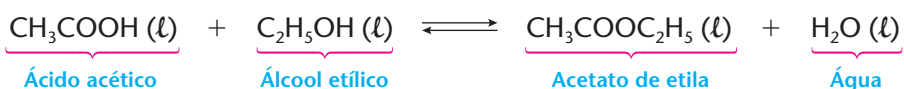
- alteração das concentrações de um ou mais participantes do equilíbrio;
- alteração da pressão total sobre o sistema;
- alteração da temperatura do sistema.

Vamos estudar, a seguir, a ação de cada um desses fatores, antecipando que o deslocamento do equilíbrio acaba sempre obedecendo a uma idéia geral e bastante simples — **o princípio de Le Chatelier** —, cujo enunciado é:

Quando um fator externo age sobre um sistema em equilíbrio, este se desloca, procurando minimizar a ação do fator aplicado.

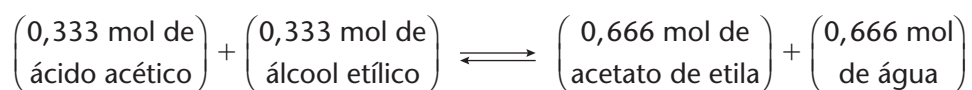
2.2. Influência das concentrações dos participantes do equilíbrio

Vamos considerar, por exemplo, a seguinte reação reversível:



Agora acompanhe, passo a passo, as explicações seguintes com a seqüência de figuras ao lado.

Comprova-se experimentalmente que, misturando-se 1 mol de ácido acético e 1 mol de álcool etílico (quantidades iniciais) e mantendo-se a mistura em ebulição por várias horas, a reação chega a um estado de equilíbrio no qual estarão presentes as seguintes quantidades (quantidades finais):

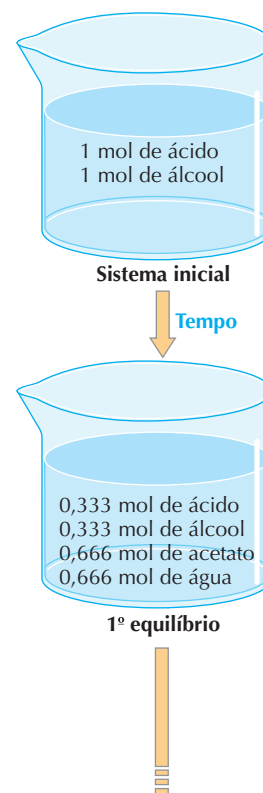
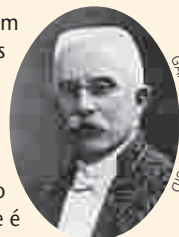


Nesse caso, podemos dizer que o rendimento da reação foi de 0,666 mol (ou 66,6%) de acetato de etila. A partir desse instante, as concentrações dos participantes permanecerão constantes (se a temperatura não mudar). Vamos então calcular o valor da constante K_c desse equilíbrio:

$$K_c = \frac{[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]} \Rightarrow K_c = \frac{0,666 \cdot 0,666}{0,333 \cdot 0,333} \Rightarrow K_c = 4$$

Henry Louis Le Chatelier

Engenheiro metalúrgico e químico, nasceu na França, em 1850, e faleceu em 1936. Foi professor na Escola de MInas de Paris (1877) e na Universidade de Paris (1908). Grande autoridade em metalurgia, metalografia, cimentos, vidros, combustíveis e explosivos, publicou vários livros sobre esses assuntos. Em 1895, projetou o maçarico acetilênico. Sempre procurou mostrar a necessidade da união entre a Química pura e a aplicada, na resolução de problemas industriais. Estudando o andamento das reações, percebeu que era possível prever o sentido de deslocamento dos equilíbrios químicos, criando então a afirmativa que hoje é conhecida como **lei** ou **princípio de Le Chatelier** (1888).



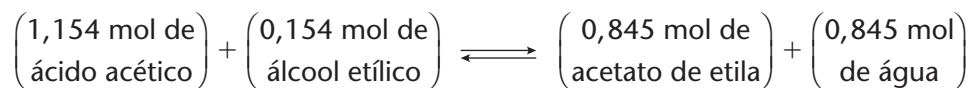


Vamos supor agora que se adicione 1 mol de ácido acético a esse sistema em equilíbrio. Instantaneamente, o sistema ficará com 1,333 mol de ácido acético (1 mol + 0,333 mol). O equilíbrio é então perturbado; mas, uma vez que a temperatura não mudou, **o valor da constante de equilíbrio permanece inalterado** ($K_c = 4$). No entanto, se calcularmos o **quociente da reação** (Q_r) no instante da adição, teremos:

$$Q_r = \frac{0,666 \cdot 0,666}{1,333 \cdot 0,333} = 0,999 < K_c = 4$$

O que irá acontecer então? O sistema procura encontrar um novo estado de equilíbrio. Momentaneamente, a reação direta se **acelera** em relação à reação inversa. Desse modo, formam-se novas quantidades dos produtos da reação (acetato de etila e água), ao mesmo tempo que se consome parte dos reagentes (ácido acético e álcool etílico). Na fórmula de Q_r , esse fato seria expresso da seguinte maneira: o numerador vai aumentando e o denominador vai diminuindo — até o valor de Q_r atingir novamente o valor da constante de equilíbrio ($K_c = 4$).

Ao fim de certo tempo, o sistema alcançará um **novo** estado de equilíbrio, no qual teremos:

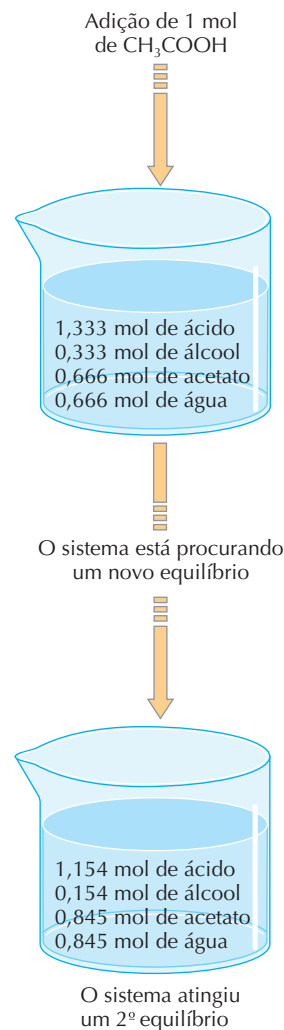
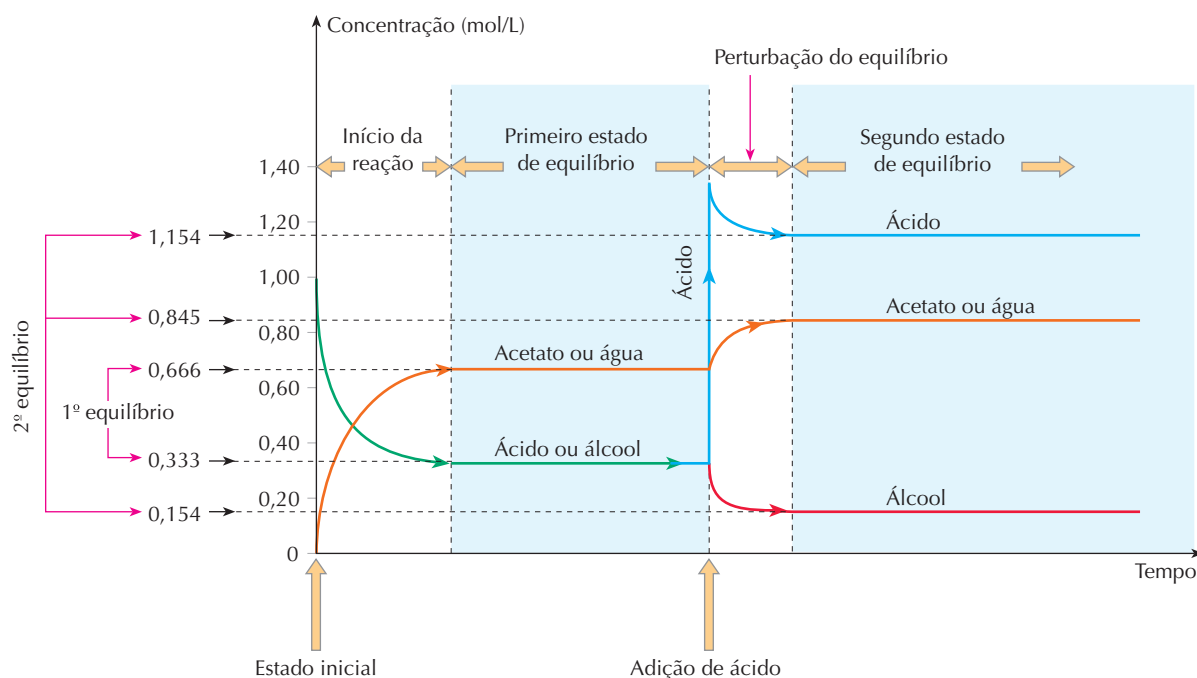


Recalculando o valor de K_c , teremos:

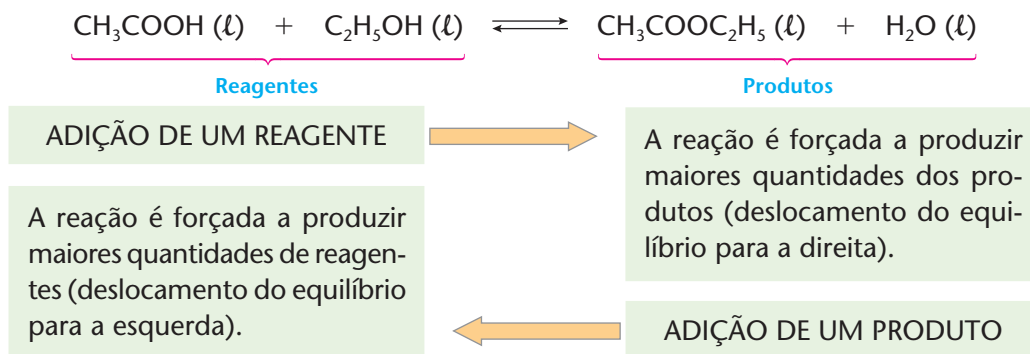
$$K_c = \frac{0,845 \cdot 0,845}{1,154 \cdot 0,154} \Rightarrow \boxed{K_c = 4}$$

Esse resultado indica que o sistema está de novo em equilíbrio. É também importante notar que o **rendimento da reação aumentou**, pois temos agora 0,845 mol (ou 84,5%) de acetato de etila e de água.

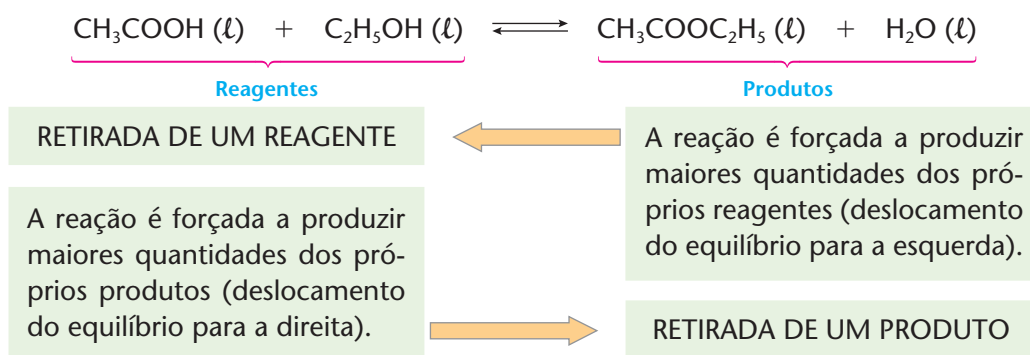
O gráfico a seguir mostra também o andamento do fenômeno ocorrido (compare os valores do gráfico com os valores do exemplo dado):



Todo o raciocínio anterior foi conduzido considerando-se a **adição** de certa quantidade de CH_3COOH (no exemplo, 1 mol) ao primeiro estado de equilíbrio. Raciocínio análogo pode ser aplicado aos casos de **adição** de $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, ou $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$, ou ainda H_2O . A conclusão geral a que chegaremos — que vale para qualquer outro equilíbrio químico — é a esquematizada abaixo:



Surge então uma nova pergunta: o que acontecerá ao equilíbrio se, em vez de **adicionarmos**, nós **retirarmos** algum dos participantes? Raciocinando, mais uma vez, como foi feito no exemplo inicial, concluímos que, **em qualquer equilíbrio**, teremos o resultado inverso do apontado acima:



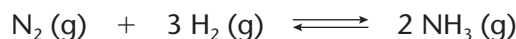
Ora, todas essas conclusões são expressas, de forma bem mais simples, pelo princípio de Le Chatelier; em outras palavras:

- **adicionando** qualquer participante, o equilíbrio se desloca no sentido de **consumi-lo** (tendendo a minimizar o efeito da adição);
- **retirando** qualquer participante, o equilíbrio se desloca no sentido de **recolocá-lo** (tendendo a minimizar o efeito da retirada).

Toda a explicação dada para o K_c sobre **adição** ou **retirada** de um participante da reação vale também para o K_p , passando-se a falar em **aumento** ou **diminuição** da pressão parcial do participante da reação.

2.3. Influência da pressão total sobre o sistema

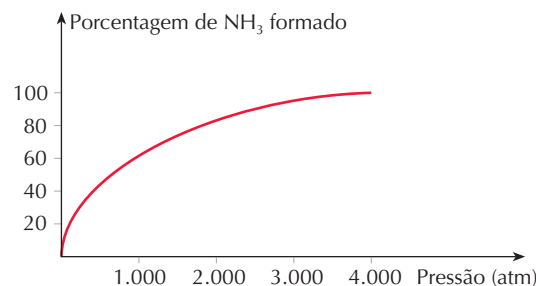
Vamos considerar, por exemplo, a síntese do amoníaco (NH_3):



O que acontece se aumentarmos a pressão total durante a síntese do amoníaco?

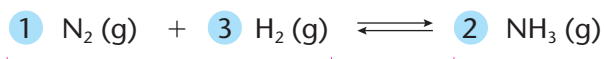
A tabela e o gráfico abaixo resumem alguns dados experimentais, obtidos à temperatura constante de $450\text{ }^\circ\text{C}$:

Pressão (atm)	Rendimento: NH_3 formado (%)
10	2,04
100	16,36
300	35,59
1.000	69,40



Como podemos ver, o aumento da pressão total sobre o sistema aumenta a produção do NH_3 . Isso significa que o equilíbrio se desloca para a direita, ou seja, para o lado em que está o NH_3 . Evidentemente, a redução da pressão total terá o efeito contrário.

Fatos idênticos acontecem com frequência em equilíbrios gasosos e podem ser generalizados da seguinte maneira:



Da equação: 4 mols \rightleftharpoons 2 mols
 Resultam: 4 volumes \longrightarrow 2 volumes
 Portanto: **Volume maior** \longrightarrow **Volume menor**

O aumento da pressão total desloca o equilíbrio para o lado do volume menor (ou seja, da **menor** quantidade total de mols). \longrightarrow

\longleftarrow A redução da pressão total desloca o equilíbrio para o lado do volume maior (ou seja, da **maior** quantidade total de mols).

Essa idéia também se encaixa no princípio de Le Chatelier, pois:

- o **aumento da pressão total** desloca o equilíbrio no **sentido de menor volume**, pois a redução no volume minimiza o efeito da pressão aplicada;
- a **redução da pressão total** desloca o equilíbrio no **sentido de maior volume**, pois o aumento de volume minimiza a redução da pressão.

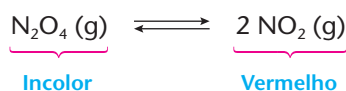
OBSERVAÇÕES

- 1ª Assim como acontece com as variações das concentrações e das pressões parciais dos participantes do equilíbrio, a variação da pressão total também não altera os valores de K_c e K_p .
- 2ª Se uma reação se processa **sem variação de volume**, a **pressão não exerce nenhuma influência sobre o equilíbrio**. Por exemplo:

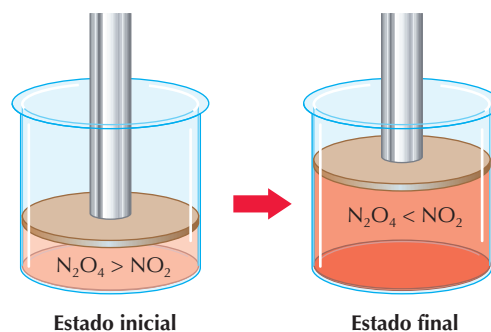
$$\text{N}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{ NO}(\text{g})$$
 Nessa reação a pressão não influi, pois 2 volumes iniciais ($\text{N}_2 + \text{O}_2$) produzem 2 volumes finais (2 NO).
- 3ª Existindo um equilíbrio gasoso, num recipiente fechado, se for introduzido um novo gás, que **não reaja com nenhum dos participantes do equilíbrio**, ele irá aumentar a pressão total no interior do recipiente, mas **não irá afetar o equilíbrio de nenhuma maneira**.

O DESLOCAMENTO QUE SE VÊ

Consideremos o equilíbrio abaixo, ocorrendo num cilindro provido de um êmbolo móvel.



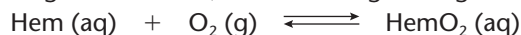
Vamos imaginar que, no estado inicial, exista no equilíbrio bastante N_2O_4 (incolor) e pouco NO_2 (vermelho); essa mistura terá, portanto, uma coloração vermelho-clara. Reduzindo-se a pressão, o equilíbrio irá deslocar-se para o lado de maior volume, que é o do NO_2 (vermelho); conseqüentemente, a cor da mistura, no estado final, será um vermelho mais intenso do que aquele da mistura inicial.





O DESLOCAMENTO QUE SE SENTE

O oxigênio do ar que respiramos, ao chegar aos pulmões, entra em contato com a hemoglobina (Hem) do sangue, dando origem à oxihemoglobina (HemO₂), que é a responsável pelo transporte de O₂ até as células de todo o organismo. Assim, ocorre no sangue o seguinte equilíbrio:

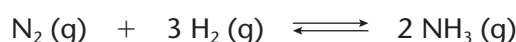


À medida que uma pessoa se desloca para locais de maior altitude, a quantidade e a pressão parcial de O₂ no ar vai diminuindo e esse equilíbrio vai se deslocando para a esquerda. Com isso, reduz-se a quantidade de oxihemoglobina, o que compromete a chegada de O₂ às células de todo o organismo; a pessoa sente fadiga e tontura, e pode até morrer em casos extremos. O corpo, sem dúvida, tenta reagir produzindo mais hemoglobina; esse processo, porém, é lento e somente se conclui depois de várias semanas de “ambientação” da pessoa com a altitude. É interessante notar que os povos nativos de lugares muito altos, como o Himalaia, desenvolveram, através de muitas gerações, taxas de hemoglobina mais elevadas do que a dos habitantes à beira-mar. Esse fenômeno proporciona uma boa vantagem, por exemplo, aos jogadores de futebol da Bolívia, em relação a seus adversários estrangeiros, quando disputam uma partida na cidade de La Paz, a mais de 3.600 m de altitude.



2.4. Influência da temperatura

Já vimos que as variações de concentrações e de pressões não alteram os valores das constantes K_c e K_p . No entanto é muito importante notar que **a variação da temperatura provoca variações nos valores de K_p e K_c** . Por exemplo:



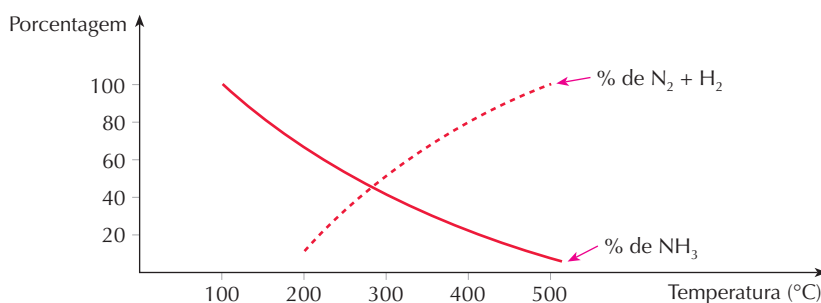
Nesse equilíbrio, sob pressão total constante de 100 atm, determinam-se experimentalmente os valores de K_c em função da temperatura, de acordo com a tabela ao lado.

Essa variação de K_c indica uma variação no rendimento da reação. De fato, constata-se, sob pressão constante de 100 atm, os rendimentos em função da temperatura, segundo a tabela ao lado.

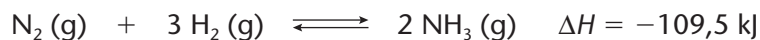
Esses valores também podem ser representados pelo gráfico a seguir.

Temperatura (°C)	K_c
25	$6,0 \cdot 10^5$
200	0,65
300	0,011
400	$6,2 \cdot 10^{-4}$
500	$7,4 \cdot 10^{-5}$

Temperatura (°C)	Rendimento: NH ₃ obtido (%)
200	82,14
300	51,36
400	25,22
500	8,75



Todos os fatos que acabamos de expor podem ser generalizados a partir da própria síntese do NH₃, que é uma **reação exotérmica**:



Como aprendemos na Termoquímica, se a reação direta é exotérmica ($\Delta H = -109,5 \text{ kJ}$), a reação inversa será endotérmica ($\Delta H = +109,5 \text{ kJ}$). Sendo assim, temos:

← O aumento da temperatura desloca o equilíbrio no sentido endotérmico.

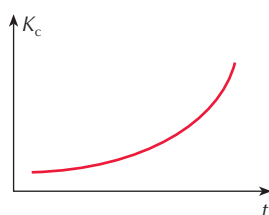
A diminuição da temperatura desloca o equilíbrio no sentido exotérmico. →

Essa conclusão recai também na idéia geral do princípio de Le Chatelier:

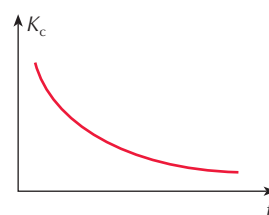
- o **aumento da temperatura** desloca o equilíbrio no **sentido endotérmico** (de modo que a absorção de calor pela reação venha a minimizar a elevação da temperatura);
- a **diminuição da temperatura** desloca o equilíbrio no **sentido exotérmico** (de modo que a liberação de calor pela reação venha a minimizar a diminuição da temperatura).

OBSERVAÇÃO

De modo geral, verifica-se experimentalmente que:



Nas **reações endotérmicas** o valor de K_c aumenta com a temperatura.



Nas **reações exotérmicas** o valor de K_c diminui com a temperatura.

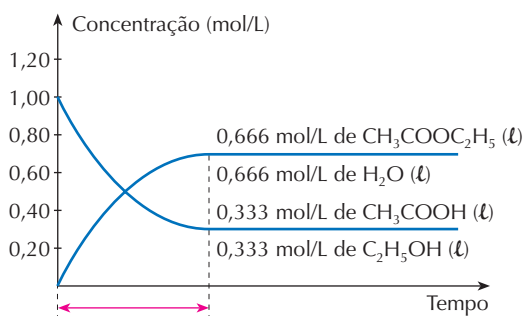
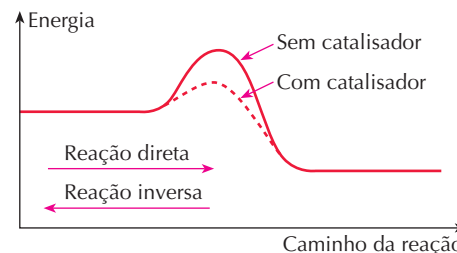
2.5. Influência do catalisador

Vimos, no estudo da Cinética Química, que um catalisador diminui a energia de ativação e, por isso, aumenta a velocidade da reação.

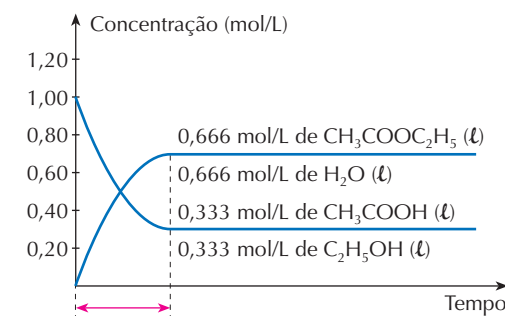
Quando a reação é reversível, a **influência do catalisador se faz sentir tanto na reação direta como na reação inversa**, como mostra o gráfico ao lado.

Aumentando por igual as velocidades das reações direta e inversa, o **catalisador diminui o tempo necessário para atingir o equilíbrio**, mas **não altera o próprio estado de equilíbrio**, isto é, **não altera o rendimento obtido no processo nem o valor das constantes de equilíbrio (K_c e K_p)**.

Retomando o gráfico da página 203, para o 1º equilíbrio da reação:



Sem catalisador, o tempo até o equilíbrio é **maior**

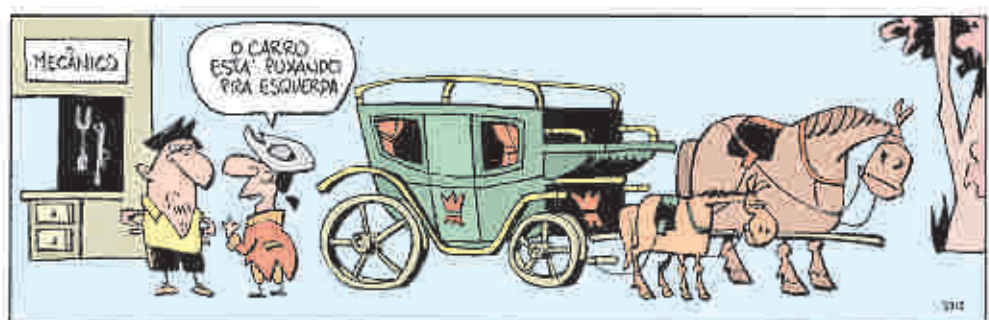


Com catalisador, o tempo até o equilíbrio é **menor**

2.6. Resumo

Reunindo tudo o que foi dito sobre o deslocamento dos equilíbrios homogêneos, podemos afirmar que:

Perturbação externa	Deslocamento do equilíbrio	Alteração de K_c (ou K_p)	Alteração no rendimento (ou no grau de equilíbrio α)
Adição de um participante	No sentido oposto ao do participante	Não	Sim
Retirada de um participante	No sentido do participante	Não	Sim
Aumento da pressão total	No sentido de menor volume	Não	Sim
Diminuição da pressão total	No sentido de maior volume	Não	Sim
Aumento de temperatura	No sentido endotérmico	Sim	Sim
Diminuição de temperatura	No sentido exotérmico	Sim	Sim
Adição de catalisador	Não	Não	Não



ATIVIDADES PRÁTICAS

ATENÇÃO: Para evitar acidentes, os materiais marcados com asterisco (*) devem ser preparados em solução adequadamente diluída e MANUSEADOS EXCLUSIVAMENTE PELO PROFESSOR, pois, mesmo diluídos e em pequena quantidade, são corrosivos, causam queimaduras e irritam a pele e os olhos.

Nenhum dos reagentes deve entrar em contato com a pele, a boca e os olhos, nem deve ser aproximado do nariz.

Óculos de segurança, luvas e aventais protetores são altamente recomendados.

1ª

Materiais

• 5 mL de $K_2Cr_2O_7$ (aq) 0,2 mol/L* • 15 mL de KOH (aq) 0,2 mol/L* • 10 gotas de HCl (aq) 0,2 mol/L* • água • 1 conta-gotas • 3 tubos de ensaio • 1 estante para tubo de ensaio • 1 proveta de 10 mL • 1 caneta de retroprojetor ou fita adesiva ou etiqueta

Procedimento

(Obs.: 20 gotas correspondem a, aproximadamente, 1 mL.)

• Em uma proveta, coloque 5 mL de $K_2Cr_2O_7$ (aq) 0,2 mol/L e 10 mL de KOH (aq) 0,2 mol/L. • Divida a solução resultante em três tubos distintos e etiquete-os como: 1, 2 e 3 (o tubo 1 será utilizado apenas para comparar cores). • Acrescente 10 gotas de KOH (aq) 0,2 mol/L ao tubo 2. • Observe e anote no caderno. • Acrescente 10 gotas de HCl (aq) 0,2 mol/L ao tubo 3. • Observe e anote no caderno.

Perguntas

- 1) Escreva a equação química que representa a reação ocorrida entre o dicromato de potássio e o hidróxido de potássio.
- 2) Qual dos produtos é o responsável pela cor adquirida pela solução após a reação?
- 3) O que ocorreu em cada um dos tubos, 2 e 3, quando comparados ao tubo 1? Tente explicar utilizando o princípio de Le Chatelier.

2ª

Materiais

• 20 mL de solução saturada de $Ca(OH)_2$ * • pedaços de gelo-seco* • 1 béquer de 100 mL • 1 pinça

Procedimento

• Coloque 20 mL da solução saturada de $Ca(OH)_2$ em um béquer. • Com uma pinça, adicione um pedaço de gelo-seco (CO_2) à solução saturada. • Observe e anote no caderno. • Adicione ao mesmo béquer mais pedaços de gelo-seco. • Observe o que ocorre e anote no caderno.

Perguntas

- 1) Escreva a equação química que representa a reação ocorrida entre o hidróxido de cálcio e o dióxido de carbono.
- 2) Qual dos produtos é o responsável pela turvação?
- 3) O que ocorreu quando foi adicionado excesso de gelo-seco? Tente explicar.



REVISÃO

Responda em seu caderno

- O que é deslocamento do equilíbrio químico?
- O que enuncia a lei de Le Chatelier?
- O que ocorre com o equilíbrio químico quando se adiciona nova porção de um participante? E quando se retira uma porção de um dos participantes?
- O que ocorre com o equilíbrio químico quando se aumenta a pressão total em uma reação entre gases? E quando se diminui a pressão total?
- O que ocorre com o equilíbrio químico quando se aumenta a temperatura?
- Um catalisador altera o equilíbrio químico?



EXERCÍCIOS

Registre as respostas em seu caderno

- 54 (UFC-CE) No estudo da ação do gás venenoso COCl_2 , usado como arma química, observa-se o processo de decomposição do mesmo de acordo com a reação:

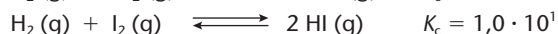
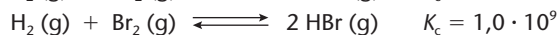
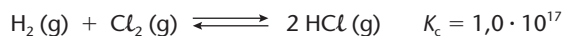


Partindo de uma situação de equilíbrio, adicionou-se 0,10 mol de CO e o sistema, após algum tempo, chegou a uma nova situação de equilíbrio.

Escolha a opção que indica como as novas concentrações do equilíbrio estão relacionadas com as antigas.

- | $[\text{COCl}_2]$ | $[\text{CO}]$ | $[\text{Cl}_2]$ |
|-------------------|---------------|-----------------|
| a) nova > antiga | nova > antiga | nova < antiga |
| b) nova > antiga | nova > antiga | nova > antiga |
| c) nova < antiga | nova > antiga | nova < antiga |
| d) nova > antiga | nova < antiga | nova < antiga |
| e) mesma | mesma | mesma |

- 55 (UnB-DF) O conhecimento da expressão de K_c (constante de equilíbrio) e das concentrações de equilíbrio dos participantes das transformações possibilita realizar cálculos para determinar tanto o valor numérico da constante como as concentrações de produtos e reagentes na mistura em equilíbrio. Considere a ordem de grandeza dos valores de K_c (à mesma temperatura) relativos às sínteses de cloreto, brometo e iodeto de hidrogênio representadas pelas respectivas equações.

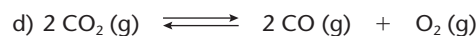
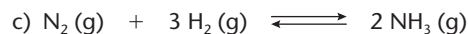
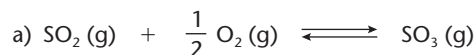


Julgue os itens a seguir, identificando os corretos.

- O gás com maior tendência de reagir com o hidrogênio é o iodo.
- Haverá maior favorecimento na formação do cloreto de hidrogênio (HCl) do que iodeto de hidrogênio (HI).
- A constante de equilíbrio para a formação do brometo de hidrogênio (HBr) é:

$$\text{de hidrogênio (HBr) é: } \frac{[\text{HBr}]^2}{[\text{H}_2] + [\text{Br}_2]}$$

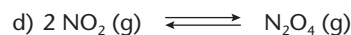
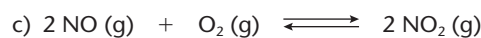
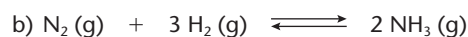
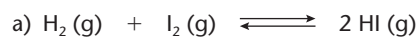
- 56 (UEMG) As equações a seguir representam sistemas em equilíbrio. Qual o único sistema que **não** se desloca por alteração de pressão?



- 57 (UFMG) Considere um sistema gasoso, em equilíbrio a 200 °C, sob 10 atm de pressão. Variou-se essa pressão e mediu-se a porcentagem de produto presente em todos os equilíbrios atingidos. Os resultados estão na tabela seguinte.

Pressão/atm	Porcentagem do produto presente numa mistura em equilíbrio a 200 °C
10	50,7
25	63,6
50	74,0
100	81,7
200	89,0
400	94,6

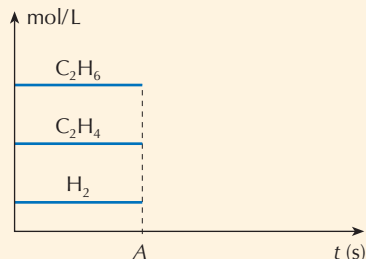
Qual a reação que não poderia apresentar esse padrão de variação?



Exercício resolvido

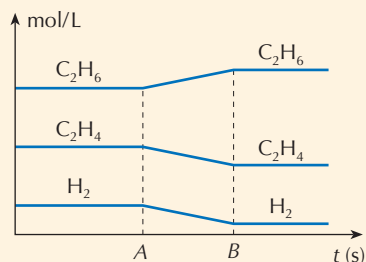
- 58 (FEI-SP) A figura abaixo representa o sistema em equilíbrio:

$C_2H_4(g) + H_2(g) \rightleftharpoons C_2H_6(g) + 32,7 \text{ kcal}$
 Complete a figura, a partir do instante A, observando o efeito de uma diminuição na temperatura do sistema em equilíbrio. Qual o princípio utilizado?



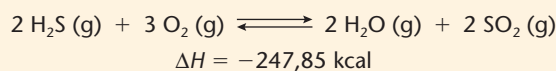
Resolução

A reação dada é exotérmica. Diminuindo-se a temperatura no instante A, o equilíbrio se desloca (durante o intervalo de tempo AB), de modo a produzir mais C_2H_6 (sentido exotérmico) diminuindo conseqüentemente as quantidades dos reagentes C_2H_4 e H_2 . A partir do instante B, a reação atinge um novo estado de equilíbrio, a partir do qual as quantidades das três substâncias não mais irão variar. O princípio utilizado é o de Le Chatelier.



Exercício resolvido

- 59 (UFRGS-RS) Considere o seguinte sistema em equilíbrio:



Diga o que ocorrerá com a concentração do dióxido de enxofre, SO_2 , quando o equilíbrio for alterado por:

- remoção de sulfeto de hidrogênio (H_2S).
- aumento da temperatura.
- aumento da pressão.
- adição de oxigênio.

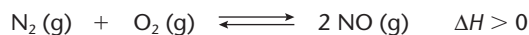
Resolução

- Removendo-se H_2S , o equilíbrio se desloca no sentido de **repor** esse H_2S , isto é, **para a esquerda** (1º membro da equação), de acordo com o princípio de Le Chatelier.
- Aumentando-se a temperatura, o equilíbrio se desloca para o sentido que **absorve calor**, isto é, **sentido endotérmico**, que no caso é o 1º membro da equação ($\Delta H > \text{zero}$).
- Diz o princípio de Le Chatelier que aumentando-se a pressão o equilíbrio se desloca no sentido de **menor volume**. Neste exercício, a reação parte

de **5 volumes** ($2 H_2S + 3 O_2$) e chega a **4 volumes** ($2 H_2O + 2 SO_2$). Conseqüentemente, o aumento de pressão deslocará esse equilíbrio **para a direita**, que é o sentido de menor volume.

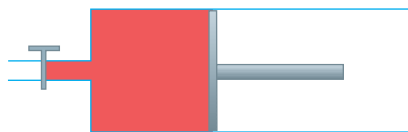
- A adição de oxigênio desloca o equilíbrio **para a direita** (2º membro), de modo a consumir o oxigênio adicionado.

- 60 (UFRRJ) O nitrogênio (N_2) reage com oxigênio (O_2) produzindo o monóxido de nitrogênio (NO), um poluente atmosférico, de acordo com a equação:



Para diminuirmos a quantidade desse poluente, o que devemos fazer?

- Aumentar a temperatura.
 - Diminuir a temperatura.
 - Aumentar a pressão.
 - Adicionar oxigênio.
 - Adicionar um catalisador.
- 61 (PUC-MG) O metanol (CH_3OH) é um combustível alternativo que pode ser produzido, em condições adequadas, de acordo com a reação:
- $$CO(g) + 2 H_2(g) \longrightarrow CH_3OH(g) + x \text{ kcal}$$
- O que é preciso para aumentar o rendimento desse sistema em metanol?
- Diminuir a temperatura e aumentar a pressão total sobre o sistema.
 - Aumentar a temperatura e a pressão total sobre o sistema.
 - Diminuir a temperatura e a pressão total sobre o sistema.
 - Aumentar a temperatura e diminuir a pressão total sobre o sistema.
 - Diminuir a pressão parcial do hidrogênio no sistema.
- 62 (UCB-DF) Num cilindro com pistão móvel, provido de torneira, conforme a figura, estabeleceu-se o equilíbrio abaixo, sendo que a temperatura foi mantida constante.

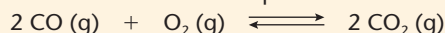


De acordo com os dados apresentados e seus conhecimentos sobre equilíbrio químico, identifique as alternativas verdadeiras.

- Reduzir o volume, por deslocamento do pistão, acarretará maior produção de $NO_2(g)$ dentro do cilindro.
- Introduzir mais $NO_2(g)$ pela torneira, o pistão permanecendo fixo, acarretará maior produção de $N_2O_4(g)$ dentro do cilindro.
- Introduzir mais $N_2O_4(g)$ pela torneira, o pistão permanecendo fixo, acarretará um deslocamento do equilíbrio no sentido direto, de formação de $NO_2(g)$, até o mesmo ser restabelecido.
- Aumentar o volume, por deslocamento do pistão, acarretará um deslocamento do equilíbrio para a esquerda, havendo maior produção de $N_2O_4(g)$.
- Introduzir ar pela torneira, o pistão permanecendo fixo, não desloca o equilíbrio porque nenhum de seus componentes participa da reação.

Exercício resolvido

63 (Cesgranrio-RJ) O decréscimo da massa do monóxido de carbono no sistema em equilíbrio:



pode ser obtido através da seguinte modificação imposta ao sistema:

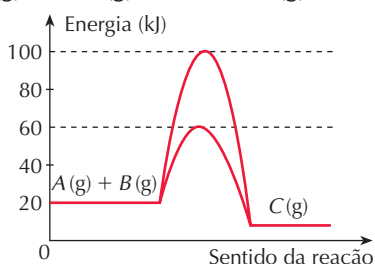
- decréscimo na pressão total, a temperatura constante.
- aquecimento da mistura gasosa, a pressão constante.
- adição de um catalisador sólido.
- adição de hidróxido de sódio sólido.
- adição de dióxido de carbono gasoso.

Resolução

A questão pede o decréscimo da massa do CO (g), o que equivale a um deslocamento para a direita. A alternativa correta é a d, que apresenta um novo aspecto, com relação às questões de deslocamento de equilíbrio: veja que o NaOH (s) não aparece no equilíbrio; no entanto trata-se de uma substância fortemente básica, que irá reagir com o CO₂ (g) — que aparece no equilíbrio — segundo a reação: NaOH + CO₂ → NaHCO₃ (ou Na₂CO₃). Desse modo, o NaOH (s) irá “seqüestrar” o CO₂ (g), diminuindo sua concentração no equilíbrio; em decorrência, haverá um deslocamento para a direita, provocando um decréscimo na massa do monóxido de carbono, como se pede na questão. As demais alternativas estão erradas, pois:

- decréscimo na pressão total desloca para a esquerda, que é o lado de maior volume;
- a reação é exotérmica, pois trata-se de uma combustão; sendo assim, o aquecimento desloca o equilíbrio para a esquerda;
- catalisador não altera o ponto de equilíbrio;
- adição de CO₂ também provoca deslocamento para a esquerda.

64 (UFSC) Analise o diagrama de energia abaixo, que representa a reação genérica, em equilíbrio:

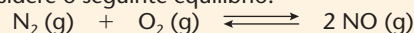


Identifique a(s) proposição(ões) correta(s).

- A reação inversa é endotérmica.
- O valor da energia de ativação da reação direta, sem catalisador, é de 95 kJ.
- O abaixamento da energia de ativação, produzido pelo uso de catalisador, foi de 40 kJ.
- Um aumento da temperatura do sistema provocará diminuição nas concentrações de A (g) e de B (g).
- Um aumento da temperatura do sistema resultará na diminuição da constante de equilíbrio.
- O aumento das concentrações de A (g) e de B (g) favorece a formação de C (g).
- O aumento da pressão sobre o sistema favorece a reação inversa.

Exercício resolvido

65 Considere o seguinte equilíbrio:



em que: $K_c = 4,1 \cdot 10^{-4}$ (a 1.700 °C);
 $K_c = 36,0 \cdot 10^{-4}$ (a 2.200 °C)

Responda se a formação de NO é exotérmica ou endotérmica.

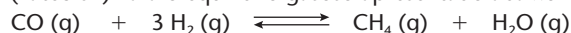
Resolução

Pelos dados do problema, percebemos que, aumentando a temperatura (de 1.700 para 2.200 °C), aumenta também o valor de K_c (de $4,1 \cdot 10^{-4}$ para $36,0 \cdot 10^{-4}$). A expressão de K_c nesse caso é:

$$K_c = \frac{[\text{NO}]^2}{[\text{N}_2][\text{O}_2]}$$

Aumentar o valor de K_c significa **aumentar o numerador [NO] e/ou diminuir o denominador [N₂] e [O₂]** da fração. Aumentar NO e diminuir N₂ e O₂ significa deslocar o equilíbrio **para a direita**. Conclui-se então que esse é o **sentido endotérmico** da reação.

66 (Fatec-SP) Para o equilíbrio gasoso apresentado abaixo



foram determinadas as constantes de equilíbrio (K_c) em diferentes temperaturas. Os dados obtidos estão na tabela ao lado.

Temperatura (K)	K_c
300	$5 \cdot 10^{27}$
1.000	$3 \cdot 10^2$
1.200	4

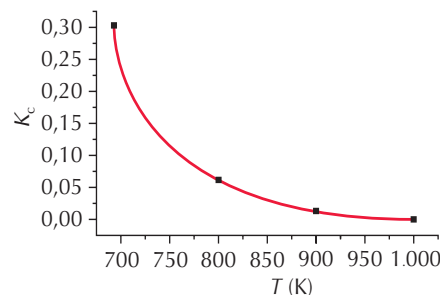
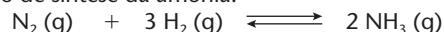
Sobre esse equilíbrio, foram feitas as seguintes afirmações:

- A reação, considerada no sentido da formação do metano (CH₄), é endotérmica.
- O aumento da temperatura do sistema favorece a formação de gás hidrogênio (H₂).
- O aumento da pressão sobre o sistema não provoca o deslocamento desse equilíbrio.

Dessas afirmações, somente:

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

67 (PUC-SP) O gráfico abaixo correlaciona os valores da constante de equilíbrio (K_c) em função da temperatura para a reação de síntese da amônia:



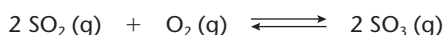
Sobre o comportamento dessa reação, no intervalo de temperatura considerado no experimento, foram feitas algumas afirmações:

- A reação é exotérmica no sentido de formação da amônia.
- Com o aumento da temperatura, a velocidade da reação diminui.
- Com o aumento da temperatura, o rendimento da reação diminui, formando-se menos amônia na situação de equilíbrio.

Somente está correto o que se afirma em:

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

- 68 (Fatec-SP) Uma das etapas do processo de produção de ácido sulfúrico é a obtenção de SO_3 a partir de SO_2 :



A tabela a seguir mostra a porcentagem de SO_3 no equilíbrio, a várias temperaturas:

SO_3 (%)	14	65	88	99
Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	800	600	500	400

Três afirmações foram feitas a respeito desse equilíbrio:

- As espécies que coexistem quando o equilíbrio é alcançado são: SO_2 , SO_3 e O_2 .
 - A reação de formação do SO_3 é exotérmica.
 - Nessa etapa do processo, o fabricante deve utilizar temperaturas entre 600°C e 800°C .
- Sobre tais afirmações, os dados permitem concluir que:
- apenas I está correta.
 - apenas III está correta.
 - apenas I e II estão corretas.
 - apenas I e III estão corretas.
 - as três estão corretas.

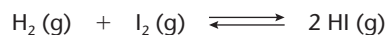
EXERCÍCIOS COMPLEMENTARES

Registre as respostas em seu caderno

- 69 (UFPE) Os antiácidos mais indicados devem ser aqueles que não reduzam demais a acidez no estômago. Quando a redução da acidez é muito grande, o estômago secreta excesso de ácido. Esse efeito é conhecido como a "revanche ácida". Qual dos itens abaixo poderia ser associado a esse efeito?

- A lei da conservação da energia.
- O princípio da exclusão de Pauli.
- O princípio de Le Chatelier.
- O primeiro princípio da Termodinâmica.
- O princípio da incerteza de Heisenberg.

- 70 (Univali-SC) Considere a mistura gasosa em equilíbrio, a 450°C .

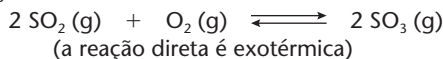


	H_2	I_2	HI
Concentração no equilíbrio (mol/L)	0,01	0,01	0,07
Concentração de H_2 foi dobrada (mol/L)	0,01 + 0,01		
Concentração no novo estado de equilíbrio	0,017	0,007	0,076

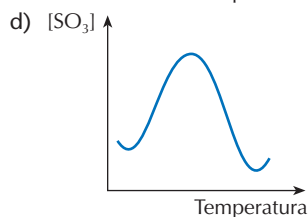
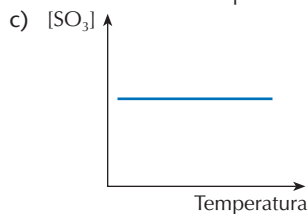
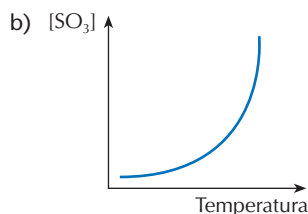
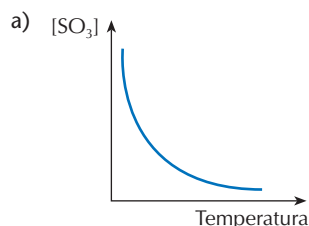
O valor da constante de equilíbrio, em termos de concentração molar, na temperatura em que foi realizado o experimento é, aproximadamente:

- 0,014
- 14
- 7
- 4,9
- 49

- 71 (UFMG) Uma das etapas na fabricação do ácido sulfúrico é a conversão de SO_2 a SO_3 , reação reversível efetuada na presença de catalisador, que pode ser representada pela equação:



Considere um experimento em que a pressão total dos gases seja mantida constante. O gráfico que descreve, qualitativamente, a variação, no equilíbrio, da concentração de SO_3 com a temperatura, nesse experimento, é:



- 72 (PUC-MG) A reação reversível $\text{CO} (\text{g}) + \text{NO}_2 (\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}_2 (\text{g}) + \text{NO} (\text{g})$ admite os seguintes valores da constante de equilíbrio K_c :

Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	200	400	600	800	950
K_c	0,065	0,125	0,480	1,030	1,800

Tendo em vista uma mistura equimolar de $\text{CO} (\text{g})$ e $\text{NO}_2 (\text{g})$ e considerando as temperaturas relacionadas, identifique a temperatura em que as concentrações de reagentes e produtos, no equilíbrio, são aproximadamente iguais.

- 200°C
- 400°C
- 600°C
- 800°C
- 950°C

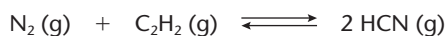
- 73 (Mackenzie-SP) $4 \text{HCl} (\text{g}) + \text{O}_2 (\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{H}_2\text{O} (\text{g}) + 2 \text{Cl}_2 (\text{g})$ (T constante)

Da reação acima equacionada, o que se pode afirmar em relação ao equilíbrio?

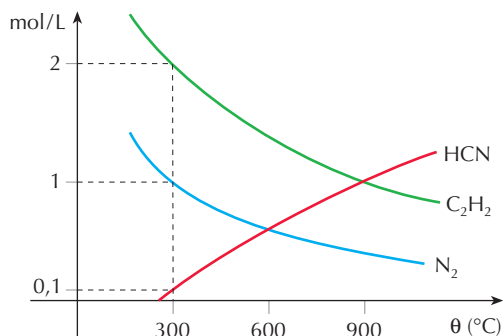
- desloca-se no sentido 2 se a pressão aumentar.
- desloca-se no sentido 1 se a concentração do Cl_2 aumentar.
- desloca-se no sentido 1 se for adicionado um catalisador.
- desloca-se no sentido 2 se a concentração de gás oxigênio diminuir.
- não se altera se a pressão diminuir.



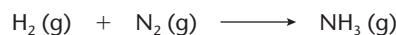
- 74 (UFRJ) Um método de produção de cianeto de hidrogênio é a nitrogação do acetileno em fase gasosa, de acordo com a equação:



O diagrama a seguir indica os valores das concentrações (em mol/L) dos compostos N_2 , C_2H_2 e HCN em equilíbrio, a várias temperaturas diferentes e mostra que a temperaturas distintas correspondem diferentes condições de equilíbrio.

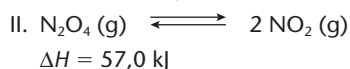
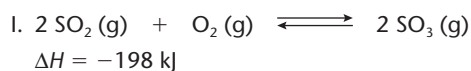


- a) Determine a constante de reação K_c da equação de formação de HCN , à temperatura de 300°C .
 b) Explique por que a reação de produção de HCN é endotérmica.
- 75 (Uespi) Faça o acerto de coeficientes na reação a seguir e depois julgue qual das alternativas é a correta, considerando que a reação esteja ocorrendo em sistema fechado.



- a) Desde que a temperatura e a pressão sejam mantidas constantes, a reação se processa com aumento de volume.
 b) Desde que a temperatura e a pressão sejam mantidas constantes, a reação ocorre sem variação de volume, dado que durante a reação não ocorre destruição de matéria.
 c) Desde que a temperatura e o volume sejam mantidos constantes, a reação ocorre com diminuição da pressão.
 d) Desde que a temperatura e o volume sejam mantidos constantes, a reação ocorre com aumento da pressão.
 e) Sem os valores numéricos da massa de cada um dos reagentes, nada se pode afirmar sobre a variação de volume e pressão.
- 76 (UFV-MG) O estudo experimental de uma reação química em equilíbrio demonstrou que o aumento da temperatura favorecia a formação dos produtos, enquanto o aumento da pressão favorecia a formação dos reagentes. Baseado nessas informações, e sabendo que A , B , C e D são gases, identifique a equação que representa a reação estudada.
- a) $A + B \rightleftharpoons 2C + D$ $\Delta H = +500 \text{ kJ/mol}$
 b) $3A + 5B \rightleftharpoons 2C + 2D$ $\Delta H = +500 \text{ kJ/mol}$
 c) $4A + 5B \rightleftharpoons 6C + 7D$ $\Delta H = -500 \text{ kJ/mol}$
 d) $3A + 6B \rightleftharpoons 3C + 2D$ $\Delta H = +500 \text{ kJ/mol}$
 e) $2A + 2B \rightleftharpoons C + D$ $\Delta H = -500 \text{ kJ/mol}$

- 77 (UEM-PR) A partir dos dados a seguir, escolha o que for correto.

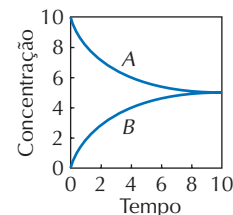


- 01) Na mistura em equilíbrio representada pela equação I, a diminuição da temperatura dessa mistura favorece a decomposição de $\text{SO}_3(\text{g})$.
 02) Na mistura em equilíbrio representada pela equação I, o aumento da temperatura dessa mistura favorece a decomposição de $\text{SO}_3(\text{g})$.
 04) Na mistura em equilíbrio representada pela equação II, o aumento da temperatura dessa mistura favorece a formação de $\text{NO}_2(\text{g})$.
 08) Na mistura em equilíbrio representada pela equação II, o aumento da temperatura dessa mistura favorece a decomposição de $\text{NO}_2(\text{g})$.
 16) Comprimindo-se a mistura em equilíbrio representada pela equação II, o equilíbrio é deslocado no sentido dos reagentes.
 32) Comprimindo-se a mistura em equilíbrio representada pela equação I, o equilíbrio é deslocado no sentido dos reagentes.

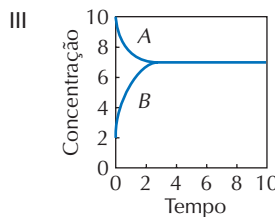
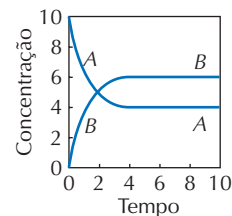
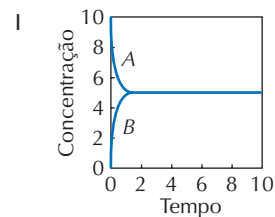
- 78 (Fuvest-SP) No equilíbrio $A \rightleftharpoons B$, a transformação de A em B é endotérmica. Esse equilíbrio foi estudado, realizando-se três experimentos.

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

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



Examine os gráficos abaixo.



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

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

A SÍNTESE DE HABER-BOSCH

No mundo atual são produzidos, anualmente, milhões de toneladas de compostos nitrogenados — adubos agrícolas, explosivos, fibras têxteis, corantes, medicamentos, entre outros. Os produtos mais importantes são, sem dúvida, os **adubos agrícolas** — NH_3 , NH_4NO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, H_2NCONH_2 (uréia), etc. Sem esses adubos, a produção agrícola mundial cairia acentuadamente, agravando ainda mais o problema da fome.



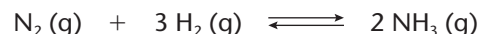
VICENTE GONZALEZ / CID

Até o início do século XX, a principal fonte natural de compostos nitrogenados era o NaNO_3 (salitre do Chile), que resulta da transformação de excrementos de aves marinhas em regiões de clima seco, como acontece no Chile. O salitre natural, porém, não seria suficiente para suprir o consumo atual de compostos nitrogenados.

Por outro lado, é interessante notar que existe uma quantidade quase inesgotável de nitrogênio no ar, sob forma de N_2 . A molécula N_2 é **muito estável (inerte)**, ou seja, é muito difícil rompê-la (a energia da ligação $\text{N} \equiv \text{N}$ é 943,8 kJ/mol) para formar qualquer composto nitrogenado. Conseguindo-se uma primeira reação, torna-se muito mais fácil, daí em diante, produzir outros compostos nitrogenados, como na seguinte seqüência:



Esse problema foi resolvido em 1909 pelo químico alemão Fritz Haber (1868-1934), com a síntese do amoníaco:



O processo foi aperfeiçoado industrialmente, nos anos seguintes, por Carl Bosch (1874-1940), o que deu origem ao nome **síntese de Haber-Bosch** para a reação acima. Até hoje, esse é o principal processo de **fixação do N_2 do ar**, para a obtenção de compostos nitrogenados. Devido à grande importância dessa reação, Haber foi agraciado com o Prêmio Nobel de Química de 1918, e Bosch, com o de 1931.

A síntese de Haber-Bosch é um dos exemplos mais importantes de aplicação dos estudos da cinética e do equilíbrio químicos. Note que a reação $\text{N}_2 + 3 \text{H}_2 \rightleftharpoons 2 \text{NH}_3$ ocorre com **redução de volume**; conseqüentemente, um **aumento de pressão** irá deslocar o equilíbrio para a direita, aumentando o rendimento da reação (isto é, a produção de NH_3); é o que se faz, realmente, na indústria química.



NOBEL FOUNDATION

Fritz Haber.



CORBIS-STOCK PHOTOS

Carl Bosch.



GARCIA-PELAYO / CID

Esta fábrica, localizada em Málaga, na Espanha, produz fertilizantes à base de amônia.

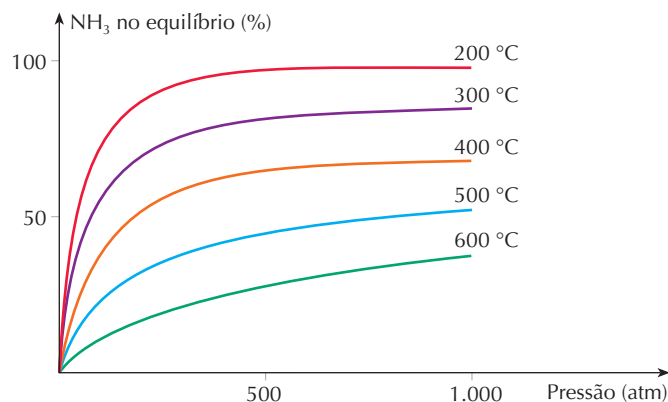


Além disso, a reação $\text{N}_2 + 3 \text{H}_2 \rightleftharpoons 2 \text{NH}_3$ é **exotérmica** ($\Delta H = -109,5 \text{ kJ}$); conseqüentemente, o aumento de rendimento em NH_3 irá ocorrer se houver um **abaixamento de temperatura**. Entretanto estaríamos esquecendo a discussão de um outro fator importante, que é a **velocidade da reação**. Se a temperatura for baixa, as velocidades das reações direta e inversa serão também baixas e o equilíbrio somente será alcançado depois de muito tempo. Na prática, não interessa esperar muito tempo para obter um bom rendimento; às vezes, é preferível um rendimento menor, mas que seja obtido mais rapidamente. Portanto, na síntese de NH_3 e, de modo geral, **em todas as reações reversíveis exotérmicas**, devemos encontrar um meio-termo ideal para a temperatura: **nem muito baixa, para não comprometer a velocidade da reação, nem muito alta, para não comprometer o rendimento da reação**.

O gráfico ao lado a seguir mostra a influência conjunta da pressão e da temperatura no rendimento da produção de NH_3 .

Uma vez que não é possível aumentar excessivamente a temperatura, a solução para promover o aumento de velocidade da reação é o uso de **catalisadores**. Nas indústrias usa-se, por exemplo, o Fe_3O_4 como catalisador, misturado a **promotores de catálise** como KOH , SiO_2 , Al_2O_3 , etc.

A síntese de Haber-Bosch teve um papel histórico importante, pois proporcionou aos alemães a possibilidade de resistir ao bloqueio dos aliados durante a Primeira Guerra Mundial (1914-1918). De fato, devido ao embargo inimigo, a Alemanha não conseguia mais importar o salitre necessário para a fabricação de explosivos. Com a síntese de NH_3 , os alemães produziam HNO_3 e deste chegavam aos explosivos de que necessitavam. Esses fatos mostraram à humanidade a grande importância da Química — cujo desenvolvimento sofreu, a partir daquela ocasião, um impulso bastante acentuado.



Questões sobre a leitura

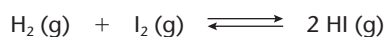
Responda em seu caderno

- 79 Qual é a importância prática da síntese de NH_3 pelo processo de Haber-Bosch?
- 80 Quais são as condições físicas ideais para a síntese de Haber-Bosch?
- 81 Dê três exemplos de produtos industriais nitrogenados, de grande importância.
- 82 Antes do processo de Haber-Bosch, qual era a fonte natural de nitrogênio usada pelas indústrias?

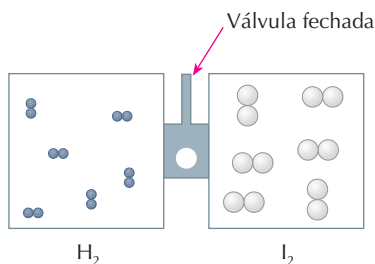
DESAFIOS

Registre as respostas em seu caderno

- 83 (UFMG) Quantidades equimolares de H_2 e I_2 , em fase gasosa, a temperatura elevada, foram colocadas em recipientes separados, mas unidos por uma válvula que controla o fluxo dos gases. Após a abertura da válvula, esses gases se misturaram e reagiram de acordo com a equação:

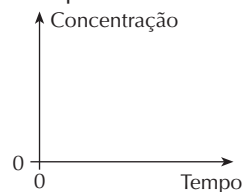


A figura abaixo ilustra a situação inicial das substâncias H_2 e I_2 , em que cada átomo de hidrogênio foi representado por \bullet e cada átomo de iodo por \circ .

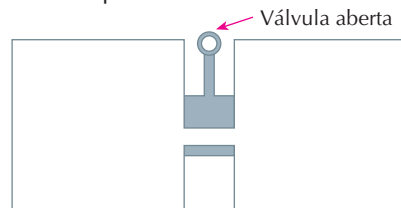


1. Construa um gráfico qualitativo mostrando as variações das concentrações de H_2 , I_2 e HI , desde o instan-

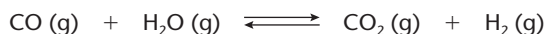
te inicial, quando a válvula foi aberta, até um certo tempo após o equilíbrio ter sido atingido.



2. Copie a figura abaixo no caderno e complete ilustrando a situação do sistema após o estado de equilíbrio ter sido atingido, estando aberta a válvula. Use o mesmo número de átomos representados na primeira figura desta questão.



- 84 (Fuvest-SP) Considere o equilíbrio, em fase gasosa:

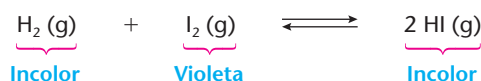


cujas constantes K , à temperatura de 430 °C, é igual a 4. Em um frasco de 1,0 L, mantido a 430 °C, foram misturados 1,0 mol de CO, 1,0 mol de H₂O, 3,0 mol de CO₂ e 3,0 mol de H₂. Esperou-se até o equilíbrio ser atingido.

- Em qual sentido, no de formar mais CO ou de consumi-lo, a rapidez da reação é maior, até se igualar no equilíbrio? Justifique.
- Calcule as concentrações de equilíbrio de cada uma das espécies envolvidas (Lembrete: $4 = 2^2$).

Observação: Considerou-se que todos os gases envolvidos têm comportamento de gás ideal.

- 85 (Fuvest-SP) O equilíbrio



tem, a 370 °C, constante K_c igual a 64.

Para estudar esse equilíbrio, foram feitas 2 experiências independentes A e B.

A: 0,10 mol de cada gás, H₂ e I₂, foi colocado em um recipiente adequado de 1 L, mantido a 370 °C até atingir o equilíbrio (a intensidade da cor não muda mais).

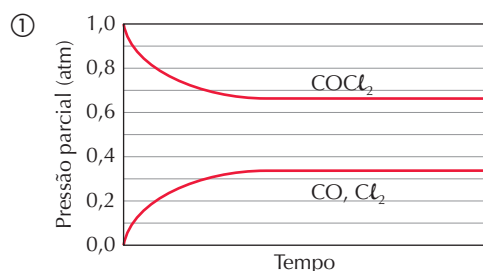
B: 0,20 mol do gás HI foi colocado em um recipiente de 1 L, idêntico ao utilizado em A, mantido a 370 °C até atingir o equilíbrio (a intensidade da cor não muda mais).

- Atingido o equilíbrio em A e em B, é possível distinguir os recipientes pela intensidade da coloração violeta? Justifique.
- Para a experiência A, calcule a concentração de cada gás no equilíbrio. Mostre, em um gráfico de concentração, como variam, em função do tempo, as concentrações desses gases até que o equilíbrio seja atingido. Identifique as curvas do gráfico.

- 86 (Fuvest-SP) Quando fosgênio é aquecido, estabelece-se o seguinte equilíbrio:



O gráfico ① mostra as pressões parciais de CO e Cl₂ em função do tempo, à temperatura de 720 K.

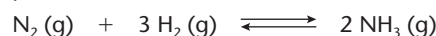


- Sem calcular a constante de equilíbrio, faça um gráfico, traçando e identificando as curvas análogas às apresentadas, no caso em que se parte de uma mistura equimolar de CO e Cl₂ que atinge o equilíbrio a 720 K, sabendo que a pressão total inicial é igual a 2 atm.
- Escreva a equação da constante do equilíbrio:



em termos de pressões parciais. Calcule o valor dessa constante.

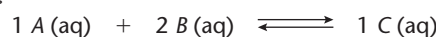
- 87 (Vunesp) O processo industrial Haber-Bosch de obtenção da amônia se baseia no equilíbrio químico expresso pela equação:



Nas temperaturas de 25 °C e de 450 °C, as constantes de equilíbrio K_p são $3,5 \cdot 10^8$ e 0,16, respectivamente.

- Com base em seus conhecimentos sobre equilíbrio e nos dados fornecidos, quais seriam, teoricamente, as condições de pressão e temperatura que favoreceriam a formação de NH₃? Justifique sua resposta.
- Na prática, a reação é efetuada nas seguintes condições: pressão entre 300 e 400 atmosferas, temperatura de 450 °C e emprego de ferro metálico como catalisador. Justifique por que essas condições são utilizadas industrialmente para a síntese de NH₃.

- 88 (ITA-SP) Qual das opções abaixo contém a afirmação correta a respeito de uma reação química representada pela equação:

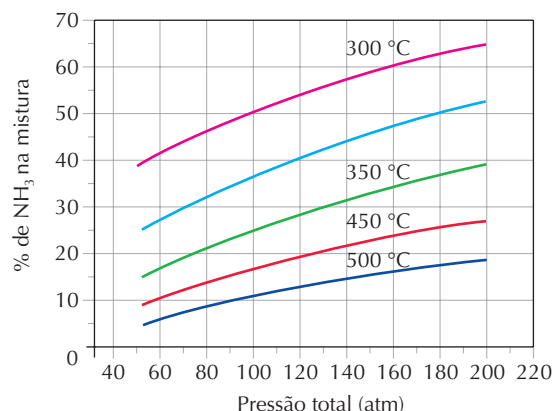


$$K_c (25 \text{ }^\circ\text{C}) = 1,0; \Delta H (25 \text{ }^\circ\text{C}) > \text{zero}$$

- O valor de K_c independe da temperatura.
- Mantendo-se a temperatura constante (25 °C), K_c terá valor igual a 1,0, independentemente da concentração de A e/ou de B.
- Como o valor da constante de equilíbrio não é muito grande, a velocidade da reação nos dois sentidos não pode ser muito grande.
- Mantendo-se a temperatura constante (25 °C), a adição de água ao sistema reagente não desloca o ponto de equilíbrio da reação.
- Mantendo-se a temperatura constante (25 °C), o ponto de equilíbrio da reação não é deslocado pela duplicação da concentração de B.

- 89 (Unicamp-SP) A "revolução verde", que compreende a grande utilização de fertilizantes inorgânicos na agricultura, fez surgir a esperança de vida para uma população mundial cada vez mais crescente e, portanto, mais necessitada de alimentos.

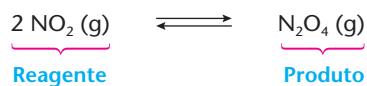
O nitrogênio é um dos principais constituintes de fertilizantes sintéticos de origem não orgânica. Pode aparecer na forma de uréia, sulfato de amônio, fosfato de amônio etc., produtos cuja produção industrial depende da amônia como reagente inicial. A produção de amônia, por sua vez, envolve a reação entre o gás nitrogênio e o gás hidrogênio. A figura abaixo mostra, aproximadamente, as porcentagens de amônia em equilíbrio com os gases nitrogênio e hidrogênio, na mistura da reação de síntese.



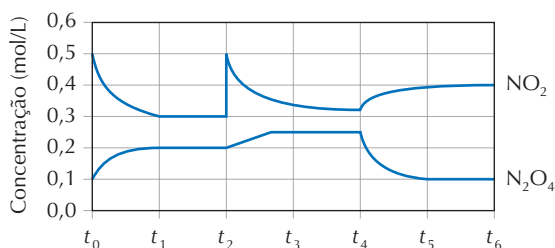


- a) A reação de síntese da amônia é um processo endotérmico? Justifique.
- b) Imagine que uma síntese feita à temperatura de 450 °C e à pressão de 120 atm tenha produzido 50 toneladas de amônia até o equilíbrio. Se ela tivesse sido feita à temperatura de 300 °C e à pressão de 100 atm, quantas toneladas a mais de amônia seriam obtidas? Mostre os cálculos.
- c) Na figura, a curva não sinalizada com o valor de temperatura pode corresponder aos dados de equilíbrio para uma reação realizada a 400 °C na presença de um catalisador? Justifique.

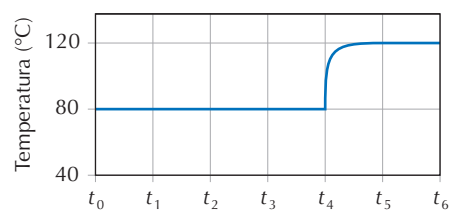
90 (UFRJ) Observe a reação química:



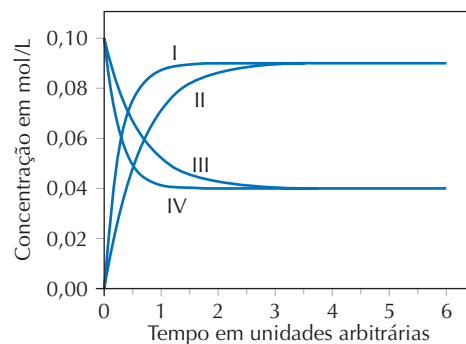
O gráfico concentração *versus* tempo a seguir apresenta alterações na concentração das substâncias NO₂ e N₂O₄ a pressão constante.



O diagrama auxiliar de temperatura *versus* tempo permite analisar a dinâmica da reação apresentada; observe que a reação se dá a uma temperatura de 80 °C no intervalo de tempo de t₀ a t₄ e de 120 °C entre t₅ e t₆.



- a) Calcule a constante de equilíbrio (K_c) da reação a 80 °C.
- b) Analisando o comportamento do sistema entre t₄ e t₅, explique por que a reação química representada é exotérmica.
- 91 (Unicamp-SP) A figura abaixo representa, do ponto de vista cinético, a evolução de uma reação química hipotética na qual o reagente A se transforma no produto B. Das curvas I, II, III e IV, duas dizem respeito à reação catalisada e duas, à reação não-catalisada.



- a) Quais das curvas representam as concentrações de A e de B, em função do tempo, para a reação não-catalisada? Indique a curva que se refere à concentração de A e a curva que se refere à concentração de B.
- b) Calcule o valor da constante de equilíbrio para a reação de transformação de A em B.

Capítulo 6

EQUILÍBRIOS IÔNICOS EM SOLUÇÕES AQUOSAS

SHEILA TERRY / SPL-STOCK PHOTOS



Peagâmetro utilizado para medir a acidez ou a alcalinidade do solo.

Tópicos do capítulo

- 1 Equilíbrios iônicos em geral
- 2 Equilíbrio iônico na água/pH e pOH
- 3 Hidrólise de sais

Leitura: *Acidez estomacal*

Apresentação do capítulo

Vamos estudar, neste capítulo, os equilíbrios iônicos em solução aquosa, um dos casos mais importantes de equilíbrios químicos em geral.

Embora as leis e princípios dos equilíbrios iônicos sejam praticamente iguais às leis e princípios dos equilíbrios em geral, vamos apresentar aplicações muito úteis em nosso dia-a-dia.

Assim, por exemplo, a medida e o controle do pH, ou seja, da acidez ou basicidade das soluções, é usada em inúmeras reações de pesquisa em laboratórios; no estudo dos solos, pois o pH influi na produção agrícola; no controle das águas para o consumo humano; no controle das águas de piscinas; etc.

Em nosso organismo, existem órgãos que só funcionam sob controle muito preciso do valor do pH, como os órgãos dos sistemas respiratórios e digestório. Prosseguindo nosso estudo, vamos conhecer também a importância das soluções-tampão nos processos biológicos ocorridos em nosso corpo.

1 EQUILÍBRIOS IÔNICOS EM GERAL

1.1. Conceitos iniciais

Equilíbrio iônico é o caso particular dos equilíbrios químicos em que aparecem íons. Os íons estão presentes em todas as soluções aquosas. Por exemplo:

- na água do mar, existem íons Ca^{2+} formadores dos corais e das carapaças de vários animais marinhos;
- no soro fisiológico, há os íons Na^+ , numa concentração de 0,9%;
- quando uma gota de chuva dissolve o H_2SO_4 da poluição atmosférica, verifica-se o seguinte equilíbrio (presente na chuva ácida):



Dos equilíbrios iônicos em solução aquosa, um dos mais importantes é o que ocorre na ionização de ácidos e bases, como por exemplo:

- ácido cianídrico: $\text{HCN} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CN}^-$
- hidróxido de amônio: $\text{NH}_4\text{OH} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$

A quantidade de íons presentes em uma solução pode ser verificada pela condutividade elétrica dessa solução, o que pode ser feito por meio de uma montagem como a da figura ao lado. Se a quantidade de íons for alta, haverá muitos íons em solução, então a luz da lâmpada será intensa; caso contrário, se a quantidade de íons for baixa, haverá poucos íons em solução e a luz da lâmpada será fraca.

Como acontece em qualquer equilíbrio, aqui também serão definidos um **grau de equilíbrio** (α) e uma **constante de equilíbrio** (K_c), que agora recebem nomes particulares:

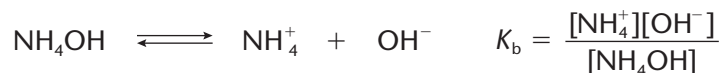
α : grau de ionização

K_c : constante de ionização, também representada por K_i (ou K_a , no caso dos ácidos, ou ainda K_b , no caso das bases).

O grau de ionização segue a definição geral:

$$\alpha = \frac{\text{(Quantidade de mols dissociados)}}{\text{(Quantidade inicial de mols)}}$$

A constante de ionização segue normalmente a lei de Guldberg-Waage. Para os equilíbrios de HCN e NH_4OH já mencionados, temos:



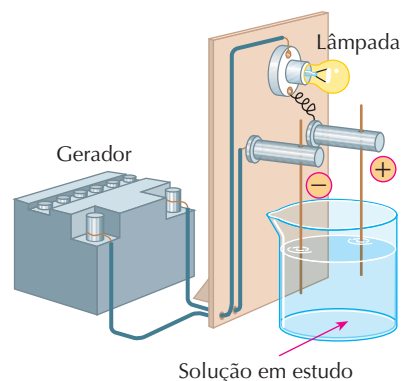
É importante notar que:

- quando o valor numérico de K é alto, mostrando que o numerador da fração é muito maior do que o denominador, conclui-se que a dissociação também é alta; dizemos, nesse caso, que o **eletrólito é forte**, e o valor de α é próximo de 100%;
- quando o valor numérico de K é baixo, mostrando que o numerador da fração é muito menor do que o denominador, conclui-se que a dissociação também é baixa; dizemos, nesse caso, que o **eletrólito é fraco**, e o valor de α é próximo de 0%.



IGNACIO SABATER / CID

A lagosta possui uma espessa carapaça, que lhe serve de sustentação e proteção.



Por exemplo:

Ácido	K_a	Força
$\text{HCl} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{Cl}^-$	$1,0 \cdot 10^7$ (valor muito alto)	Forte
$\text{HNO}_2 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{NO}_2^-$	$4,7 \cdot 10^{-4}$ (valor baixo)	Fraco
$\text{HCN} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CN}^-$	$4,9 \cdot 10^{-10}$ (valor muito baixo)	Muito fraco

Devemos ainda observar que a constante de equilíbrio é usada, em geral, para **eletrólitos fracos** e em **soluções diluídas**, pois somente nesses casos o valor numérico de K permanece realmente constante. Conseqüentemente, os valores usuais de K_a e K_b são muito baixos, tornando-se usual, por questão de comodidade, expressá-los por meio de logaritmos, segundo as definições:

$$\text{p}K_a = -\log K_a \quad \text{e} \quad \text{p}K_b = -\log K_b$$

Desse modo, os três exemplos da tabela acima ficarão:

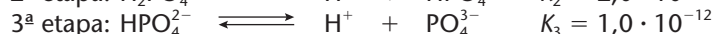
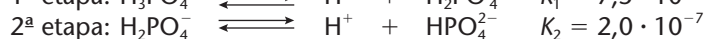
- HCl : $K_a = 1,0 \cdot 10^7 \Rightarrow \text{p}K_a = -7,0$
- HNO_2 : $K_a = 4,7 \cdot 10^{-4} \Rightarrow \text{p}K_a = +3,3$
- HCN : $K_a = 4,9 \cdot 10^{-10} \Rightarrow \text{p}K_a = +9,3$

Enfim, quanto **menor** for o valor de K_a , **maior** será o valor correspondente de $\text{p}K_a$.

OBSERVAÇÕES

1ª Tanto α como K aumentam com a temperatura.

2ª No caso de um poliacido (ou de uma polibase), a ionização é gradativa, ionizando-se um H^+ (ou um OH^-) por vez. Por exemplo, no caso de H_3PO_4 , temos:



Nesses casos, definimos um α e um K para cada etapa. Tanto α como K vão diminuindo de uma etapa para outra. Por esse motivo, em alguns exercícios, considera-se apenas a primeira etapa.

1.2. Lei da diluição de Ostwald

A lei da diluição de Ostwald relaciona o grau de ionização com o volume (diluição) da solução. Podemos deduzi-la usando a tabela já explicada nos cálculos do equilíbrio. Vamos supor n (mols) do eletrólito BA , dissolvidos em V (litros) de solução, e apresentando o grau de ionização igual a α . Teremos:

	$BA \rightleftharpoons B^+ + A^-$	
Quantidade inicial de mols	n	Zero
Quantidade de mols ionizados	$n\alpha$	$n\alpha$
Quantidade de mols no equilíbrio	$n - n\alpha$	$n\alpha$
Concentrações em mol/L no equilíbrio	$\frac{n(1 - \alpha)}{V}$	$\frac{n\alpha}{V}$

Wilhelm Ostwald

Químico alemão, nasceu em 1853 e faleceu em 1932.

Em 1871 entrou para a Universidade de Dorpat, onde passou a lecionar Física em 1875. Tornou-se professor de Físico-Química em Riga (1881) e na Universidade de Leipzig (1887), onde desenvolveu sua teoria sobre as constantes de dissociação dos ácidos. Juntamente com Arrhenius e Van't Hoff, Ostwald é considerado um dos fundadores da Físico-Química, pois melhorou métodos e aparelhos de pesquisa, além de reunir, em Leipzig, um importante grupo de pesquisadores nessa disciplina.

Ostwald recebeu o Prêmio Nobel de Química em 1909, por seus trabalhos sobre catálise.



GARCIA/ELAYO/CID

Portanto:

$$K = \frac{[B^+][A^-]}{[BA]} \Rightarrow K = \frac{\frac{n\alpha}{V} \cdot \frac{n\alpha}{V}}{\frac{n(1-\alpha)}{V}} \Rightarrow K = \frac{n\alpha^2}{V(1-\alpha)}$$

Essa última fórmula é a chamada **lei da diluição de Ostwald**.

Observe que, para eletrólitos muito fracos, α é muito pequeno, e podemos admitir, nesse caso, que $1 - \alpha \approx 1$. Assim, a lei de Ostwald pode ser particularizada:

$$K = \frac{n}{V} \cdot \alpha^2 \Rightarrow K = \eta \alpha^2$$

Vamos agora rearranjar a penúltima equação, para verificar como α depende de V :

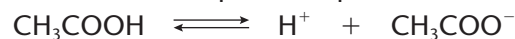
$$K = \frac{n\alpha^2}{V(1-\alpha)} \Rightarrow KV = \frac{n\alpha^2}{1-\alpha}$$

Quando $V \rightarrow \infty$ (isto é, a diluição tende a ser infinita), o primeiro membro, KV , tende ao infinito. Para manter a igualdade, o segundo membro, $\frac{n\alpha^2}{1-\alpha}$, também deve tender ao infinito, o que só vai ocorrer se $1 - \alpha$ tender a zero, ou se α tender a 1, isto é, a 100%.

Podemos, então, enunciar a **lei da diluição de Ostwald** da seguinte maneira:

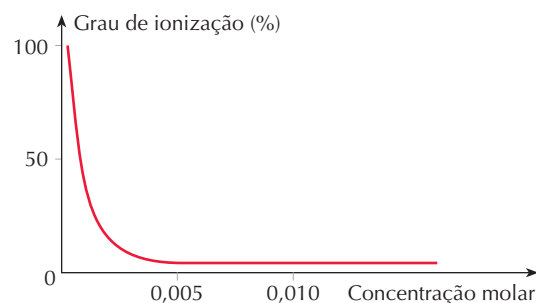
O grau de ionização de um eletrólito aumenta, tendendo para 100%, à medida que a solução se dilui.

Em uma solução aquosa de ácido acético, por exemplo, temos:



O efeito da diluição é mostrado na tabela e no gráfico seguintes:

Concentração da solução (mol/L)	Grau de ionização de CH_3COOH (a 25 °C)
0,1	1,35%
0,01	4,30%
0,001	12,40%
0,0001	33,50%



Podemos explicar a lei da diluição de Ostwald dizendo que, em soluções muito diluídas, é mais difícil a possibilidade de os íons positivos e negativos se reencontrarem para refazer a molécula da substância inicial. Em outras palavras, a reação inversa é cada vez menos provável, predominando então a reação direta, isto é, a ionização do eletrólito.

1.3. Efeito do íon comum

O efeito do íon comum corresponde a uma aplicação do princípio de Le Chatelier aos equilíbrios iônicos.

Seja, por exemplo, um ácido fraco, em solução aquosa:



Vamos supor que, a seguir, seja adicionado à solução o sal NaCN, derivado do próprio ácido:



Essa dissociação é total, pois todo sal de sódio é eletrólito forte e produz o íon CN^- , que é **comum ao ácido**.



O aumento de $[\text{CN}^-]$ desloca o equilíbrio $\text{HCN} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CN}^-$ no sentido do HCN (princípio de Le Chatelier), isto é, **diminui a ionização do ácido HCN**.

O mesmo aconteceria a uma solução de base fraca se a ela fosse adicionado um sal da própria base. Resumindo:

Efeito do íon comum é a diminuição da ionização de um ácido ou base fraca, por influência de um sal do próprio ácido ou base.

Embora esse enunciado corresponda ao caso mais freqüente do efeito do íon comum, podemos generalizar e dizer (sempre de acordo com o princípio de Le Chatelier):

Efeito do íon comum é o deslocamento da posição de equilíbrio de um eletrólito, causado pela adição de um segundo eletrólito (em geral mais forte), possuidor de um íon em comum com o primeiro.

1.4. Efeito de íons não comuns

Convém lembrar também que há íons **não comuns** a um equilíbrio iônico, que podem deslocá-lo. Seja, por exemplo, a dissociação de um ácido qualquer:



Se, à solução desse ácido, adicionarmos uma base qualquer, ocorrerá dissociação da base:

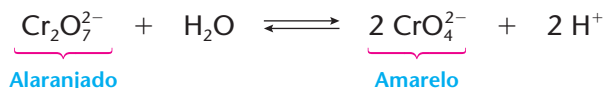


Os íons OH^- da base neutralizarão os íons H^+ do ácido, segundo a reação:



Isso equivale a retirar H^+ do equilíbrio $\text{HCN} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CN}^-$, o que, de acordo com o princípio de Le Chatelier, vai deslocá-lo para a direita (lado de H^+ e CN^-), ou seja, vai forçar a dissociação do ácido. Tal fato é importante, pois, em consequência, a base pode consumir todo o ácido, tanto o ácido já dissociado em H^+ e CN^- , como as moléculas de HCN ainda não dissociadas.

Outro exemplo interessante, em que se pode visualizar o deslocamento de um equilíbrio iônico, é obtido dissolvendo-se $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ em água, quando ocorre o seguinte equilíbrio:



Adicionando-se a esse equilíbrio algumas gotas de solução concentrada de NaOH, ela consumirá os H^+ do segundo membro, e o equilíbrio se deslocará no sentido do CrO_4^{2-} . Em consequência disso, notaremos que a coloração da solução passará de alaranjada para amarela.

RECRUTA ZERO



Mort Walker



Reprodução proibida. Art. 184 do Código Penal e Lei 9.610 de 19 de fevereiro de 1998.



REVISÃO

Responda em seu caderno

- O que acontece com o grau de ionização de um eletrólito à medida que uma solução se dilui?
- O efeito de um íon comum sobre uma ionização é consequência de que princípio? E em que esse efeito resulta?
- Quando a adição de um íon não comum afetará uma ionização?



EXERCÍCIOS

Registre as respostas em seu caderno

- 1 (Fatec-SP) Utilizando um dispositivo constituído por dois eletrodos conectados a uma lâmpada, testou-se o grau de condutibilidade elétrica de volumes iguais de duas soluções aquosas, uma do ácido **HA** e outra do ácido **HB**. Os resultados foram os seguintes:

Intensidade da luz da lâmpada $\left\{ \begin{array}{l} \bullet \text{ solução de HA: muito intensa} \\ \bullet \text{ solução de HB: fraca} \end{array} \right.$

De acordo com esses resultados, quais as soluções de **HA** e **HB**, respectivamente?

- CH_3COOH 0,01 mol/L e CH_3COOH 0,1 mol/L
- CH_3COOH 0,1 mol/L e H_2SO_4 0,1 mol/L
- HCl 0,1 mol/L e CH_3COOH 0,1 mol/L
- HCl 0,01 mol/L e H_2SO_4 0,1 mol/L
- HCl 0,001 mol/L e H_2SO_4 0,1 mol/L

- 2 (UFSM-RS) X, Y e Z representam três ácidos que, quando dissolvidos em um mesmo volume de água, à temperatura constante, comportam-se de acordo com a tabela ao lado.

Analise as afirmações, considerando os três ácidos.

- X representa o mais forte.
- Z representa o mais fraco.
- Y apresenta o maior grau de ionização.

Está(ão) correta(s):

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

	Número de mols dissolvidos	Número de mols ionizados
X	20	2
Y	10	7
Z	5	1

- 3 (PUC-MG) A tabela ao lado se refere a dados de forças relativas de ácidos em soluções aquosas, à temperatura ambiente. Das soluções aquosas abaixo, a melhor condutora de eletricidade é:

- 0,1 mol/L de HNO_2
- 0,1 mol/L de HBr
- 0,1 mol/L de CH_3COOH
- 0,1 mol/L de HBrO
- 0,1 mol/L de HIO

Ácidos	Constante de ionização (K_a)
HBr	$6,0 \cdot 10^{-2}$
HNO_2	$4,5 \cdot 10^{-4}$
CH_3COOH	$1,8 \cdot 10^{-5}$
HBrO	$2,1 \cdot 10^{-9}$
HIO	$2,3 \cdot 10^{-11}$

- 4 (Unigranrio-RJ) Qual dos sais abaixo poderia diminuir o grau de ionização da base NH_4OH ?

- NaCl
- NaNO_3
- NH_4Cl
- K_2SO_4
- CaCl_2

- 5 (UFU-MG) Os compostos orgânicos biodegradáveis podem sofrer decomposição por microorganismos, sob condições anaeróbicas, com produção de gases como metano (CH_4), amônia (NH_3) e gás sulfídrico (H_2S). Em relação aos gases citados:

- explique por que os gases NH_3 e H_2S , quando produzidos em água, dissolvem-se em quantidades bem maiores que o CH_4 , que se desprende rapidamente para a atmosfera;
- explique, usando equações de reações químicas, por que a solubilidade do NH_3 aumenta com a quantidade de gás carbônico (CO_2), dissolvido na água.

Dados: $K_a(\text{H}_2\text{CO}_3) = 4,45 \times 10^{-7}$ $K_a(\text{HCO}_3^-) = 4,68 \times 10^{-11}$ $K_b(\text{NH}_3) = 1,8 \times 10^{-5}$

Exercício resolvido

- 6 O grau de dissociação iônica do ácido acético, em solução 0,02 mol/L, é 3% a 25 °C. Calcule a constante de ionização do ácido acético a 25 °C.

Resolução

Os problemas comuns sobre equilíbrio iônico envolvem a molaridade da solução, a constante de equilíbrio e o grau de equilíbrio, e podem ser resolvidos com auxílio da tabela que já foi usada para os equilíbrios em geral (página 192). É evidente que, preenchendo a tabela em mol/L desde o início, não será necessária a última linha, isto é, a divisão pelo volume total da solução.

	CH ₃ COOH	⇌	H ⁺	+	CH ₃ COO ⁻
Quantidade inicial de mols (já "por litro")	0,02		Zero		Zero
Quantidade de mols ionizados	0,02 · 0,03 = 0,0006		0,0006		0,0006
Quantidade de mols no equilíbrio (já "por litro")	0,02 - 0,0006 = 0,0194		0,0006		0,0006

Aplicando a expressão da constante de ionização do ácido acético, temos:

$$K_a = \frac{[H^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} \Rightarrow K_a = \frac{0,0006 \cdot 0,0006}{0,0194} \Rightarrow K_a = 1,86 \cdot 10^{-5}$$

Observação: A resolução deste problema torna-se imediata com o uso da expressão da lei da diluição de Ostwald:

$$K = \frac{n\alpha^2}{V(1-\alpha)}$$

(Essa expressão foi deduzida com o uso da tabela da página 220.) Simplificando ainda mais, lembramos que o quociente $\frac{n}{V}$ representa a molaridade (m) da solução. Então:

$$K = \frac{m\alpha^2}{1-\alpha} \Rightarrow K_a = \frac{0,02 \cdot (0,03)^2}{1-0,03} \Rightarrow K_a = 1,86 \cdot 10^{-5}$$

Generalizando, observamos que essa última fórmula resolve qualquer problema envolvendo K , α , m .

Uma simplificação ainda maior pode ser feita quando o valor de α é muito pequeno. Nesse caso, $1 - \alpha$ é praticamente igual a 1, e a última fórmula se reduz a:

$$K = m\alpha^2$$

Se aplicarmos essa última fórmula ao problema, temos:

$$K_a = 0,02 \cdot (0,03)^2 \Rightarrow K_a = 1,8 \cdot 10^{-5}$$

Veja que esse valor é muito próximo do obtido acima.

A fórmula assim escrita é particularmente útil para o cálculo de α de eletrólitos muito fracos, quando teremos:

$$\alpha = \sqrt{\frac{K}{m}} \quad (\text{para } \alpha \text{ muito menor que } 1)$$

- 7 (UFPA) A partir da constante de ionização do ácido acético, que é igual a $1,8 \cdot 10^{-5}$, qual o grau de ionização de uma solução 0,045 M do referido ácido?
 a) 2% b) 4% c) 8% d) 20% e) 50%
- 8 (UFBA) Um determinado produto de limpeza, de uso doméstico, é preparado a partir de $2,5 \times 10^{-3}$ mol de NH₃ para cada litro de produto. A 25 °C, esse produto contém, dentre outras espécies químicas, $1,0 \times 10^{-10}$ mol/L de H⁺ (aq). Considere-se que a equação de ionização da amônia em água é NH₃ (g) + H₂O (l) → NH₄⁺ (aq) + OH⁻ (aq). Calcule, em porcentagem, o grau de ionização da amônia nesse produto.

EXERCÍCIOS COMPLEMENTARES

Registre as respostas em seu caderno

- 9 (Ceeteps-SP) Considere volumes iguais de soluções 0,1 mol · L⁻¹ dos ácidos listados a seguir, designados por I, II, III e IV e seus respectivos K_a:

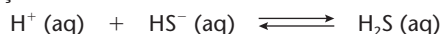
Ácido	Fórmula	K _a
I. Ácido etanóico	CH ₃ COOH	1,7 · 10 ⁻⁵
II. Ácido monocloroacético	CH ₂ ClCOOH	1,3 · 10 ⁻³
III. Ácido dicloroacético	CHCl ₂ COOH	5,0 · 10 ⁻²
IV. Ácido tricloroacético	CCl ₃ COOH	2,3 · 10 ⁻¹

Como será a concentração de H⁺?

- a) Maior na solução do ácido IV.
 b) Maior na solução do ácido I.
 c) A mesma nas soluções dos ácidos II e III.
 d) A mesma nas soluções dos ácidos I, II, III e IV.
 e) Menor na solução do ácido IV.
- 10 Qual é a molaridade de uma solução de ácido cianídrico, sabendo-se que ele está 0,01% dissociado e que a constante de ionização, na mesma temperatura, é $7,2 \cdot 10^{-10}$?

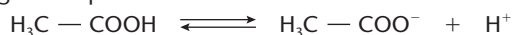


- 11 (F. Santo André-SP) Ao realizar-se a reação



verificou-se que, no equilíbrio, $[\text{H}_2\text{S}] = 0,8 \text{ mol/L}$ e $[\text{HS}^-] = 0,2 \text{ mol/L}$. O valor da constante de equilíbrio na temperatura em que a experiência foi realizada é $K = 1,0 \cdot 10^7$. Nas condições da experiência, qual é a concentração de íons $\text{H}^+ \text{ — } [\text{H}^+] \text{ —}$, em mol/L?

- 12 (Fuvest-SP) No vinagre ocorre o seguinte equilíbrio:



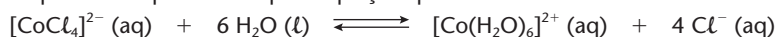
Que efeito provoca nesse equilíbrio a adição de uma substância básica? Justifique a sua resposta.

- 13 (UFC-CE) A aplicação do princípio de Le Chatelier possibilita o controle da direção e da extensão de uma determinada reação química. Um exemplo típico é o equilíbrio entre as formas rosa e azul dos íons cobalto.



Identifique a alternativa que apresenta uma ação sobre o sistema, que favorece a formação da solução de cor azul.

- a) Diminuição da concentração de Cl^- .
 b) Diminuição da temperatura.
 c) Diluição da solução.
 d) Aumento da concentração de água.
 e) Adição de cloreto de sódio aquoso.
- 14 (FMTM-MG) A sílica gel (“bolinhas azuis”) é um material com propriedades desidratantes, utilizado em laboratórios químicos e para transporte de materiais eletroeletrônicos. Em atmosfera úmida, a sílica gel absorve moléculas de água do ambiente tornando-se rosa. A sílica gel pode ser regenerada por aquecimento em estufa, tornando-se azul novamente. A reação envolvida nesse processo pode ser representada pela equação química:



Considere as seguintes afirmações quanto ao equilíbrio químico:

- I. Em atmosfera seca, o equilíbrio da reação é deslocado para a direita.
 II. A formação de $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ indica a presença de umidade.
 III. Na adição de cloreto de sódio, observa-se o mesmo efeito no deslocamento do equilíbrio químico provocado pela adição de ácido clorídrico concentrado.
- Está correto o contido em:
- a) I, II e III. b) I e II, apenas. c) I e III, apenas. d) II, apenas. e) III, apenas.

2 EQUILÍBRIO IÔNICO NA ÁGUA/pH E pOH

2.1. Introdução

À idéia de **ácido** está associado o sabor azedo, como acontece com o vinagre e o limão; e, à idéia de **base** (ou **álcali**), estão associados um sabor adstringente e uma sensação semelhante à provocada pelo sabão, ao tato. Os chamados **ácidos de Arrhenius**, por ionização, produzem H^+ , e as bases de Arrhenius produzem OH^- . O **confronto ácido** \times **base** é muito importante para compreender o comportamento das substâncias químicas.

Várias vezes, temos insistido na importância das **medições** na ciência. Pois bem, neste item vamos falar exatamente como se mede esse **caráter ácido-básico**. Esse assunto é de grande importância, não só nos trabalhos científicos como também no cotidiano. Nos clubes, é muito comum a medida do pH da água das piscinas; muitas vezes, é necessário corrigi-lo, com a adição de produtos químicos apropriados. O mesmo acontece com os aquários para criação de peixes. É comum também o controle da **acidez do solo**, para possibilitar certas culturas agrícolas. E grande, atualmente, é a preocupação com as chamadas **chuvas ácidas** e suas conseqüências.



Kit utilizado para medir o pH e a concentração de cloro em piscinas.

A vida dos animais é condicionada pela maior ou menor acidez ou basicidade do ambiente; certos peixes, por exemplo, toleram águas mais ácidas do que os camarões e as lagostas podem suportar. O sangue humano deve ter um equilíbrio perfeito entre o caráter ácido e o básico, pois, caso contrário, a própria vida corre perigo.

HAGAR

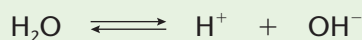


Chris Browne

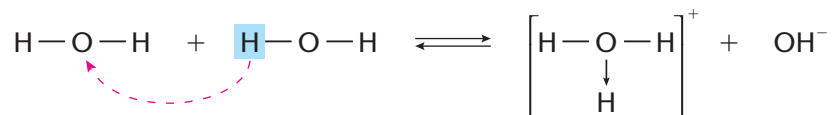


2.2. Equilíbrio iônico na água/produto iônico da água

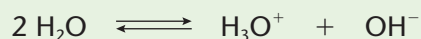
A água pura se ioniza segundo a equação:



Na verdade, esse processo é mais bem explicado pela **auto-ionização** da água:



Veja que a primeira molécula de água provocou a ruptura da segunda molécula, formando os íons H_3O^+ (hidrônio) e OH^- (oxidrila). Abreviadamente, podemos escrever:



Apesar de esta última equação ser mais correta do que a primeira, vamos, como é usual, continuar usando a equação abreviada ($\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$).

Assim como acontece com todas as ionizações, também a da água é reversível e vai atingir um equilíbrio, que é denominado **equilíbrio iônico da água**, em que teremos, como sempre:

- o grau de ionização (α);
- a constante de ionização $\left(K = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} \right)$.

Acontece que a ionização da **água pura** é extremamente baixa. Na montagem da página 219, por exemplo, a lâmpada nem iria acender. Com montagens mais sofisticadas, porém, pode-se medir a condutividade elétrica da água pura e chegar aos seguintes valores aproximados:

- grau de ionização: $\alpha \approx 1,81 \cdot 10^{-9}$ (o que equivale a dizer que, de cada 555.000.000 de moléculas de água, apenas **uma** se ioniza);
- constante de ionização: $K = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} \approx 1,81 \cdot 10^{-16}$ (a 25 °C).

Nessa última fórmula, podemos fazer a seguinte simplificação: se, no equilíbrio iônico da água $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$, temos apenas 1 molécula de H_2O dissociada em cada 555.000.000 de moléculas de H_2O iniciais, podemos concluir que a quantidade e a concentração da água — $[\text{H}_2\text{O}]$ — são praticamente as mesmas, antes e depois da ionização. Em outras palavras, podemos concluir que $[\text{H}_2\text{O}]$ é constante. Sendo assim, teremos:

$$\underbrace{K \cdot [\text{H}_2\text{O}]}_{\text{Constante}} = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 1,81 \cdot 10^{-16}$$



Esse produto constante é chamado de **produto iônico da água** e é representado por K_w (o índice **w** vem da palavra inglesa *water*).

Considerando a densidade da água pura igual a 1 g/mL, concluiremos que 1 litro de água pesa 1.000 g e contém:

$$n = \frac{m}{M} = \frac{1.000}{18} \Rightarrow n = 55,5 \text{ mols de H}_2\text{O}$$

Uma vez que estamos falando em 1 litro de água, temos: $[\text{H}_2\text{O}] = 55,5 \text{ mol/L}$. Levando esse valor à expressão de K_w , teremos:

$$K_w = K \cdot [\text{H}_2\text{O}] = 1,81 \cdot 10^{-16} \cdot 55,5 \Rightarrow K_w = 1,00 \cdot 10^{-14} \text{ (a } 25 \text{ }^\circ\text{C)}$$

Produto iônico da água: $K_w = 1,00 \cdot 10^{-14}$ (a 25 °C)

Assim como acontece com todas as constantes de equilíbrio, também K_w varia com a temperatura, como mostramos na tabela:

Temperatura	K_w
0 °C	$0,11 \cdot 10^{-14}$
25 °C	$1,00 \cdot 10^{-14}$
40 °C	$3,0 \cdot 10^{-14}$
100 °C	$51,3 \cdot 10^{-14}$

Vejamos agora o que acontece com os valores das concentrações de H^+ e OH^- em água pura, em soluções ácidas e em soluções básicas.

Em água pura

Na ionização $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$, vemos que 1 mol de H^+ forma-se junto com 1 mol de OH^- ; temos, pois, $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$, e como $K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}$, resulta que:

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7}$$

Em soluções aquosas ácidas

Juntando-se à água um ácido (como o HCl, por exemplo), teremos a seguinte situação:

- o HCl é forte, e se ioniza bastante: $\text{HCl} \longrightarrow \text{H}^+ + \text{Cl}^-$;
- os H^+ do ácido, que são muito numerosos, vão se confundir com os poucos H^+ da água, **aumentando** a concentração de H^+ ;
- o aumento da quantidade total de H^+ desloca o equilíbrio:



no sentido do H_2O (efeito do íon comum, ou seja, princípio de Le Chatelier);

- com o deslocamento do equilíbrio para a esquerda, o processo consome OH^- , **diminuindo** a concentração de OH^- .

Resumindo, teremos em soluções aquosas ácidas:

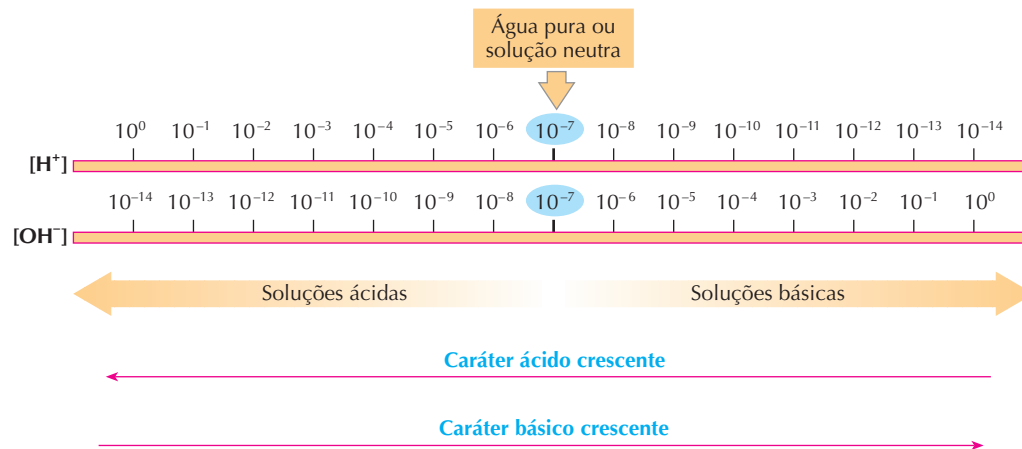
- $[\text{H}^+]$ aumenta $\Rightarrow [\text{H}^+] > 10^{-7}$;
- $[\text{OH}^-]$ diminui $\Rightarrow [\text{OH}^-] < 10^{-7}$;
- desse modo, permanece constante o produto: $K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}$.

Em soluções aquosas básicas

Adicionando à água uma base, podemos concluir, por idêntico raciocínio, que:

- $[\text{OH}^-]$ aumenta $\Rightarrow [\text{OH}^-] > 10^{-7}$;
- $[\text{H}^+]$ diminui $\Rightarrow [\text{H}^+] < 10^{-7}$;
- produto $[\text{H}^+][\text{OH}^-]$ continua constante (10^{-14}).

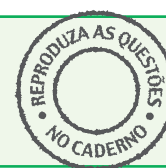
Essas conclusões podem ser resumidas pelas seguintes escalas:



REVISÃO

Responda em seu caderno

- Qual é o valor do produto iônico da água em temperatura ambiente?
- Em água pura, quais os valores de $[H^+]$ e $[OH^-]$ nas soluções ácidas e nas básicas?



EXERCÍCIOS

Registre as respostas em seu caderno

15 (Mackenzie-SP)

	Soluções	$[H^+]$
I	Urina	$1 \cdot 10^{-6}$
II	Clara de ovo	$1 \cdot 10^{-8}$
III	Lágrima	$1 \cdot 10^{-7}$
IV	Café	$1 \cdot 10^{-5}$

Com os dados da tabela, pode-se afirmar que:

- I, II, III e IV são soluções ácidas.
- somente II é uma solução básica.
- somente I, III e IV são soluções ácidas.

- somente I, II e III são soluções básicas.
- somente III é solução básica.

16 (FEI-SP) Pode-se diminuir a acidez de uma solução aquosa acrescentando a ela o quê?

- Vinagre.
- Suco de limão.
- Amoníaco.
- Sal de cozinha.
- Ácido muriático.

17 (Ceeteps-SP) A concentração de íons H^+ (aq) de uma certa solução aquosa é $2,0 \cdot 10^{-5}$ mol/L (dado: $K_w = 1,0 \cdot 10^{-14}$ a $25^\circ C$). Sendo assim, nessa mesma solução a concentração de íons OH^- (aq), em mol/L, deve ser:

- $5,0 \cdot 10^{-10}$
- $2,0 \cdot 10^{-10}$
- $5,0 \cdot 10^{-9}$
- $5,0 \cdot 10^{-8}$
- $2,0 \cdot 10^9$

2.3. Os conceitos de pH e de pOH

Nas escalas acima, vimos que os valores de $[H^+]$ e de $[OH^-]$, que indicam o caráter ácido ou básico das soluções aquosas, são expressos por números com expoentes negativos (como 10^{-3} ou 10^{-10} , por exemplo). Considerando que o uso de expoentes negativos não é cômodo, o químico dinamarquês Soren Sørensen (1868-1939) propôs, em 1909, o uso de logaritmos para transformar aqueles valores em números mais cômodos. Surgiram então as seguintes definições:

$$pH = -\log [H^+] \quad \text{e} \quad pOH = -\log [OH^-]$$

A letra **p** minúscula que aparece nessas notações deriva de **potência**, lembrando o expoente que aparece na definição dos logaritmos. Sendo assim, costuma-se também dizer que:

- pH é a potência hidrogeniônica;
- pOH é a potência hidroxiliônica.

REVISÃO MATEMÁTICA — LOGARITMOS

Faremos agora uma rápida revisão do conceito de logaritmo, que será de grande importância para a continuação do assunto que estamos desenvolvendo. Lembramos que os logaritmos foram introduzidos na Matemática no século XVII pelo matemático escocês John Napier (1550-1617), para simplificar as operações de multiplicação, divisão, potenciação e radiciação.

Assim, por exemplo, na igualdade $1.000 = 10^3$, o **expoente 3** é chamado de **logaritmo do número 1.000 na base 10** e se escreve:

$$\log_{10} 1.000 = 3 \quad \text{ou} \quad \log_{10} 10^3 = 3$$

No estudo geral dos logaritmos são consideradas outras bases, diferentes de 10, para generalizar a definição acima. A base 10, porém, é bastante comum; nela os logaritmos são chamados de decimais e, por comodidade, omite-se o número 10, junto ao símbolo **log**; assim, escrevendo-se apenas $\log 1.000$, já se subentende tratar-se da base 10. Em nosso estudo, vamos considerar somente os **logaritmos decimais**.

Em Matemática, demonstram-se quatro **propriedades operatórias** dos logaritmos, que serão importantes para nosso estudo, a saber:

- logaritmo de um produto: $\log(a \cdot b) = \log a + \log b$
- logaritmo de um quociente: $\log\left(\frac{a}{b}\right) = \log a - \log b$
- logaritmo de uma potência: $\log a^b = b \cdot \log a$
- logaritmo de uma raiz: $\log \sqrt[b]{a} = \frac{\log a}{b}$

Com o uso dos logaritmos decimais, todas as considerações feitas no item anterior se simplificam. De fato, no tocante ao produto iônico da água ($K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}$), temos:

- do produto: $[\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}$
- extraíndo os logaritmos: $\log [\text{H}^+] + \log [\text{OH}^-] = -14$
- e trocando os sinais: $-\log [\text{H}^+] - \log [\text{OH}^-] = 14$
- chegamos a: $\text{pH} + \text{pOH} = 14$

Sem dúvida, esta última expressão é mais simples que as primeiras.

No que diz respeito aos valores de $[\text{H}^+]$ e de $[\text{OH}^-]$ em água pura, em soluções ácidas e em soluções básicas, eles também se simplificam, pois:

a) em água pura: $\text{pH} = \text{pOH} = 7$

b) em soluções ácidas:

$$[\text{H}^+] > 10^{-7} \Rightarrow \log [\text{H}^+] > -7 \Rightarrow -\log [\text{H}^+] < 7 \Rightarrow \text{pH} < 7$$

$$[\text{OH}^-] < 10^{-7} \Rightarrow \log [\text{OH}^-] < -7 \Rightarrow -\log [\text{OH}^-] > 7 \Rightarrow \text{pOH} > 7$$

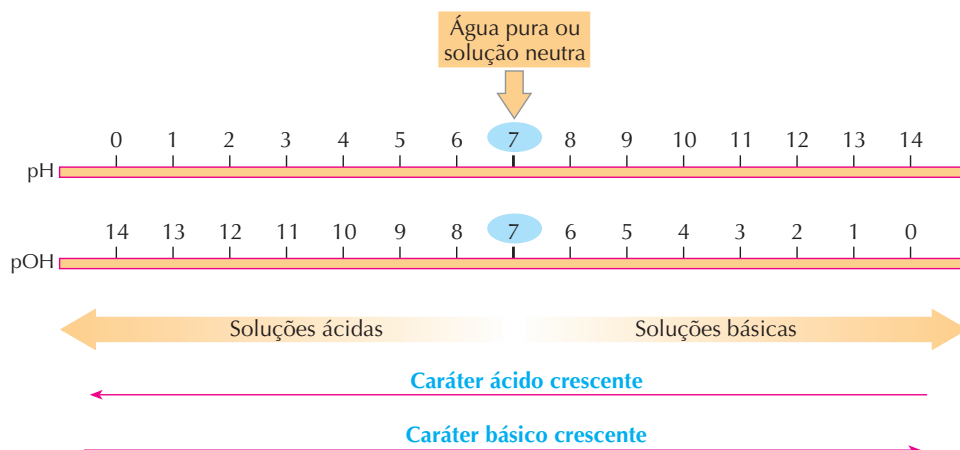
c) em soluções básicas:

$$[\text{H}^+] < 10^{-7} \Rightarrow \log [\text{H}^+] < -7 \Rightarrow -\log [\text{H}^+] > 7 \Rightarrow \text{pH} > 7$$

$$[\text{OH}^-] > 10^{-7} \Rightarrow \log [\text{OH}^-] > -7 \Rightarrow -\log [\text{OH}^-] < 7 \Rightarrow \text{pOH} < 7$$

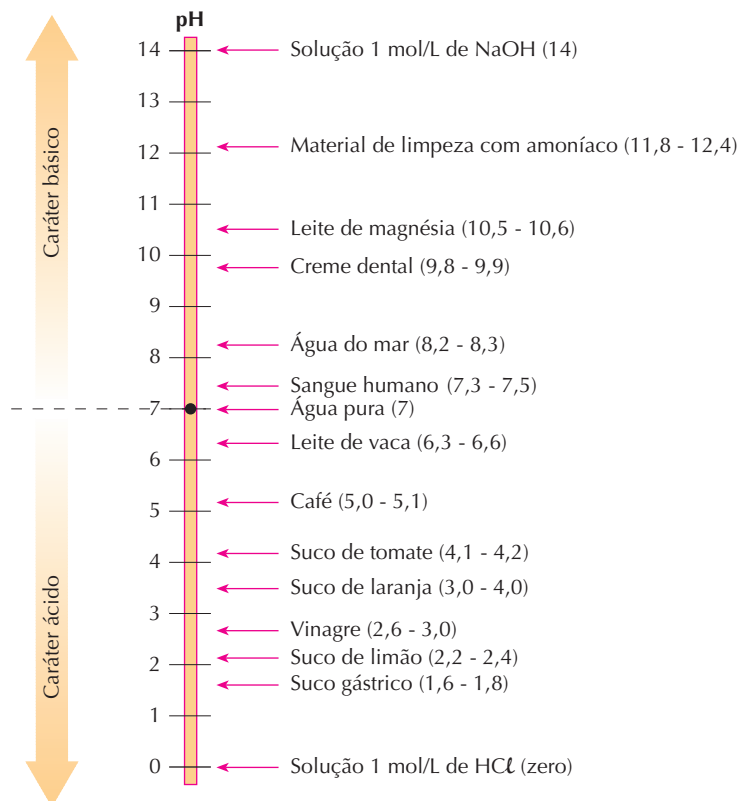
Em resumo:

Água pura	pH = 7	pOH = 7
Soluções ácidas	pH < 7	pOH > 7
Soluções básicas	pH > 7	pOH < 7



Enfim, a escala de pH é bem mais cômoda para medir a acidez ou basicidade de uma solução. Ressaltamos que a escala de pH é usada com muito mais frequência que a escala de pOH.

Abaixo mostramos o pH de alguns produtos de uso diário, entre outras soluções incluídas como referência.



Em agricultura, o conhecimento do pH do solo é de grande importância. No Brasil, predominam os **solos ácidos**, com pH variando entre 4,5 e 5,9. Cada cultura, por sua vez, exige um pH adequado para seu melhor desenvolvimento (por exemplo: arroz, 5,0 a 6,5; café, 5,5 a 7,0; milho de 5,5 a 7,5; etc.). Daí a necessidade que existe, em muitas ocasiões, de **corrigir** o pH do solo, com a adição, por exemplo, de calcário (CaCO_3), que é um sal de **reação básica** (esse processo é chamado **calagem**).

OBSERVAÇÕES

1ª Quanto maior for a acidez de uma solução, maior será a concentração de H^+ , porém menor será o pH. Por exemplo:

Água pura	$[H^+] = 10^{-7}$	Acidez ↑ crescente	pH = 7	pH ↓ decrecente
Solução HCl 0,0001 mol/L	$[H^+] = 10^{-4}$		pH = 4	
Solução HCl 0,1 mol/L	$[H^+] = 10^{-1}$		pH = 1	

Para grandes variações na concentração de H^+ , resultam pequenas variações do pH: se $[H^+]$ passa de 0,0001 para 0,1 mol/L, então o pH passa de 4 para 1.

Note ainda que, se a acidez aumentar demasiadamente (solução concentrada de ácido), de modo que $[H^+] > 1$ mol/L, resultará $pH < 0$.

Por isso dizemos que **somente tem sentido falar em pH para soluções aquosas e diluídas**.

2ª Considere um ácido fraco HA e admita os valores da tabela abaixo, apenas como exemplo:

	HA	\rightleftharpoons	H^+	+	A^-
Molaridade inicial	0,050		Zero		Zero
Ionizaram-se	0,001	→	0,001		0,001
Molaridade no equilíbrio	0,049		0,001		0,001

No exemplo, temos:

$$[H^+] = 0,001 = 10^{-3} \Rightarrow \boxed{pH = 3}$$

Note que o $pH = 3$ indica a concentração dos H^+ que **realmente estão ionizados** no equilíbrio; por isso se costuma dizer que o pH indica a **acidez real** ou **acidez atual** da solução.

O valor 0,049 mol/L indica a concentração dos HA não ionizados, **mas que poderão ionizar-se no futuro**, isto é, indica a **acidez potencial** da solução.

Por fim, a soma $0,001 + 0,049 = 0,050$ (veja que é a própria molaridade inicial ou total, da solução) indica a **acidez total** da solução. É esse valor que deverá ser levado em conta, na hora em que o ácido HA reagir com uma base forte.

3ª Em decorrência do uso do pH, a letra **p** minúscula passou a significar, em Química, $-\log$. Assim, é comum aparecer:

$$pK_w = -\log K_w = -\log 10^{-14} = 14 \text{ (para a água)}$$

$$\left. \begin{aligned} pK_a &= -\log K_a \text{ (para os ácidos)} \\ pK_b &= -\log K_b \text{ (para as bases)} \end{aligned} \right\}$$

REVISÃO

Responda em seu caderno

- Qual é o valor da soma do pH com o pOH?
- Qual o valor do pH e do pOH em água pura?
- Qual o valor do pH e do pOH em soluções ácidas?
- Qual o valor do pH e do pOH em soluções básicas?
- De acordo com a acidez de uma solução, como varia o pH? E em relação à alcalinidade de uma solução?



EXERCÍCIOS

Registre as respostas em seu caderno

Atenção: É necessária uma revisão dos principais conceitos e propriedades dos logaritmos. A revisão dada à página 229 facilitará a resolução dos exercícios que virão a seguir.

Cálculo do pH e do pOH

Exercício resolvido

- 18 (FEI-SP) Qual o pH de uma solução cuja concentração hidrogeniônica é 10^{-8} ? A solução é ácida, neutra ou básica?

Resolução

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

Foi dado que: $[\text{H}^+] = 10^{-8}$

$$\text{Então: } \text{pH} = -\log 10^{-8} \Rightarrow \boxed{\text{pH} = 8}$$

Sendo $\text{pH} > 7$, podemos afirmar que a **solução é básica**.

- 19 (Cesgranrio-RJ) Considerando que a concentração de íons H_3O^+ em um ovo fresco é $0,00000001\text{M}$, o valor do pH será igual a:
- a) 2 c) 6 e) 10
b) 4 d) 8
- 20 (UFMS-RS) Para sobreviverem, os animais aquáticos apresentam limites de resistência em relação ao pH das águas em que habitam. Por exemplo, o pH de sobrevivência das conchas é 5,5, dos camarões é 5,8, dos caramujos é 7,0 e dos paramécios é 9,0. A seguir, analise e complete a tabela para as soluções.

Solução	pH	$[\text{H}^+]$
A	7	$= 1 \cdot 10^{-7}$
B		$< 1 \cdot 10^{-7}$
C		$> 1 \cdot 10^{-7}$

De acordo com a informação e com os dados obtidos na tabela, pode-se dizer que sobreviverão, nas soluções B e C, respectivamente:

- a) camarões e paramécios.
b) caramujos e camarões.
c) conchas e paramécios.
d) paramécios e caramujos.
e) paramécios e conchas.
- 21 (UFF-RJ) Sabe-se que uma determinada solução aquosa apresenta uma concentração de hidroxila igual a $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$. Identifique o pH dessa solução.
- a) 3,00 c) 8,40 e) 13,00
b) 4,80 d) 11,00

Exercício resolvido

- 22 (PUC-MG) A análise de uma determinada amostra de refrigerante detectou $\text{pH} = 3$. A concentração de íons H^+ nesse refrigerante é, em mol/L :

- a) 10^{-3} d) 10^{-8}
b) 10^{-6} e) 10^{-11}
c) 10^{-7}

Resolução

Nas questões anteriores, o valor da concentração de íons H^+ foi dado e pediu-se o pH. Esta questão representa o “caminho inverso”, pois o pH é dado e pede-se a concentração de íons H^+ . Pela definição do logaritmo, a resposta é imediata:

$$\text{pH} = 3 \Rightarrow [\text{H}^+] = 10^{-3} \text{ mol/L}$$

Alternativa a.

- 23 (Mackenzie-SP) Qual a concentração de íons hidrogênio num suco de laranja que possui $\text{pH} = 4,0$?
- a) $4 \cdot 10^{14} \text{ mol/litro}$ d) $1 \cdot 10^{-10} \text{ mol/litro}$
b) $1 \cdot 10^4 \text{ mol/litro}$ e) $4 \cdot 10^{-10} \text{ mol/litro}$
c) $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol/litro}$
- 24 (Faap-SP) O vinagre é uma substância muito utilizada como tempero em saladas. Sabe-se que uma amostra de vinagre apresentou pH igual a 2,0. Isso corresponde a uma solução de ácido acético. Qual a concentração, em mol/L de íons H^+ , dessa solução de ácido acético?
- a) 55,50 c) 1,00 e) 10,10
b) 0,01 d) 0,10
- 25 (UEMG) Vários produtos de limpeza apresentam amônia em sua constituição. O rótulo de um desses produtos indica $\text{pH} = 11$. Isso significa que a concentração de cátions hidroxônio e a de ânions hidroxila nesse produto são, respectivamente:
- a) $1 \cdot 10^{-3}$ e $1 \cdot 10^{-11}$ c) $1 \cdot 10^{-11}$ e $1 \cdot 10^{-3}$
b) $1 \cdot 10^{-11}$ e $1 \cdot 10^{-7}$ d) $1 \cdot 10^{-11}$ e $1 \cdot 10^{-11}$

Exercício resolvido

- 26 Calcule o pH de uma solução cuja concentração hidrogeniônica é $[\text{H}^+] = 3,45 \cdot 10^{-11} \text{ mol/L}$. (Dado: $\log 3,45 = 0,54$)

Resolução

A definição $\text{pH} = -\log [\text{H}^+]$ aplicada a esta questão nos dá:

$$\text{pH} = -\log (3,45 \cdot 10^{-11})$$

Lembrando a propriedade matemática que diz: “o logaritmo de um produto é a soma dos logaritmos dos fatores”, temos:

$$\text{pH} = -(\log 3,45 + \log 10^{-11})$$

$$\text{pH} = -(0,54 - 11) \Rightarrow \boxed{\text{pH} = 10,46}$$

- 27 (UFMS) O valor da concentração hidrogeniônica, $[\text{H}^+]$, do sangue, quando medido a 25°C , é $4,5 \cdot 10^{-8} \text{ mol/L}$ ($\log 2,2 = 0,35$; $\log 4,5 = 0,65$). Com base nesses dados, o que é correto afirmar?
- (01) $[\text{OH}^-] = 1,0 \cdot 10^{-14} \text{ mol/L} - 4,5 \cdot 10^{-8} \text{ mol/L}$
(02) $[\text{OH}^-] = \frac{1,0 \cdot 10^{-14} \text{ mol/L}}{4,5 \cdot 10^{-8} \text{ mol/L}}$
(04) $[\text{OH}^-] = 2,2 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L}$
(08) $\text{pH} < 7$, portanto o sangue está ácido.
(16) $\text{pH} > 7$, portanto o sangue está fracamente básico.
(32) nessa temperatura o sangue é neutro, ou seja, seu $\text{pH} = 7$.

- 28 (Unifor-CE) Espremendo-se uma maçã, obteve-se um suco cuja $[H^+] = 3,8 \times 10^{-4}$ mol/L. Como é esse suco? (Dado: Produto iônico da água = 1×10^{-14})
- a) ácido, com $pH > 7$ d) básico, com $pH > 7$
 b) ácido, com $pH < 7$ e) básico, com $pH < 7$
 c) neutro, com $pH = 7$

Exercício resolvido

- 29 Qual é a concentração hidrogeniônica de uma solução de pH igual a 12,4? (Dado: $\log 3,98 = 0,6$)

Resolução

Os exercícios anteriores davam a concentração de íons H^+ e pediam o valor do pH. Agora estamos no "caminho inverso", já que foi dado o pH e pedida a concentração de íons H^+ .

Por definição: $pH = -\log [H^+]$

Dado do problema: $pH = 12,4$

Então: $\log [H^+] = -12,4 \Rightarrow [H^+] = 10^{-12,4}$

Esta já é a resposta pedida. No entanto não é usual dar respostas na forma de potências de 10 com expoentes decimais e negativos, como o valor obtido ($10^{-12,4}$). Além disso, foi dado no enunciado que $\log 3,98 = 0,6$, o que significa que $3,98 = 10^{0,6}$ (pela própria definição de logaritmo). Assim, podemos escrever:

$$10^{-12,4} = 10^{-13} \cdot 10^{0,6}$$

Portanto:

$$[H^+] = 10^{0,6} \cdot 10^{-13} \Rightarrow [H^+] = 3,98 \cdot 10^{-13} \text{ mol/L}$$

- 30 Qual é a concentração hidrogeniônica de uma solução de pH igual a 2,7? (Dado: $\log 2 = 0,3$)

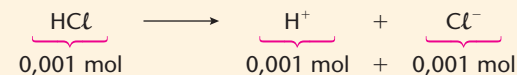
O pH e a concentração das soluções

Exercício resolvido

- 31 Qual é o pH de uma solução milimolar de ácido clorídrico?

Resolução

Temos uma solução de HCl de $m = 0,001$ mol/L. Considerando que o HCl é um ácido forte e está bastante diluído, podemos considerá-lo totalmente ionizado ($\alpha = 1$ ou 100%). Assim, temos:



Como $[H^+] = 0,001$ ou 10^{-3} mol/L, resulta:

$$pH = 3$$

- 32 (Vunesp) A 25 °C, qual é o pOH de uma solução de ácido clorídrico, de concentração 0,10 mol/L, admitindo-se dissociação total do ácido?
- a) 10^{-13} c) 1 e) 13
 b) 10^{-1} d) 7
- Dados (a 25 °C): $[H^+][OH^-] = 1,0 \cdot 10^{-14}$
 $pOH = -\log [OH^-]$
- 33 (Ceub-DF) A 25 °C, uma solução aquosa de NaOH tem concentração $1,0 \cdot 10^{-1}$ mol/L. Qual o pH dessa solução?
- a) 0,01 c) 1 e) 13
 b) 0,1 d) 7

- 34 (UFRGS-RS) Qual das soluções aquosas a seguir apresenta o pH mais elevado?
- a) NaOH 0,1 mol/L
 b) NaCl 0,5 mol/L
 c) H_2SO_4 1,0 mol/L
 d) HCl 1,0 mol/L
 e) KOH 0,2 mol/L

Exercício resolvido

- 35 Em solução aquosa 0,1 M, o ácido acético está 1,0% ionizado. Calcule a concentração hidrogeniônica e o pH da solução.

Resolução

Nos quatro exercícios anteriores, apareceram ácidos e bases fortes, em soluções diluídas, nas quais a ionização pode ser considerada total ou completa ($\alpha = 1$ ou 100%). Nesta questão, fala-se em um **ácido fraco**, sendo dado seu grau de ionização ($\alpha = 1\%$ ou $\alpha = 0,01$). O caminho mais fácil, para resolver esta questão, será retomar a tabela que já usamos nos exercícios de equilíbrio químico. Assim sendo, temos:

	CH_3COOH	\longrightarrow	H^+	$+$	CH_3COO^-
Molaridade inicial	0,1		Zero		Zero
Ionizam-se $\alpha = 1\%$ ou $\alpha = 0,01$	$0,1 \cdot 0,01 = 10^{-3}$		10^{-3}		10^{-3}
Molaridade no equilíbrio	$0,1 - 10^{-3}$		10^{-3}		10^{-3}

Note que o pH é um valor que sempre se refere a essa posição da tabela de cálculo.

$$[H^+] = 10^{-3}$$

$$pH = 3$$

Observação: No caso em que α é muito baixo, temos:

$$[H^+] = m\alpha = 0,1 \cdot 0,01$$

$$[H^+] = 10^{-3}$$

$$pH = 3$$

- 36 (Unip-SP) O fluoreto de hidrogênio (HF) é um ácido que se encontra 10% ionizado em solução 0,1 mol/L. O pH dessa solução vale:
- a) 13 d) 1
 b) 12 e) 0,1
 c) 2
- 37 (Vunesp-SP) Dois comprimidos de aspirina, cada um com 0,36 g desse composto, foram dissolvidos em 200 mL de água.
- a) Calcule a concentração molar da aspirina nessa solução, em mol/L.
 (Dado: massa molar da aspirina = 180 g/mol)
- b) Considerando a ionização da aspirina segundo a equação:
- $$C_9H_8O_4(aq) \rightleftharpoons C_9H_7O_4^-(aq) + H^+(aq)$$
- e sabendo que ela se encontra 5% ionizada, calcule o pH dessa solução.

O pH e a diluição das soluções

Exercício resolvido

- 38 (PUC-MG) A concentração hidrogeniônica do suco de limão puro é 10^{-2} mol/L. O pH de um refresco preparado com 30 mL de suco de limão e água suficiente para completar 300 mL é igual a:
a) 2 b) 3 c) 4 d) 6 e) 11

Resolução

O suco de limão vai ser diluído de 30 mL para 300 mL. Lembrando que, na diluição, $Vm = V'm'$, temos, neste problema:

$$30 \cdot 10^{-2} = 300 \cdot [H^+]$$

$$[H^+] = 10^{-3} \text{ mol/L} \Rightarrow \boxed{\text{pH} = 3}$$

Alternativa b.

- 39 (UCS-RS) Um jogador de futsal tomou dois copos de água após o primeiro tempo de jogo. Em decorrência disso, 50 mL do seu suco gástrico (com pH = 1) diluíram-se nos 450 mL da água ingerida. O pH do suco gástrico diluído na solução resultante logo após a ingestão da água pelo jogador é:
a) 2,0 b) 3,0 c) 4,0 d) 5,0 e) 6,0
- 40 (PUC-PR) 50 cm³ de uma solução de monobase forte 0,3 M são diluídos com água até completar o volume de 150 cm³, à temperatura ambiente. Calcule o pH da solução obtida.
a) 3,00 b) 12,00 c) 13,00 d) 1,00 e) 2,00

Exercício resolvido

- 41 (Mackenzie-SP) A análise feita durante um ano da chuva da cidade de São Paulo forneceu um valor médio de pH igual a 5. Comparando-se esse valor com o do pH da água pura, percebe-se que a $[H^+]$ na água da chuva é, em média:
a) 2 vezes menor. d) 2 vezes maior.
b) 5 vezes maior. e) 100 vezes menor.
c) 100 vezes maior.

Resolução

Para a chuva ácida: $\text{pH} = 5 \Rightarrow [H^+]_1 = 10^{-5}$
Para a água pura: $\text{pH} = 7 \Rightarrow [H^+]_2 = 10^{-7}$

$$\text{Então: } \frac{[H^+]_1}{[H^+]_2} = \frac{10^{-5}}{10^{-7}} \Rightarrow \boxed{\frac{[H^+]_1}{[H^+]_2} = 100}$$

Alternativa c.

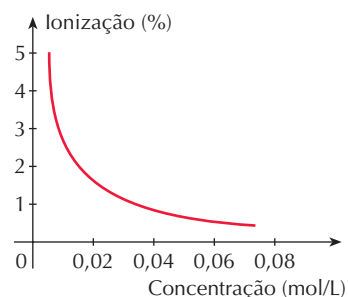
- 42 (Enem-MEC) A chuva em locais não poluídos é levemente ácida. Em locais onde os níveis de poluição são altos, os valores do pH da chuva podem ficar abaixo de 5,5, recebendo, então, a denominação de "chuva ácida". Esse tipo de chuva causa prejuízos nas mais diversas áreas: construção civil, agricultura, monumentos históricos, entre outras.
A acidez da chuva está relacionada ao pH da seguinte forma: concentração de íons hidrogênio = $10^{-\text{pH}}$, sendo que o pH pode assumir valores entre 0 e 14.
Ao realizar o monitoramento do pH da chuva em Campinas (SP) nos meses de março, abril e maio de 1998, um centro de pesquisa coletou 21 amostras, das quais quatro têm seus valores mostrados na tabela:

Mês	Amostra	pH
Março	6ª	4
Abril	8ª	5
Abril	14ª	6
Mai	18ª	7

- A análise da fórmula e da tabela permite afirmar que:
I. da 6ª para a 14ª amostra ocorreu um aumento de 50% na acidez.
II. a 18ª amostra é a menos ácida dentre as expostas.
III. a 8ª amostra é dez vezes mais ácida que a 14ª.
IV. as únicas amostras de chuvas denominadas ácidas são a 6ª e a 8ª.
São corretas apenas as afirmativas:
a) I e II. c) I, II e IV. e) II, III e IV.
b) II e IV. d) I, III e IV.

- 43 (Fatec-SP) O ácido nicotínico, ou niacina ($C_6H_4NO_2H$), é um ácido fraco.

O gráfico ao lado mostra como seu grau de ionização varia de acordo com a concentração de suas soluções aquosas (medidas à temperatura ambiente).



- Sobre esse gráfico, foram feitas as seguintes afirmações:
I. A ionização do ácido nicotínico aumenta à medida que a concentração da solução aumenta.
II. O pH de uma solução de ácido nicotínico não depende da concentração da solução.
III. Quanto maior a concentração da solução, menor a porcentagem de íons $C_6H_4NO_2^-$ em relação às moléculas $C_6H_4NO_2H$.

Com base nas afirmações qual a alternativa correta?

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

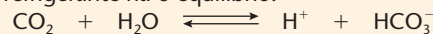
O pH e o deslocamento do equilíbrio

Exercício resolvido

- 44 (Fuvest-SP) À temperatura ambiente, o pH de um certo refrigerante, saturado com gás carbônico, quando em garrafa fechada, vale 4. Ao abrir-se a garrafa, ocorre escape de gás carbônico. Qual deve ser o valor do pH do refrigerante depois de a garrafa aberta?
a) pH = 4 c) $4 < \text{pH} < 7$ e) $7 < \text{pH} < 14$
b) $0 < \text{pH} < 4$ d) pH = 7

Resolução

No refrigerante há o equilíbrio:

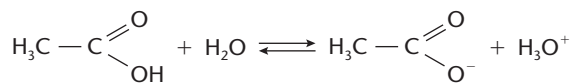


Ocorrendo escape de CO_2 , o equilíbrio se desloca para a esquerda, consumindo H^+ . A solução torna-se então **menos** ácida e seu pH aumenta, em relação ao pH inicial que vale 4.

Logo: $\boxed{4 < \text{pH} < 7}$

Alternativa c.

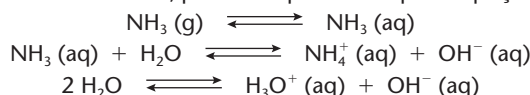
- 45 (UCDB-MS) O ácido acético, sendo um ácido fraco, dissocia-se parcialmente em solução aquosa, conforme a seguinte reação:



Quais são os efeitos da adição de acetato de sódio nesse equilíbrio e no pH da solução?

- desloca o equilíbrio para a direita e aumenta o pH.
- desloca o equilíbrio para a esquerda e diminui o pH.
- não tem efeito no equilíbrio e aumenta o pH.
- desloca o equilíbrio para a esquerda e não altera o pH.
- desloca o equilíbrio para a esquerda e aumenta o pH.

- 46 (Ceeteps-SP) O estado de equilíbrio existente em um frasco contendo solução de amoníaco, mantido fechado e à temperatura constante, pode ser representado pelas equações:



Se o frasco for aberto e permanecer assim por algumas horas, o que irá acontecer?

- O pH da solução se manterá constante.
 - A concentração de íons NH_4^+ (aq) aumentará.
 - A concentração de íons OH^- (aq) diminuirá.
 - A concentração de NH_3 (g) aumentará.
 - A concentração de NH_3 (aq) se manterá constante.
- 47 (Fuvest-SP) A auto-ionização da água é uma reação endotérmica. Um estudante mediu o pH da água recém-distilada, isenta de CO_2 e a 50°C , encontrando o valor 6,6. Desconfiado de que o aparelho de medida estivesse com defeito, pois esperava o valor 7,0, consultou um colega que fez as seguintes afirmações:
- O seu valor (6,6) pode estar correto, pois 7,0 é o pH da água pura, porém a 25°C .
 - A aplicação do princípio de Le Chatelier ao equilíbrio da ionização da água justifica que, com o aumento da temperatura, aumente a concentração de H^+ .
 - Na água, o pH é tanto menor quanto maior a concentração de H^+ .
- Qual alternativa corresponde a(s) afirmação(ões) correta(s)?
- somente em I.
 - somente em II.
 - somente em III.
 - somente em I e II.
 - em I, II e III.

O pH e o cálculo estequiométrico

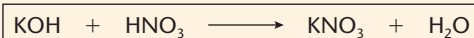
Exercício resolvido

- 48 (Vunesp) 80,0 mL de uma solução aquosa de hidróxido de potássio de concentração 0,250 mol/L são parcialmente neutralizados por 20,0 mL de uma solução aquosa de ácido nítrico de concentração 0,500 mol/L.

- Escreva a equação química da reação de neutralização.
- Sabendo que $\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-]$ e que $\text{pH} + \text{pOH} = 14$, calcule o pH da solução após a adição do ácido.

Resolução

- a) A equação de neutralização é:



- b) Cálculo da quantidade, em mols, de KOH e HNO_3

- Para o KOH: $n_1 = m_1 V_1 = 0,25 \cdot 0,080$
 $n_1 = 0,02$ mol de KOH
- Para o HNO_3 : $n_2 = m_2 V_2 = 0,50 \cdot 0,020$
 $n_2 = 0,01$ mol de HNO_3

Pela equação, a reação ocorre na proporção de 1 mol de KOH para 1 mol de HNO_3 . Sobra 0,01 mol de KOH (0,02 mol – 0,01 mol). Na solução final, KNO_3 e H_2O não influem no pH; 0,01 mol de KOH está agora dissolvido em 100 mL (80,0 mL + 20,0 mL) totais de solução; logo sua molaridade é:

$$\frac{0,01}{0,1} = 0,1 \text{ mol/L}$$

Como o KOH sofre dissociação total:

$$[\text{OH}^-] = 0,1 = 10^{-1}$$

Temos: $\text{pOH} = 1$ e $\text{pH} = 14 - \text{pOH}$

$$\text{Então: } \text{pH} = 14 - 1 \Rightarrow \boxed{\text{pH} = 13}$$

- 49 (UFRJ) As concentrações de $[\text{H}^+]$ e de $[\text{OH}^-]$ típicas de algumas soluções encontradas em sua casa são apresentadas na tabela a seguir. Utilizando esses dados, responda aos dois itens abaixo.

	$[\text{H}^+]$ (mol/L)	$[\text{OH}^-]$ (mol/L)
Leite	10^{-7}	10^{-7}
Água de rejeito da lavanderia	10^{-12}	10^{-2}
Refrigerante	10^{-3}	10^{-11}
Suco de tomate	10^{-4}	10^{-10}
Urina	10^{-6}	10^{-8}

- Determine o pH do refrigerante.
 - Deseja-se neutralizar 100 litros de água de rejeito da lavanderia, contida em um tanque, pela adição de uma solução de 0,5 mol/L de ácido sulfúrico. Determine a quantidade (em litros) de solução ácida a ser utilizada.
- 50 (PUC-SP) O hidróxido de magnésio $\text{Mg}(\text{OH})_2$ é um anti-ácido largamente utilizado. Escolha a alternativa que indica a massa de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ que deve ser adicionada a 1 L de solução para aumentar o seu pH de 1 para 2, admitindo que essa adição **não acarreta** uma variação do volume da solução.
- 0,1 g
 - 2,6 g
 - 5,8 g
 - 12,0 g
 - 5,2 g
- 51 (UFSCar-SP) Em um béquer, um químico misturou 100 mL de uma solução diluída de base forte, XOH , de $\text{pH} = 13$ com 400 mL de uma solução diluída de ácido forte, HA , de $\text{pH} = 2$.
- Dados:
- $$\text{pH} = -\log[\text{H}^+], \text{pOH} = -\log[\text{OH}^-], \text{pH} + \text{pOH} = 14,$$
- e considerando os volumes aditivos e os eletrólitos 100% dissociados, o valor aproximado do pH da solução final é:
- 2
 - 6
 - 8
 - 10
 - 12
- 52 (Vunesp) Um suco de tomate tem $\text{pH} = 4,0$ e um suco de limão tem $\text{pH} = 2,0$. Sabendo que $\text{pH} = -\log [\text{H}^+]$ e $\text{pH} + \text{pOH} = 14$:
- calcule quantas vezes a concentração de H^+ do suco de limão é maior do que a concentração de H^+ do suco de tomate;
 - calcule o volume de solução aquosa de NaOH de concentração 0,010 mol/L, necessário para neutralizar 100 mL de cada um dos sucos.

EXERCÍCIOS COMPLEMENTARES

Registre as respostas em seu caderno

- 53 (Vunesp) As leis de proteção ao meio ambiente proíbem que as indústrias lancem nos rios efluentes com pH menor que 5 ou superior a 8. Os efluentes das indústrias I, II e III apresentam as seguintes concentrações (em mol/L) de H^+ ou de OH^- :

I: $[H^+] = 10^{-3}$ mol/L III: $[OH^-] = 10^{-8}$ mol/L

II: $[OH^-] = 10^{-5}$ mol/L

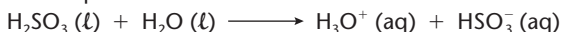
Considerando apenas a restrição referente ao pH, quais os efluentes que podem ser lançados em rios, sem tratamento prévio?

- a) Os da indústria I, somente.
b) Os da indústria II, somente.
c) Os da indústria III, somente.
d) Os das indústrias I e II, somente.
e) Os das indústrias I, II e III.
- 54 (PUC-MG) Uma solução contém 0,04 g/L de hidróxido de sódio totalmente dissociada. O pH dessa solução é igual a:
a) 2 b) 3 c) 8 d) 11 e) 12

- 55 (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, o que se deve adicionar?

- 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 HCl 0,01 mol/L
e) 10 mL de solução NaCl 0,001 mol/L

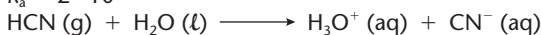
- 56 (PUC-SP) Considere as seguintes reações de ionização e suas respectivas constantes:



$$K_a = 1 \cdot 10^{-2}$$



$$K_a = 2 \cdot 10^{-4}$$



$$K_a = 4 \cdot 10^{-10}$$

Ao se prepararem soluções aquosas de concentração 0,01 mol/L dessas três substâncias, o que se pode afirmar sobre os valores de pH dessas soluções?

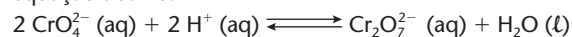
- a) $pH_{(H_2SO_3)} < pH_{(HCO_2H)} < 7 < pH_{(HCN)}$
b) $pH_{(HCN)} < pH_{(HCO_2H)} < pH_{(H_2SO_3)} < 7$
c) $7 < pH_{(H_2SO_3)} < pH_{(HCO_2H)} < pH_{(HCN)}$
d) $pH_{(H_2SO_3)} < pH_{(HCO_2H)} < pH_{(HCN)} < 7$
e) $pH_{(H_2SO_3)} = pH_{(HCO_2H)} = pH_{(HCN)} < 7$
- 57 (FEI-SP) A 25 °C, o pH de uma solução aquosa de um certo eletrólito é igual a 14. Qual a concentração de OH^- dessa solução? (Dado: $pH = -\log [H_3O^+]$)
a) 1 mol/L c) 14 mol/L e) 10^{-14} mol/L
b) 7 mol/L d) 10^{-7} mol/L

- 58 (ITA-SP) A 25 °C, adiciona-se 1,0 mL de uma solução aquosa 0,10 mol/L em HCl a 100 mL de uma solução aquosa 1,0 mol/L em HCl. Qual é o pH da mistura final?
a) 0 b) 1 c) 2 d) 3 e) 4

- 59 (Unicamp-SP) O elemento cálcio reage violentamente com água produzindo gás hidrogênio. Um químico fez reagir 0,10 grama de cálcio com 0,10 dm³ de água. Depois que a reação terminou, ele adicionou mais água, de modo a completar 0,5 dm³ de solução.

- a) Escreva a equação química da reação entre o cálcio e a água.
b) Calcule o pH da solução final.

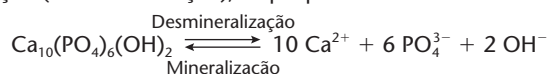
- 60 (UFV-MG) Considere uma solução aquosa de íons cromato (CrO_4^{2-}) e dicromato ($Cr_2O_7^{2-}$), em equilíbrio, conforme a equação abaixo:



Identifique a alternativa **correta**.

- a) A adição de NaOH favorecerá a formação de íons dicromato.
b) A redução no valor do pH favorecerá a formação de íons cromato.
c) A equação acima representa uma reação de oxido-redução.
d) A diluição da solução não causa deslocamento no equilíbrio químico do sistema.
e) A adição de H_2SO_4 deslocará o equilíbrio químico para a direita.

- 61 (Fuvest-SP) O esmalte dos dentes é principalmente hidroxiapatita que, sob certas condições, sofre dissolução (desmineralização), o que provoca a cárie.



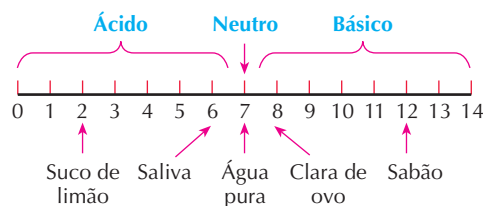
Provoca desmineralização bochechar com:

- I. uma solução aquosa de hipoclorito de sódio (pH = 9);
II. uma solução aquosa de cloreto de sódio (soro fisiológico);

III. vinagre diluído em água.

Dessas afirmações, identifique a(s) correta(s).

- a) A I é correta. d) A I e a II são corretas.
b) A II é correta. e) A II e a III são corretas.
c) A III é correta.
- 62 (Enem-MEC) O pH informa a acidez ou a basicidade de uma solução. A escala abaixo 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 abaixo.

Aluno	Valor de pH
Carlos	4,5
Gustavo	5,5
Simone	5,0
Valéria	6,0
Paulo	4,5

Aluno	Valor de pH
Wagner	5,0
Renata	5,0
Rodrigo	5,5
Augusta	5,0
Eliane	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. d) valores entre 5 e 3.
b) os mesmos valores. e) sempre o valor 7.
c) valores entre 5 e 7.



- 63 (Enem-MEC) Suponha que um agricultor esteja interessado em fazer uma plantação de girassóis. Procurando informação, leu a seguinte reportagem:

Solo ácido não favorece plantio

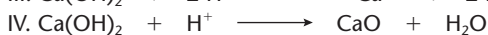
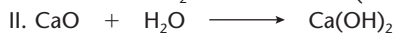
Alguns cuidados devem ser tomados por quem decide iniciar o cultivo do girassol. A oleaginosa deve ser plantada em solos descompactados, com pH acima de 5,2 (que indica menor acidez da terra). Conforme as recomendações da Embrapa, o agricultor deve colocar, por hectare, 40 kg a 60 kg de nitrogênio, 40 kg a 80 kg de potássio e 40 kg a 80 kg de fósforo.

O pH do solo, na região do agricultor, é de 4,8. Dessa forma, o agricultor deverá fazer a "calagem".

(Folha de S. Paulo, 25/9/1996)

Suponha que o agricultor vá fazer calagem (aumento do pH do solo por adição de cal virgem — CaO). De maneira simplificada, a diminuição da acidez se dá pela interação da cal (CaO) com a água presente no solo, gerando hidróxido de cálcio (Ca(OH)₂), que reage com os íons H⁺ (dos ácidos), ocorrendo, então, a formação de água e deixando íons Ca²⁺ no solo.

Considere as seguintes equações:



O processo de calagem descrito acima pode ser representado pelas equações:

- a) I e II.
b) I e IV.
c) II e III.
d) II e IV.
e) III e IV.
- 64 (UFPI) Além da destruição direta da vegetação, a chuva ácida causa danos, também, por tornar solúveis algumas substâncias. Nesse processo, o hidróxido de alumínio do solo reage produzindo Al³⁺ que penetra nas raízes provocando efeito tóxico, conforme representação abaixo:
- $$\text{Al(OH)}_3 (\text{s}) + 3 \text{H}^+ (\text{aq}) \longrightarrow \text{Al}^{3+} (\text{aq}) + 3 \text{H}_2\text{O} (\text{l})$$

Considerando que a chuva ácida em regiões industrializadas tem em média pH igual a quatro, identifique a quantidade de Al³⁺ produzida pela precipitação de 600,0 mL dessa chuva.

- a) 0,3 mg
b) 0,5 mg
c) 0,9 mg
d) 1,2 mg
e) 1,6 mg
- 65 (UGF-RJ) A variação do pH na superfície de um lago pode ser explicada, nas regiões de maior incidência de luz, pela maior atividade fotossintética do fitoplâncton. Nessas regiões, a atividade fotossintética do fitoplâncton acarreta:
- a) liberação de CO₂ e diminuição do pH.
b) consumo de CO₂ e diminuição do pH.
c) liberação de CO₂ e aumento do pH.
d) consumo de CO₂ e aumento do pH.
e) liberação de CO₂ e manutenção do pH.
- 66 (Fuvest-SP) O vírus da febre aftosa não sobrevive em pH < 9 ou pH > 9, condições essas que provocam a reação de hidrólise das ligações peptídicas de sua camada protéica. Para evitar a proliferação dessa febre, pessoas que deixam zonas infectadas mergulham, por instantes, as solas de seus sapatos em uma solução aquosa de desinfetante, que pode ser o carbonato de sódio. Nesse caso, considere que a velocidade da reação de hidrólise aumenta com o aumento da concentração de íons hidroxila (OH⁻). Em uma zona afetada, foi utilizada uma solução aquosa de carbonato de sódio, mantida à temperatura ambiente, mas que se mostrou pouco eficiente. O que bastaria para tornar esse procedimento mais eficaz?
- a) utilizar a mesma solução, porém a uma temperatura mais baixa.
b) preparar uma nova solução utilizando água dura (rica em íons Ca²⁺).
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.

2.4. A medida do valor de pH na prática

Normalmente, a medida do pH de uma solução aquosa pode ser feita com o auxílio de um **peagâmetro** ou de um **indicador ácido-base**.

Peagômetros

São aparelhos que medem a diferença de potencial elétrico existente e que **possuem uma escala já graduada em valores de pH**.

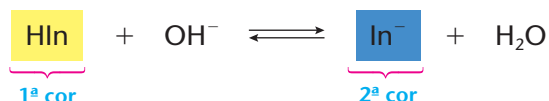
Medida do valor pH, por meio de um peagômetro, de uma solução contendo ácido acético.



ANDREW LAMBERT PHOTOGRAPHY / SPL - STOCK PHOTOS

Indicadores ácido-base

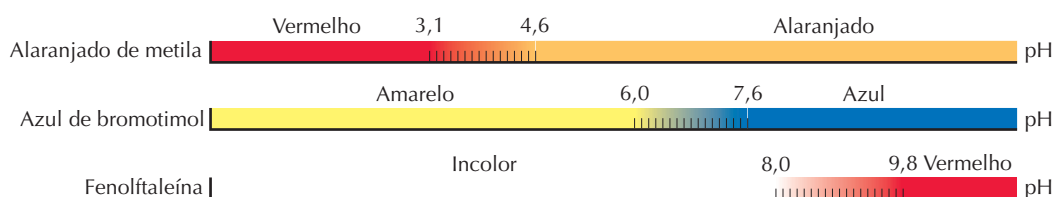
São substâncias orgânicas (que indicaremos por **In**) de fórmulas complexas e **possuidoras de um caráter de ácido fraco (ou de base fraca)**. Se, por exemplo, o indicador for um ácido fraco (HIn), teremos:



Um bom indicador deve ter:

- a **1ª e a 2ª cores bem diferentes**, para que se possa perceber, com facilidade, a mudança de cor;
- a **mudança de cor rápida**, isto é, um excesso de uma **base qualquer** (OH^-) deve deslocar o equilíbrio facilmente para a direita, produzindo a segunda cor; ao contrário, um excesso de um **ácido qualquer** (H^+) deve deslocar o equilíbrio facilmente para a esquerda, produzindo a primeira cor.

Dependendo do indicador escolhido, a mudança de cor (chamada de **viragem do indicador**) ocorre numa faixa de pH diferente. Por exemplo:



O alaranjado de metila é vermelho em pH = 2 (tubo à esquerda); em pH = 7 é alaranjado (à direita).



O azul de bromotimol é amarelo em pH = 4 (tubo à esquerda); em pH = 8 é azul (à direita).



A fenolftaleína é incolor em pH = 6 (tubo à esquerda); em pH = 10 é rósea (à direita).

Como decorrência dessas propriedades, usamos a viragem do indicador para avaliar o pH de uma solução. É comum também o uso dos chamados **indicadores universais**, que são misturas de vários indicadores, cuja cor varia gradativamente, mostrando qual é o pH da solução.



Escala do papel indicador universal mostrando as cores correspondentes às variações de pH.

Outro indicador muito usado em laboratório é o chamado **papel de tornassol** (papel de filtro impregnado com tornassol). Sua faixa de viragem é ampla, de modo que só é usado para indicar se a solução é **nitidamente ácida** (quando ele fica vermelho) ou **nitidamente básica** (quando ele fica azul).

ATIVIDADES PRÁTICAS

ATENÇÃO: Para evitar acidentes, pois haverá a necessidade de manipular objetos quentes, podendo haver risco de queimaduras, RECOMENDAMOS QUE O EXPERIMENTO SEJA REALIZADO PELO PROFESSOR DE MODO DEMONSTRATIVO.

O material marcado com asterisco (*) deve ser preparado em solução adequadamente diluída e MANUSEADO PREFERENCIALMENTE PELO PROFESSOR. Nunca cheire nem experimente substância alguma utilizada nesta atividade.

1ª

Materiais

- folhas de repolho roxo (ou folhas de azaléia ou de gerânio) • liquidificador • água • filtro de papel • filtro
- 2 béqueres de 250 mL • 1 bastão de vidro • 1 lamparina a álcool • 1 tripé • 1 tela para aquecimento • 6 tubos de ensaio • 1 estante para tubos de ensaio • 1 conta-gotas
- suco de limão • suco de laranja • vinagre • antiácidos estomacais • detergente • solução de sabão ou sabonete
- 1 caneta de retroprojektor ou fita adesiva ou etiquetas

Procedimento

- Triture as folhas de repolho roxo (ou as folhas de azaléia ou de gerânio) com pouca água em um liquidificador; ferva brandamente durante 15 minutos e filtre. O extrato assim obtido pode ser utilizado como indicador.
- Ponha um pouco desse extrato em cada um dos seis tubos de ensaio e teste a variação de cor, colocando separadamente em cada um dos tubos já etiquetados gotas de suco de limão, suco de laranja, vinagre, antiácidos estomacais, detergente e solução de sabão (ou sabonete).
- Observe as cores e anote no caderno.

Pergunta

- 1) Quais foram as cores obtidas?

2ª

Materiais

- solução alcoólica de fenolftaleína* • 6 tubos de ensaio
- 1 estante para tubos de ensaio • 1 conta-gotas • suco

- de limão • suco de laranja • vinagre • antiácidos estomacais • detergente • solução de sabão ou sabonete • 1 caneta de retroprojektor ou fita adesiva ou etiquetas

Procedimento

- Coloque algumas gotas de fenolftaleína em cada um dos seis tubos de ensaio e teste a variação de cor, pon-do separadamente em cada um dos tubos já etiquetados gotas de suco de limão, suco de laranja, vinagre, antiácidos estomacais, detergente e solução de sabão (ou sabonete).
- Observe as cores e anote no caderno.

Perguntas

- 1) Quais foram as cores obtidas?
- 2) Compare as cores obtidas neste experimento com as obtidas no experimento anterior, quando foi utilizado o indicador de repolho roxo.

3ª

Materiais

- 6 tiras de papel indicador universal • 6 tubos de ensaio
- 1 estante para tubos de ensaio • 1 conta-gotas • suco de limão • suco de laranja • vinagre • antiácidos estomacais • detergente • solução de sabão ou sabonete • 1 caneta de retroprojektor ou fita adesiva ou etiquetas

Procedimento

- Coloque separadamente em cada um dos tubos já etiquetados gotas de suco de limão, suco de laranja, vinagre, antiácidos estomacais, detergente e solução de sabão (ou sabonete).
- Teste as cores adquiridas pelo papel indicador universal em cada uma das soluções contidas nos tubos.
- Observe as cores e anote no caderno.

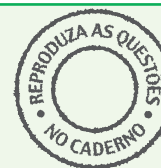
Perguntas

- 1) Quais foram as cores obtidas?
- 2) Compare com as cores obtidas neste experimento com as obtidas nos experimentos anteriores, quando foram utilizados o indicador de repolho roxo e a fenolftaleína.

REVISÃO

Responda em seu caderno

- a) O que são peagâmetros?
- b) O que são indicadores ácido-base?
- c) Como é chamada a mudança de cor de um indicador ácido-base?



EXERCÍCIOS

Registre as respostas em seu caderno

- 67 (Mackenzie-SP) A tabela de pH abaixo mostra o comportamento de um indicador ácido-base.



Qual deve ser o valor do pH para uma amostra de vinagre e a cor do indicador em presença de leite de magnésia?

- a) maior que 7 e rosa.
 - b) menor que 7 e verde.
 - c) maior que 7 e verde.
 - d) igual a 7 e azul.
 - e) menor que 7 e azul.
- 68 (Mackenzie-SP) A tabela a seguir mostra valores aproximados de pH a 25 °C.

Com esses dados, qual a alternativa correta?

- a) pode-se ingerir leite de magnésia para neutralizar o excesso de acidez do estômago.
- b) a água do mar "endurece" os cabelos por ser ácida.
- c) na presença de urina, a fenolftaleína muda de in-color para vermelho.
- d) o suco de tomate, por ser alcalino, é indicado no tratamento de gastrite.
- e) o leite de vaca é uma solução básica.

Soluções	pH
Água do mar	8,0
Suco gástrico	2,5
Leite de magnésia	9,0
Urina	6,0
Suco de tomate	4,0
Leite de vaca	6,5

Certos medicamentos são também tamponados para aumentar sua eficiência ou diminuir contra-indicações. Assim, por exemplo, o ácido acetilsalicílico (aspirina) é tamponado para amino-acetato de alumínio e carbonato de magnésio; com isso, procura-se torná-lo de absorção mais fácil pelo organismo, reduzindo-se efeitos de irritação gástrica.

Nos laboratórios, as soluções-tampão são, em geral:

- ou uma solução de um ácido fraco e um sal correspondente a esse ácido;
- ou uma solução de uma base fraca e um sal correspondente a essa base.

Por exemplo:

- uma solução de ácido acético (0,1 M) e acetato de sódio (0,1 M) tem $\text{pH} = 4,8$ (é um **tampão ácido**);
- uma solução de hidróxido de amônio (0,1 M) e cloreto de amônio (0,1 M) tem $\text{pH} = 9,3$ (é um **tampão básico**).

A tabela a seguir mostra como a adição de pequenas quantidades de HCl (ácido forte) ou NaOH (base forte) altera **rapidamente** o pH da água pura e só altera **lentamente** o pH dessas soluções-tampão:

Quantidades de ácido ou de base adicionada	Variações do pH		
	Em 1 L de água pura	Em 1 L de solução contendo CH_3COOH 0,1 M e CH_3COONa 0,1 M	Em 1 L de solução contendo NH_4OH 0,1 M e NH_4Cl 0,1 M
Adição de base ↑ 10,0 mL de NaOH 0,1 M 1,0 mL de NaOH 0,1 M 0,10 mL de NaOH 0,1 M 0,01 mL de NaOH 0,1 M	11,0	4,9	9,4
	10,0	4,8	9,3
	9,0	4,8	9,3
	9,0	4,8	9,3
pH inicial	7,0	4,8	9,3
Adição de ácido ↓ 0,01 mL de HCl 0,1 M 0,10 mL de HCl 0,1 M 1,0 mL de HCl 0,1 M 10,0 mL de HCl 0,1 M	6,0	4,8	9,3
	5,0	4,8	9,3
	4,0	4,8	9,3
	3,0	4,7	9,2

Podemos, então, definir:

Solução-tampão é a solução que praticamente não sofre variação de pH quando adicionamos uma pequena quantidade de ácido ou de base, mesmo que sejam fortes.

Por que as soluções-tampão resistem às variações de pH?

Expliquemos, por exemplo, o funcionamento da solução-tampão de **ácido acético** (CH_3COOH), que é um **ácido fraco**, e um de **seus sais**, digamos, o **acetato de sódio** (CH_3COONa):

- o ácido (que é fraco) se ioniza pouco: $\text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CH}_3\text{COO}^-$
Na solução, predominam as moléculas inteiras CH_3COOH
O CH_3COO^- é um íon comum
- o sal, por sua vez, está totalmente dissociado: $\text{CH}_3\text{COONa} \longrightarrow \text{Na}^+ + \text{CH}_3\text{COO}^-$
Na solução, predominam os íons

Juntando um ácido qualquer a essa solução, seus H^+ serão imediatamente consumidos pelo primeiro equilíbrio acima ($\text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CH}_3\text{COO}^-$), que se deslocará para a esquerda. Desse modo, **a acidez não aumenta e o pH não varia**. Note que não faltará CH_3COO^- para o equilíbrio $\text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CH}_3\text{COO}^-$ se deslocar para a esquerda, porque a segunda reação ($\text{CH}_3\text{COONa} \longrightarrow \text{Na}^+ + \text{CH}_3\text{COO}^-$) garante um bom estoque de CH_3COO^- (evidentemente, há um limite).



Por outro lado, juntando uma base qualquer à solução-tampão, seus OH^- serão imediatamente consumidos pelo H^+ da ionização do CH_3COOH , resultando $\text{H}^+ + \text{OH}^- \longrightarrow \text{H}_2\text{O}$. Desse modo, **a basicidade não aumenta e o pH não varia**. Note que também não faltará H^+ para reagir com o OH^- da base adicionada, pois o CH_3COOH é um ácido fraco e, portanto, ainda existem muitas moléculas inteiras de CH_3COOH que continuarão se dissociando e fornecendo mais e mais H^+ .

É claro que essa solução-tampão somente resistirá às variações de pH enquanto todo o CH_3COOH (ou o seu sal, o CH_3COONa) não tiver sido totalmente consumido.

De modo idêntico, pode-se explicar o funcionamento de uma solução-tampão de **base fraca** e um **sal correspondente a essa base**, como no caso citado (NH_4OH e NH_4Cl).

OBSERVAÇÃO

Embora de pouca importância para o nosso curso, existem fórmulas que permitem calcular o pH das soluções-tampão:

• para tampões de ácido fraco e seu sal:
$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{sal}]}{[\text{ácido}]}$$

• para tampões de base fraca e seu sal:
$$\text{pH} = \text{p}K_w - \text{p}K_b - \log \frac{[\text{sal}]}{[\text{base}]}$$

Essas fórmulas são conhecidas como **equações de Henderson-Hasselbach**.

UM TAMPÃO VITAL — NOSSO SANGUE

O sangue é vital para o funcionamento do organismo. Para que as trocas gasosas ocorram normalmente, o sangue deve estar tamponado com pH em torno de 7,4. Um dos sistemas que contribuem para o tamponamento do sangue é formado por H_2CO_3 e NaHCO_3 .

Se, por problemas respiratórios, a respiração se tornar lenta, haverá eliminação deficiente de CO_2 , que provocará o deslocamento do equilíbrio $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$ para a direita, aumentando a concentração de íons H^+ e tornando o sangue mais ácido. Com $\text{pH} < 7,35$, dizemos que há **acidose sanguínea**, cujo sintoma inicial é a desorientação, seguida de coma e morte.

Ao contrário, se a respiração se tornar acelerada, devido a exercícios físicos intensos ou escalada em grandes altitudes, ocasiões em que o organismo absorve mais oxigênio, haverá maior eliminação de CO_2 , o que tornará o sangue mais básico. Com $\text{pH} > 7,45$, dizemos que há **alcalose sanguínea**, cujo sintoma inicial são convulsões, que podem levar à morte.

ATIVIDADE PRÁTICA

ATENÇÃO: Os materiais marcados com asterisco (*) devem ser preparados em solução adequadamente diluída e **MANUSEADOS EXCLUSIVAMENTE PELO PROFESSOR**.

Nunca cheire nem experimente substância alguma utilizada nesta atividade.

Materiais

- 5 mL de CH_3COOH (aq) 0,2 mol/L*
- 5 mL de NaCH_3COO (aq) 0,2 mol/L*
- alaranjado de metila
- água
- solução alcoólica de fenolftaleína
- HCl (aq) 0,1 mol/L*
- NaOH (aq) 0,1 mol/L*
- 4 tubos de ensaio
- 1 estante para tubos de ensaio
- 2 conta-gotas
- 1 caneta de retro-projetor ou fita adesiva ou etiquetas

Procedimento

- Prepare uma solução misturando 5 mL de ácido acético 0,2 mol/L com 5 mL de solução de acetato de sódio 0,2 mol/L.
- Prepare quatro tubos de ensaio, etiquetando-os como 1, 2, 3 e 4, e colocando, em cada um deles, sepa-

radamente: tubo 1: 5 mL de solução preparada (ácido acético e acetato de sódio) e algumas gotas de alaranjado de metila; tubo 2: 5 mL de água e algumas gotas de alaranjado de metila; tubo 3: 5 mL de solução preparada (ácido acético e acetato de sódio) e algumas gotas de fenolftaleína; tubo 4: 5 mL de água e algumas gotas de fenolftaleína. • Nos tubos 1 e 2, acrescente, lentamente, gota a gota, a solução de ácido clorídrico e meça, em cada tubo, o número de gotas necessário para a viragem do indicador. • Anote no caderno o número de gotas necessário em cada uma das situações. • Nos tubos 3 e 4, acrescente lentamente, gota a gota, a solução de hidróxido de sódio e meça, em cada tubo, o número de gotas necessário para a viragem do indicador. • Anote no caderno o número de gotas que será necessário em cada uma das situações.

Perguntas

- 1) Explique o que ocorreu nos tubos 1 e 2.
- 2) Explique o que ocorreu nos tubos 3 e 4.





REVISÃO

Responda em seu caderno

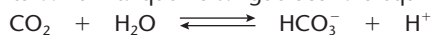
- O que é solução-tampão?
- Do que é formada uma solução-tampão?
- Indique algumas situações em que o emprego de soluções-tampão é importante.



EXERCÍCIOS

Registre as respostas em seu caderno

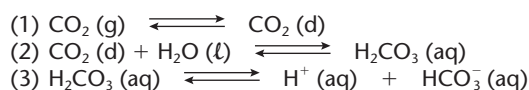
- 73 (FEI-SP) Dadas as substâncias NaCl, H₂O, NH₄Cl, Na₂SO₄, CH₃COONa, KBr, KOH, NH₃, NaOH, HBr, HCl, H₂SO₄ e CH₃COOH, com quais dessas substâncias podemos formar
- uma solução-tampão de pH ácido?
 - uma solução-tampão de pH básico?
- 74 (FEI-SP) Dissolvendo-se acetato de sódio numa solução de ácido acético, o que acontece com a constante de ionização do ácido, o grau de ionização do ácido e o pH da solução, respectivamente?
- Diminui; não se altera; diminui.
 - Não se altera; diminui; aumenta.
 - Aumenta; diminui; não se altera.
 - Não se altera; aumenta; diminui.
 - Não se altera; aumenta; não se altera.
- 75 (UFMG) Considere duas soluções aquosas diluídas, I e II, ambas de pH = 5,0. A solução I é tampão e a solução II não. Um béquer contém 100 mL da solução I e um segundo béquer contém 100 mL da solução II. A cada uma dessas soluções, adicionam-se 10 mL de NaOH aquoso concentrado.
- Escolha alternativa que apresenta corretamente as variações de pH das soluções I e II, após a adição de NaOH (aq).
- O pH de ambas irá diminuir e o pH de I será maior do que o de II.
 - O pH de ambas irá aumentar e o pH de I será igual ao de II.
 - O pH de ambas irá diminuir e o pH de I será igual ao de II.
 - O pH de ambas irá aumentar e o pH de I será menor do que o de II.
- 76 (Mackenzie-SP) O pH do sangue de um indivíduo, numa situação de tranquilidade, é igual a 7,5. Quando esse indivíduo se submete a exercícios físicos muito fortes, ocorre hiperventilação. Na hiperventilação, a respiração, ora acelerada, retira muito CO₂ do sangue, podendo até provocar tontura. Admita que no sangue ocorra o equilíbrio:



Em situação de hiperventilação, a concentração de H⁺ no sangue e o pH do sangue tendem a que, respectivamente?

	[H ⁺]	pH
a)	A aumentar	a ser menor que 7,5
b)	A diminuir	a ser maior que 7,5
c)	A manter-se inalterada	a ser maior que 7,5
d)	A aumentar	a ser maior que 7,5
e)	A diminuir	a ser menor que 7,5

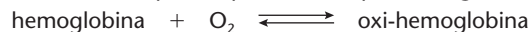
- 77 (UFPEL-RS) O dióxido de carbono gasoso dos pulmões e tecidos encontra-se dissolvido no plasma sanguíneo, simbolizado como CO₂ (d), e hidratado para formar H₂CO₃:



Então a concentração de H₂CO₃ está tamponada pelo CO₂ disponível. A hidratação do CO₂ no sangue é mediada por uma enzima, a anidrase carbônica, que catalisa a reação (2).

A hiperventilação, ao contrário da hipoventilação, é definida como uma taxa de respiração mais rápida do que o necessário, com maior eliminação de CO₂ do sangue, resultando em menor concentração desse gás no sangue. Faça o que se pede:

- Escreva a constante de equilíbrio da reação de dissociação do ácido carbônico no sangue.
 - Qual é o efeito da anidrase carbônica na reação de hidratação do CO₂ (d)?
 - Qual o sentido de deslocamento da reação de hidratação (2) com a hiperventilação?
- 78 (UFC-CE) O oxigênio (O₂), gás essencial ao processo de respiração humana, liga-se à proteína hemoglobina nos pulmões para formar a oxi-hemoglobina, que é transportada no sangue. O oxigênio é então liberado nos músculos a partir da oxi-hemoglobina, conforme o equilíbrio químico descrito abaixo, que é dependente do pH do sangue.



Um maior valor do pH do sangue, nos pulmões, favorece a reação de formação da oxi-hemoglobina, e um menor valor do pH do sangue nos músculos favorece a decomposição da oxi-hemoglobina com liberação de O₂.

Considerando o equilíbrio químico descrito, e assumindo os valores de pH = 7,8 nos pulmões e pH = 7,3 nos músculos, identifique a alternativa correta.

- A concentração de HO⁻ é menor nos pulmões que nos músculos, e o equilíbrio desloca-se para a direita.
 - A concentração de H⁺ é maior nos pulmões que nos músculos, e o equilíbrio desloca-se para a esquerda.
 - As concentrações de H⁺ e HO⁻ são iguais nos pulmões e nos músculos e não afetam o equilíbrio.
 - A concentração de H⁺ é menor nos pulmões que nos músculos, e o equilíbrio desloca-se para a direita.
 - A concentração de H⁺ é menor nos músculos que nos pulmões, e o equilíbrio desloca-se para a esquerda.
- 79 (UFPE) A presença de tampão é fundamental para manter a estabilidade de ecossistemas pequenos, 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 [H₂PO₄⁻] = 2 M, [HPO₄²⁻] = 1 M e [H⁺] = 0,2 M, qual será o valor da constante de equilíbrio (admitindo-se comportamento ideal)?

- 2
- 0,2
- 10
- 0,1
- 0,01

3 HIDRÓLISE DE SAIS

3.1. Conceitos fundamentais

Os sais inorgânicos classificam-se em:

- **sais normais ou neutros:** não apresentam nem íons H^+ nem oxidrilas OH^- em sua estrutura, como $NaCl$, $CaBr_2$, $Al_2(SO_4)_3$, K_3PO_4 , etc.;
- **sais ácidos:** possuem um ou mais hidrogênios ionizáveis (H^+) em sua estrutura, como $NaHCO_3$, K_2HPO_4 , $Ca(HSO_4)_2$, etc.;
- **sais básicos:** possuem uma ou mais oxidrilas em sua estrutura, como $Ca(OH)Cl$, $Al(OH)_2Br$, etc.

Devido a essa classificação, poderíamos concluir que: sais normais ou neutros formam soluções neutras ($pH = 7$), sais ácidos formam soluções ácidas ($pH < 7$) e sais básicos formam soluções básicas ($pH > 7$). No entanto essa conclusão nem sempre é verdadeira. De fato, podemos encontrar:

- sais neutros formando soluções aquosas neutras ($NaCl$), soluções ácidas (NH_4NO_3) ou básicas ($NaCN$);
- sais ácidos formando soluções aquosas ácidas ($NaHSO_4$) **mas alguns formando soluções básicas** ($NaHCO_3$);
- sais básicos formando soluções aquosas básicas ($Ca(OH)CN$) **mas alguns formando soluções ácidas** ($Fe(OH)Cl_2$).

Por que ocorrem esses fatos? Simplesmente porque o sal pode reagir com a água, liberando desta um H^+ ou um OH^- , o que torna a solução respectivamente ácida ou básica. A reação do sal com a água é chamada de **hidrólise do sal** (do grego: *hydro*, "água"; *lysis*, "decomposição") e é a reação inversa da salificação. Por exemplo:



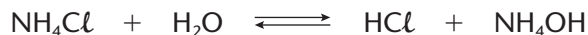
Esse processo é **reversível**, devendo, portanto, ser estudado à luz dos equilíbrios químicos. Vejamos agora os casos fundamentais, lembrando que:

- um sal é sempre iônico;
- a água é predominantemente molecular;
- um ácido ou base forte é predominantemente iônico;
- um ácido ou base fraca é predominantemente molecular.

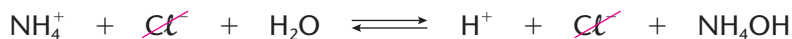
3.2. Casos fundamentais

Primeiro caso: hidrólise de um sal de ácido forte e base fraca

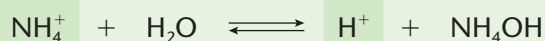
Exemplo: NH_4Cl .



ou melhor:



isto é:



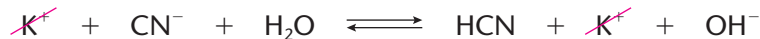
Nesse caso, o H^+ liberado torna a solução ácida ($pH < 7$).

Segundo caso: hidrólise de um sal de ácido fraco e base forte

Exemplo: KCN .



ou melhor:



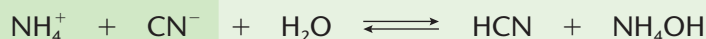
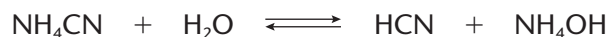
isto é:



O OH^- liberado torna a solução básica ($pH > 7$).

Terceiro caso: hidrólise de um sal de ácido e base fracos

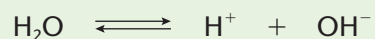
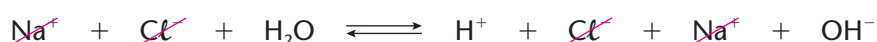
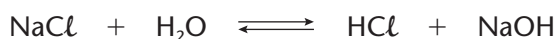
Exemplo: NH_4CN .



Se o ácido e a base forem igualmente fracos, a solução será neutra; caso contrário, a solução terá o caráter da “parte mais forte”, conforme o 1º e o 2º casos.

Quarto caso: quando temos um sal de ácido e base fortes

Exemplo: NaCl .



Nesse caso, na verdade, **não existe hidrólise** (a primeira equação é absurda). Como vemos pela equação final, a presença do NaCl nem altera o equilíbrio iônico normal da água; o NaCl apenas se dissolveu na água.

Conclusões

Observando as equações iônicas finais dos três primeiros casos dados, chegamos a algumas **conclusões fundamentais** a respeito da hidrólise.

1ª) Quem sofre hidrólise não é o sal, mas apenas o íon correspondente ao ácido ou base fracos:

- no primeiro caso, foi o NH_4^+ , da base fraca NH_4OH ;
- no segundo caso, foi o CN^- , do ácido fraco HCN ;
- no terceiro caso, foram os íons NH_4^+ e CN^- , pois tanto o ácido (HCN) como a base (NH_4OH) são fracos; aqui, realmente, ocorre hidrólise do sal, como um todo.

Desse modo, conclui-se que seria preferível chamar de “**hidrólise de íons**”, e não de hidrólise de sais, o estudo que estamos fazendo.

2ª) O íon que sofre hidrólise libera da água o íon de carga elétrica de mesmo sinal (ou H^+ ou OH^-):

- no primeiro caso, a hidrólise do NH_4^+ (positivo) libera o H^+ (positivo);
- no segundo caso, a hidrólise do CN^- (negativo) libera o OH^- (negativo).

3ª) Em consequência da conclusão anterior, percebemos que a hidrólise pode mudar o pH da solução:

- no primeiro caso, a liberação do H^+ produzirá uma **solução ácida** ($\text{pH} < 7$);
- no segundo caso, a liberação do OH^- produzirá uma **solução básica** ($\text{pH} > 7$).



Resumindo: **na solução predomina sempre o caráter do mais forte**. Evidentemente, quando o sal é formado por um ácido e uma base **igualmente fortes** ou **igualmente fracos**, a solução final será neutra, isto é, terá $\text{pH} = 7$, como a água pura.

3.3. Grau e constante de hidrólise

Como acontece em qualquer equilíbrio, também na hidrólise definimos um α e um K , denominados agora, respectivamente, **grau de hidrólise** e **constante de hidrólise**.

O **grau de hidrólise** segue a definição normal:

$$\alpha = \frac{\text{(Quantidade de mols hidrolisados)}}{\text{(Quantidade inicial de mols)}}$$

Quanto à **constante de hidrólise**, devemos fazer duas pequenas ressalvas:

- considerar sempre a equação “iônica” de hidrólise;
- simplificar a fórmula de K , admitindo a concentração de H_2O — $[\text{H}_2\text{O}]$ — praticamente constante.

Vamos explicar essas considerações, retomando o primeiro caso dado anteriormente (sal de ácido forte e base fraca): $\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{NH}_4\text{OH}$

Escrevendo a expressão usual de K_c , temos: $K_c = \frac{[\text{H}^+][\text{NH}_4\text{OH}]}{[\text{NH}_4^+][\text{H}_2\text{O}]} \Rightarrow K_c \cdot [\text{H}_2\text{O}] = \frac{[\text{H}^+][\text{NH}_4\text{OH}]}{[\text{NH}_4^+]}$

Considerando que as soluções são, em geral, **bastante diluídas**, concluímos que o pouco de H_2O que é gasto na reação não irá alterar a concentração de H_2O ; sendo, portanto, $[\text{H}_2\text{O}] = \text{constante}$, $K_c \cdot [\text{H}_2\text{O}]$ também é constante. A esse produto denominamos **constante de hidrólise** e representamos por K_h .

Sendo assim, temos:

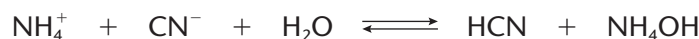
$$K_h = \frac{[\text{H}^+][\text{NH}_4\text{OH}]}{[\text{NH}_4^+]}$$

Retomando o segundo caso, temos: $\text{CN}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCN} + \text{OH}^-$

Nessa equação, por raciocínio análogo, teremos:

$$K_h = \frac{[\text{HCN}][\text{OH}^-]}{[\text{CN}^-]}$$

Assim, para o terceiro caso, teremos:



$$K_h = \frac{[\text{HCN}][\text{NH}_4\text{OH}]}{[\text{NH}_4^+][\text{CN}^-]}$$

Enfim, você perceberá que a constante de hidrólise é escrita normalmente e **não aparece na fórmula o valor de $[\text{H}_2\text{O}]$, que já está incluído no K_h** .

OBSERVAÇÃO

Matematicamente podem ser demonstradas as seguintes relações entre a constante de hidrólise e as constantes do ácido e/ou da base fracos:

- para um sal de ácido forte e **base fraca**:

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

- para um sal de ácido **fraco** e base forte:

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

- para um sal de ácido e base **fracos**:

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

Enfim, observe que nas três últimas fórmulas sempre temos:

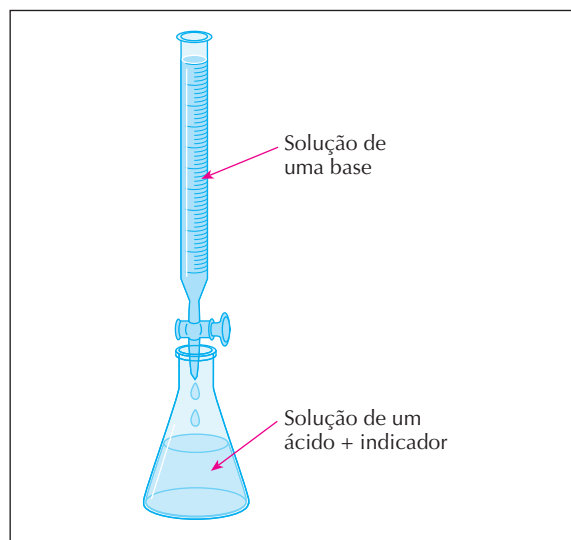
- no numerador: K_w , que é o produto iônico da água ($K_w = 10^{-14}$);
- no denominador: K da **parte fraca** (da base fraca, do ácido fraco ou de ambos).

3.4. Curvas de titulação

Vimos no capítulo 1 que **titulação** é a operação que consiste em juntar lentamente uma solução, por exemplo, de uma base a um ácido (ou vice-versa) até o término da reação.

É interessante verificar o que acontece com a **variação do pH** da solução **durante a titulação**. Vamos imaginar, por exemplo, a titulação de um ácido (que está no erlenmeyer) por uma base (que escoa da bureta), como na figura ao lado.

Construindo o gráfico do pH em função da quantidade de base que adicionamos (que representa a porcentagem de ácido que vai sendo neutralizado), teremos a chamada **curva de titulação**. Avançando em nosso estudo, veremos agora que, conforme o caso, a curva de titulação assume um traçado característico.

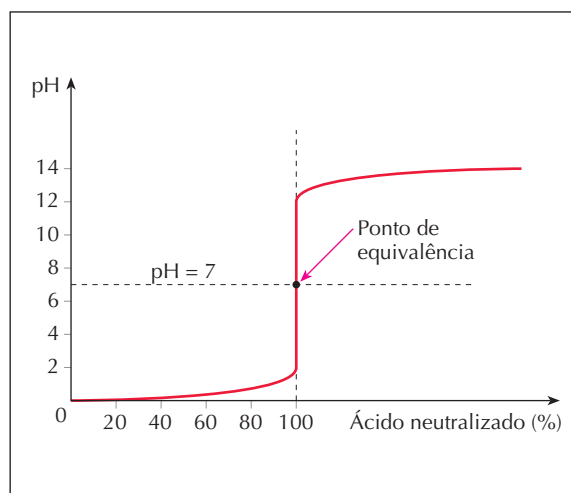


Primeiro caso: ácido e base fortes

Consideremos, por exemplo, a titulação:



No gráfico ao lado, notamos que, de início, o pH é baixo, pois corresponde ao HCl que está no erlenmeyer; à medida que gotejamos a solução de NaOH, o HCl vai sendo neutralizado e o pH vai subindo lentamente; tão logo termine o HCl, o pH sobe rapidamente, devido ao excesso de NaOH que porventura deixemos gotejar. A parte vertical da curva corresponde ao ponto final da reação (ou ponto de equivalência da titulação) e ocorre no $\text{pH} = 7$. Nesse caso, a maior parte dos indicadores do tipo ácido-base servirá para a titulação, isto é, permitirá visualizar com clareza o ponto de equivalência da titulação.

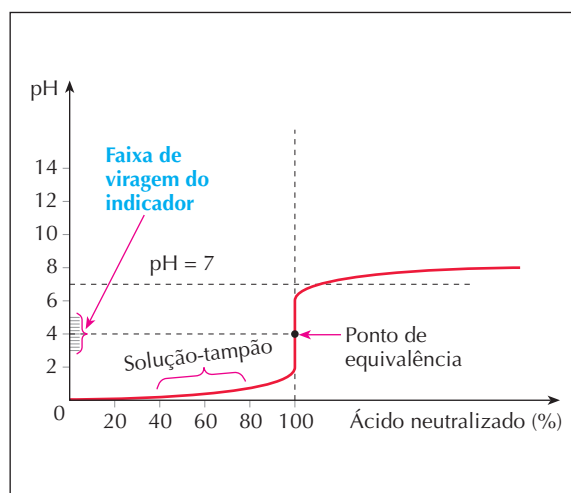


Segundo caso: ácido forte e base fraca

Consideremos, por exemplo, a titulação:



Nesse caso, quando chegarmos ao ponto final da reação (ou ponto de equivalência), o pH será **menor** que 7, pois o sal formado (NH_4Cl) sofre hidrólise, como explicamos na página 244, dando como resultado uma solução de caráter **ácido**. Além disso, a subida da curva é mais suave, pois o sal formado (NH_4Cl) juntamente com a base (NH_4OH , que é fraca) formam uma **solução-tampão**, que se opõe momentaneamente às variações de pH (veja página 240). Evidentemente, só podemos medir o ponto final da titulação quando utilizamos um indicador apropriado, cuja mudança de cor (viragem) se dê no pH correspondente ao ponto de equivalência, como por exemplo o alaranjado de metila (página 238).

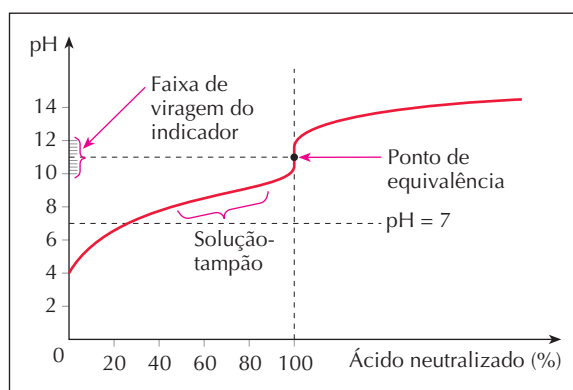


Terceiro caso: ácido fraco e base forte

Consideremos, por exemplo, a titulação do vinagre:



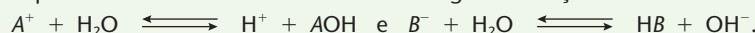
Nesse caso, ocorre o inverso do que ocorreu no caso anterior — no final da reação, teremos um pH maior que 7, pois o sal formado (CH_3COONa) por hidrólise dá uma solução de caráter básico (veja página 244). A subida da curva também será suave devido ao efeito tampão. E, evidentemente, seremos obrigados a usar indicadores com ponto de viragem adequado (acima de $\text{pH} = 7$), como por exemplo, a fenolftaleína (página 238).



REVISÃO

Responda em seu caderno

- O que é reação de hidrólise de um sal?
- Quem, na realidade, sofre hidrólise?
- O íon que sofre hidrólise libera o que da água?
- Por que a reação de hidrólise muda o pH da solução?
- Represente as constantes de hidrólise das seguintes reações:



EXERCÍCIOS

Registre as respostas em seu caderno

O caráter ácido-básico das soluções salinas

80 (Unifor-CE) Carbonato de sódio, quando dissolvido em água, origina solução básica. Isso porque o ânion do sal interage com íons H^+ (aq) da água originando o quê?

- Ácido fraco.
- Base fraca.
- Sal básico pouco solúvel.
- Sal ácido pouco solúvel.
- Gás de caráter ácido.

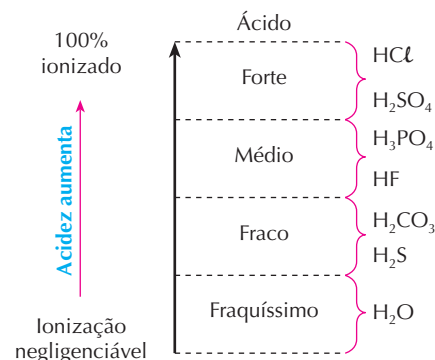
81 (UFSM-RS) Qual o caráter das soluções resultantes da hidrólise dos sais NaCl (sal de cozinha), NaHCO_3 (usado como fermento) e NH_4NO_3 (usado na fabricação de fertilizantes), respectivamente?

- neutro, básico, ácido.
- ácido, neutro, básico.
- básico, ácido, neutro.
- neutro, ácido, ácido.
- básico, neutro, básico.

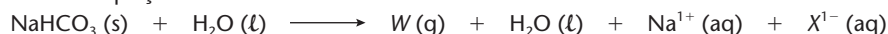
82 (Unifor-CE) Ao lado é apresentada uma escala relativa da % de ionização de alguns ácidos, em solução aquosa.

(Dado: NaOH é uma base, em solução aquosa, 100% ionizada)
Considerando esses dados, pode-se afirmar corretamente que quando dissolvidos em água:

- NaCl e Na_2SO_4 dão uma solução de caráter ácido.
 - Na_3PO_4 e NaF dão uma solução de caráter básico.
 - Na_2S e Na_2CO_3 dão uma solução de caráter neutro.
- Está correto o que se afirma **somente** em:
- I.
 - II.
 - III.
 - I e II.
 - II e III.



83 (Mackenzie-SP) Presente em alguns cremes dentais e em "sal de frutas", o bicarbonato de sódio dissolve-se quando colocado em água, conforme a equação:



Dessa forma, W , X^{1-} e o pH da solução obtida são, respectivamente:

- CO_2 ; HCO_3^{1-} e pH menor que 7.
- CO_2 ; OH^{1-} e pH maior que 7.
- H_2CO_3 ; OH^{1-} e pH igual a 7.
- H_2CO_3 ; HCO_3^{1-} e pH maior que 7.
- CO_2 ; OH^{1-} e pH menor que 7.

Resolução

Cálculo da constante de hidrólise:

$$K_h = \frac{K_w}{K_b} \Rightarrow K_h = \frac{10^{-14}}{10^{-5}} \Rightarrow K_h = 10^{-9}$$

Daqui para frente, o cálculo pode ser feito com a mesma tabela do exercício 88, com a diferença de que, agora, conhecemos o K_h e podemos calcular o α e depois o valor do pH.

	NH_4^+	+	H_2O	\rightleftharpoons	NH_4OH	+	H^+
Molaridade inicial	0,1				Zero		Zero
Hidrolisaram-se	$0,1 \times \alpha$ \downarrow $0,1\alpha$				$0,1\alpha$		$0,1\alpha$
Molaridades em equilíbrio	$0,1 - 0,1\alpha$				$0,1\alpha$		$0,1\alpha$

$$K_h = \frac{[\text{NH}_4\text{OH}][\text{H}^+]}{[\text{NH}_4^+]} \Rightarrow \frac{0,1\alpha \cdot 0,1\alpha}{0,1(1 - \alpha)} = 10^{-9}$$

Considerando α pequeno, temos: $1 - \alpha \approx 1$
 $0,1\alpha^2 = 10^{-9} \Rightarrow \alpha = 10^{-4}$

$$[\text{H}^+] = 0,1\alpha \Rightarrow [\text{H}^+] = 0,1 \cdot 10^{-4} \Rightarrow [\text{H}^+] = 10^{-5} \Rightarrow \boxed{\text{pH} = 5}$$

Alternativa c.

- 91 (UFF-RJ) A uma dada temperatura, os valores aproximados da constante de ionização do ácido fórmico (HCOOH — monoácido) e da constante do produto iônico da água são, respectivamente, $1,0 \times 10^{-4}$ e $1,0 \times 10^{-14}$. Nessas condições, tem-se 0,68 g de formiato de sódio dissolvido em quantidade suficiente de água para completar 1 L de solução. Para essa solução:
- calcule o valor do pH;
 - classifique-a em ácida, básica ou neutra, justificando sua resposta.

A titulação e a hidrólise dos sais

Exercício resolvido

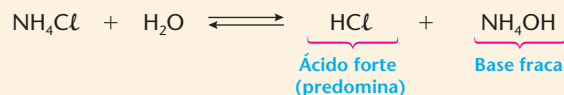
- 92 (FEI-SP) Quando se fazem reagir quantidades estequiométricas de ácido clorídrico (HCl) e hidróxido de amônio (NH_4OH) em solução aquosa, a solução resultante será neutra, alcalina ou ácida? Explique mediante equações químicas.

Resolução

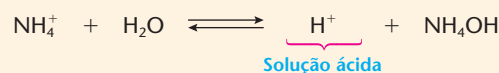
A reação é:



Como essa reação é feita em **quantidades estequiométricas** (quantidades exatas), concluímos que não há sobra de HCl nem de NH_4OH . No entanto a solução final é ácida, devido à hidrólise do NH_4Cl :

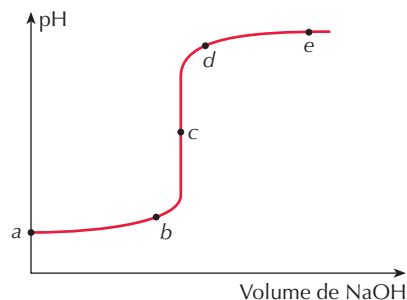


Ou melhor:



Nesses casos é costume dizer que a solução tem **reação ácida**.

- 93 (UFPE) Considere o gráfico que representa a variação do pH de uma solução 0,1 M de HCl quando se adiciona gradualmente uma solução 0,1 M de NaOH . Identifique os itens corretos.
- O ponto *e* corresponde ao pH inicial do ácido.
 - O ponto *c* corresponde ao pH de neutralização do HCl pelo NaOH .
 - O ponto *a* corresponde à concentração final do HCl .
 - O ponto *b* corresponde à neutralização parcial do HCl .
 - O ponto *d* corresponde ao pH da mistura com excesso de NaOH .



94 (ITA-SP) Considere as afirmações abaixo relativas à concentração (mol/L) das espécies químicas presentes no ponto de equivalência da titulação de um ácido forte (do tipo HA) com uma base forte (do tipo BOH):

- I. A concentração do ânion A^- é igual à concentração do cátion B^+ .
- II. A concentração do cátion H^+ é igual à constante de dissociação do ácido HA.
- III. A concentração do cátion H^+ consumido é igual à concentração inicial do ácido HA.
- IV. A concentração do cátion H^+ é igual à concentração do ânion A^- .
- V. A concentração do cátion H^+ é igual à concentração do cátion B^+ .

Das afirmações feitas, quais estão **corretas**?

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

95 (UPE) Dispõe-se de 100,0 mL de uma solução 0,10 mol/L de hidróxido de sódio.

Um estudante gotejou, utilizando uma pipeta graduada, 36 gotas de uma solução de ácido clorídrico 5,0 mols/L sobre a solução alcalina.

Após o término da reação (despreze a variação de volume com a adição do ácido clorídrico), é de esperar que o pH da solução alcalina diminua de:

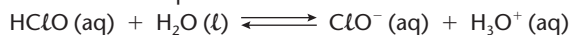
- a) 2 para 1.
- b) 13 para 12.
- c) 10 para 8.
- d) 9 para 8.
- e) 13 para 11.

Dados:

Na = 23 u, H = 1 u, O = 16 u, Cl = 35,5 u

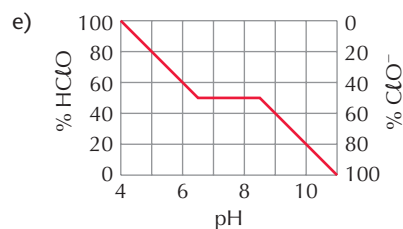
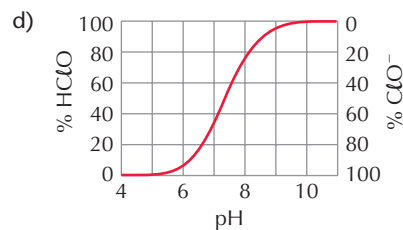
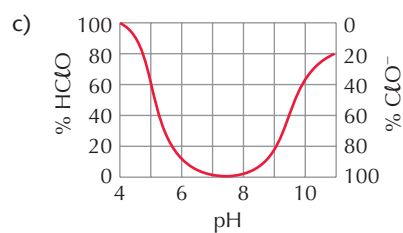
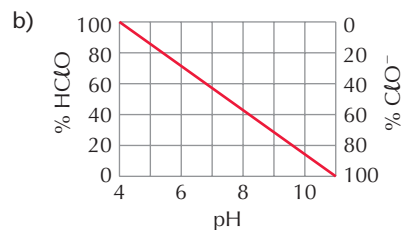
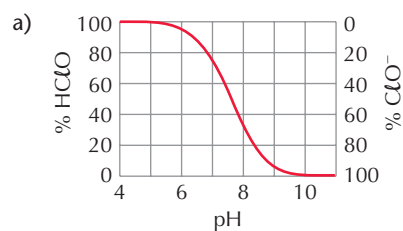
Volume de uma gota = 0,05 mL

96 (Fuvest-SP) O composto $HClO$, em água, dissocia-se de acordo com o equilíbrio:



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

(Dado: Constante de dissociação do $HClO$ em água, a 25 °C: $4 \cdot 10^{-8}$)



EXERCÍCIOS COMPLEMENTARES

Registre as respostas em seu caderno

97 (Mackenzie-SP) Na embalagem de certo creme dental, consta que o mesmo contém bicarbonato de sódio ($NaHCO_3$) e flúor na forma de fluoreto de sódio. Sabe-se que, em geral, a saliva de uma pessoa tem $pH = 6,5$. Usando esses dados, o que é incorreto afirmar?

- a) presença do $NaHCO_3$ pode aumentar o pH da saliva.
- b) presença de flúor torna os dentes menos suscetíveis à cárie.
- c) fórmula do fluoreto de sódio é NaF.
- d) presença do $NaHCO_3$ facilita a limpeza dos dentes, pois atua momentaneamente como abrasivo.
- e) presença do $NaHCO_3$ certamente levará o pH da saliva a um valor bem menor do que 6,5.

98 (PUC-SP) Um aluno adicionou 0,950 g de carbonato de cálcio ($CaCO_3$) a 100 mL de solução aquosa de ácido clorídrico (HCl) de concentração 0,2 mol/L. É correto afirmar que, após cuidadosa agitação, o sistema final apresenta uma:

- a) solução incolor, com pH igual a 7.
- b) mistura heterogênea, esbranquiçada, pois o $CaCO_3$ é insolúvel em água, com $pH < 1$.
- c) solução incolor, com pH igual a 1.
- d) solução incolor, com pH igual a 2.
- e) mistura heterogênea, contendo o excesso de $CaCO_3$ como corpo de fundo e $pH > 7$.

99 (UFSCar-SP) Para o combate da dengue, as Secretarias de Saúde orientam as pessoas para que não deixem água parada em vasos e plantas; estas devem ser regadas com solução de água sanitária contendo cerca de uma colher de sopa de água sanitária por litro de água. Um litro de água sanitária contém cerca de 0,34 mol de hipoclorito de sódio ($NaOCl$).

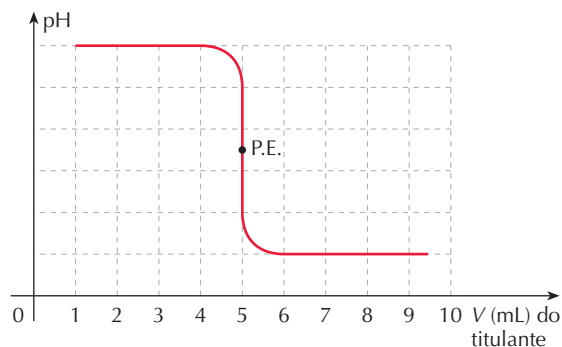
- a) A solução de água sanitária é uma solução ácida? Justifique.
- b) Qual é o teor percentual em massa de $NaOCl$ (massa molar 74,5 g/mol) na água sanitária que tem densidade igual a 1,0 g/mL?



- 100 (UFS-SE) Dentre as soluções aquosas 0,1 M de KF, KBrO, KCN, KCNO e $KClO_4$, qual a que tem maior pH?

Constante de ionização, K_a , de ácidos a 25 °C	
HF	$6,7 \cdot 10^{-4}$
HCNO	$3,5 \cdot 10^{-4}$
$HClO$	$3,5 \cdot 10^{-8}$
HBrO	$2,0 \cdot 10^{-9}$
HCN	$4,0 \cdot 10^{-10}$

- a) KF c) KCN e) $KClO_4$
b) KBrO d) KCNO
- 101 (PUC-RJ) Dois frascos (X e Y) contêm, respectivamente, 50 mL de HCl 0,1 M (ácido clorídrico, um ácido forte) e 50 mL de $HC_2H_3O_2$ 0,1 M (ácido acético, um ácido fraco); V_x e V_y são os volumes de uma mesma base, necessários para consumir todo o ácido contido nos frascos X e Y, respectivamente. Assim, o que podemos afirmar?
- a) $pH_x = pH_y$ e $V_x = V_y$ d) $pH_x > pH_y$ e $V_x = V_y$
b) $pH_x > pH_y$ e $V_x > V_y$ e) $pH_x < pH_y$ e $V_x = V_y$
c) $pH_x < pH_y$ e $V_x < V_y$
- 102 (UCDB-MS) Quantos mililitros de uma solução 0,10 M de hidróxido de sódio são necessários para a reação completa com 0,61 g de C_6H_5COOH (ácido benzóico sólido)? Qual é o pH da solução após a reação? (Dados: C = 12; O = 16; H = 1; K_a do ácido benzóico = $1,0 \cdot 10^{-4}$)
- a) 50 mL e pH = 4,5 d) 61 mL e pH = 4,5
b) 50 mL e pH = 9,5 e) 5 mL e pH = 9,5
c) 61 mL e pH = 9,5
- 103 (Uespi) Se adicionarmos 2,0 mols de NH_3 , 1,0 mol de HCl e 0,5 mol de NaOH em 1,0 L de água, a solução resultante será (para NH_3 o $K_b = 1,8 \cdot 10^{-5}$):
- a) ácida, devido ao HCl , que é um ácido forte.
b) básica, devido ao NaOH, que é uma base forte.
c) neutra, pois ocorre reação de neutralização.
d) os dados da questão são insuficientes para fazer qualquer afirmação.
e) básica, pois o NH_3 , está em excesso.
- 104 (UFSM-RS) A titulação de 50 mL de uma base forte com um ácido forte 0,1 mol/L, que reagem com estequiometria 1 : 1, pode ser representada através do gráfico, em que P.E. = ponto de equivalência.



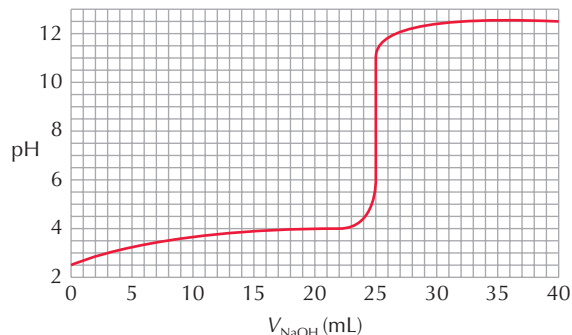
Considerando a informação dada, escolha a alternativa correta.

- a) A concentração da base é 0,01 mol/L.
b) O pH no P.E. é 12,0.
c) A concentração da base é 1,0 mol/L.
d) A concentração da base é 0,05 mol/L.
e) O pH da base é 12,7.

- 105 (Fuvest-SP) Um indicador universal apresenta as seguintes cores em função do pH da solução aquosa em que está dissolvido:



A 25,0 mL de uma solução de ácido fórmico ($HCOOH$), de concentração 0,100 mol/L, contendo indicador universal, foi acrescentada, aos poucos, solução de hidróxido de sódio ($NaOH$), de concentração 0,100 mol/L. O gráfico a seguir mostra o pH da solução resultante no decorrer dessa adição.

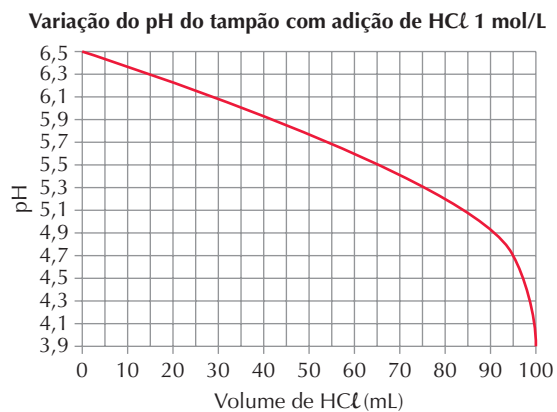


Em certo momento, durante a adição, as concentrações de $HCOOH$ e de $HCOO^-$ se igualaram. Nesse instante, a cor da solução era:

- a) vermelha. c) amarela. e) azul.
b) laranja. d) verde.
- 106 (Cesgranrio-RJ) Outros sais atuam como tampões, retirando ou fornecendo íons H^+ do interior da célula, mantendo o pH do protoplasma. Considere as seguintes informações a respeito de uma solução-tampão formada pelo ácido carbônico (em concentração = 0,5 mol/L) e o sal bicarbonato (em concentração = 1 mol/L), cujo pH é dado pela equação de Henderson-Hasselbach:

$$pH = pK_a + \log \frac{[sal]}{[ácido]}$$

Nessas concentrações, e sendo o pK_a do ácido carbônico = 6,1, teremos o tampão com pH = 6,4. Considere agora a adição, a 100 mL desse tampão, de diversos volumes do ácido forte HCl em concentração = 1 mol/L, provocando uma variação de pH representada pelo gráfico abaixo:



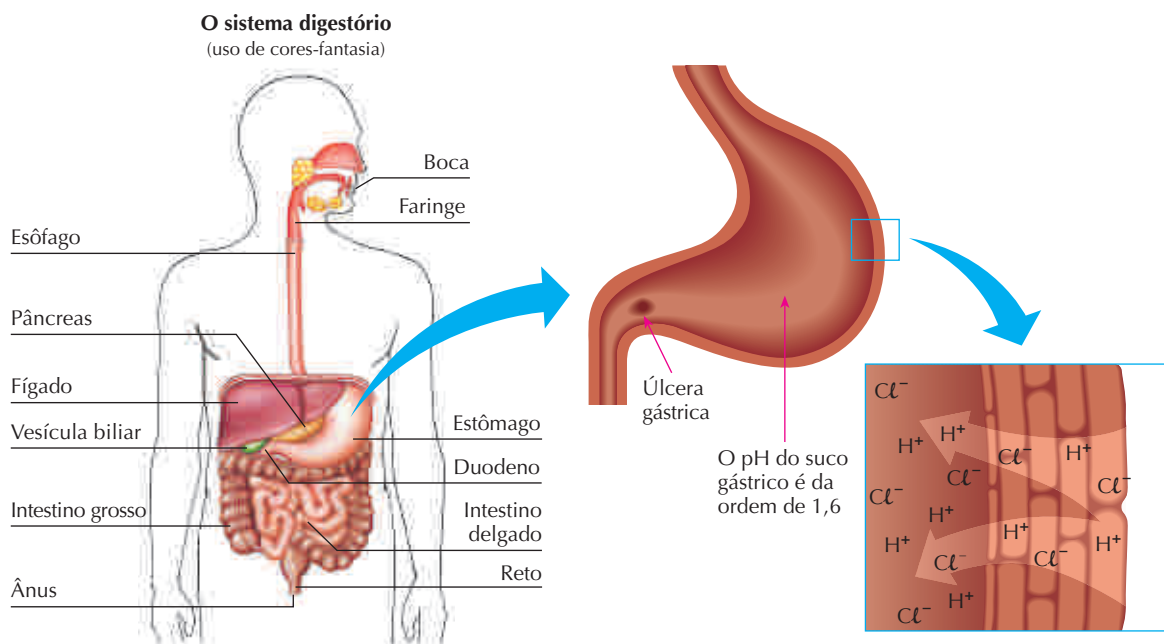
$$\log 2 = 0,3; \log 1 = 0$$

O volume, em mL, de HCl 1 mol/L que baixa o pH para o mesmo valor do pK_a do ácido carbônico é igual a:

- a) 25 b) 40 c) 45 d) 70 e) 85

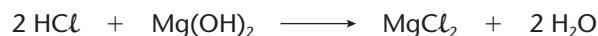
ACIDEZ ESTOMACAL

Quando o alimento chega ao estômago, as glândulas estomacais liberam o chamado **suco gástrico**, que é formado por HCl , por uma enzima denominada **pepsina** e várias outras substâncias, que garantem um sistema tamponado de pH entre 1,6 e 1,8 (o estômago produz de 2 a 3 litros de suco gástrico por dia). Essa faixa de pH é a ideal para a pepsina digerir as proteínas que estão presentes no alimento ingerido.

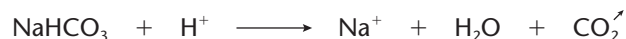


Em situação normal, a mucosa interna do estômago (que praticamente se renova a cada três dias) consegue protegê-lo do ataque dessa solução fortemente ácida. Situações adversas — como as que são provocadas pela alimentação “pesada”, excessiva e/ou muito condimentada, pelas bebidas alcoólicas, pela ingestão de medicamentos, pelo estresse, etc. — fazem o pH do estômago baixar ainda mais, levando a pessoa a sentir os sintomas da **azia**. Se as condições adversas persistirem, o suco gástrico pode começar a **digerir o próprio estômago**, resultando então uma **úlcera gástrica**. Recentemente, a Medicina concluiu que microrganismos também interferem no aparecimento da úlcera gástrica. Um deles é a bactéria *Helicobacter pylori*.

Para combater a azia, os médicos podem receitar medicamentos chamados **antiácidos**. O exemplo mais simples é o do *Leite de magnésia* — $\text{Mg}(\text{OH})_2$ —, que alivia os sintomas da azia neutralizando o excesso de HCl , no suco gástrico, pela reação:



Efeito semelhante é causado por $\text{Al}(\text{OH})_3$, NaHCO_3 , CaCO_3 , etc. Pós e comprimidos efervescentes, como *sal de frutas* contêm, em geral, NaHCO_3 e um ácido em pó, como por exemplo o ácido cítrico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$); em contato com a água, temos:



É o CO_2 formado que produz a efervescência na água e o arrotto quando ingerimos o medicamento.

A neutralização excessiva do suco gástrico pode provocar a chamada **revanche ácida**, quando o estômago produz ainda mais HCl . Nesses casos, usam-se medicamentos inibidores da produção do HCl , pelo estômago.

Questões sobre a leitura

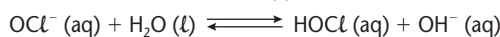
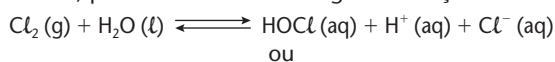
Responda em seu caderno

- 107 Qual é o principal ácido que garante a acidez ao estômago? Qual é o pH aí atingido?
- 108 Quais são os efeitos de uma acidez excessiva no estômago?
- 109 Quais são os principais tipos de antiácidos vendidos em farmácias? Como eles funcionam?

110 (ITA-SP) A um béquer contendo 100 mL de ácido acético 0,10 mol/L, a 25 °C, foram adicionados 100 mL de água destilada. Considere que a respeito desse sistema sejam feitas as seguintes afirmações:

- I. O número total de íons diminui.
 - II. O número total de íons aumenta.
 - III. A condutividade elétrica do meio diminui.
 - IV. A condutividade elétrica do meio aumenta.
 - V. O número de íons H^+ e H_3CCOO^- por cm^3 diminui.
 - VI. O número de íons H^+ e H_3CCOO^- por cm^3 aumenta.
- Qual das opções abaixo se refere a todas as afirmações corretas?
- a) I e V.
 - b) II e VI.
 - c) III e V.
 - d) II, III e V.
 - e) I, IV e VI.

111 (UFMG) O ácido hipocloroso, $HOCl$, é um poderoso agente desinfetante utilizado no tratamento da água. Por ser instável para ser armazenado na forma concentrada, normalmente, o $HOCl$ é gerado, no momento do uso, por meio de uma das seguintes reações:



Com relação a esses processos, é **incorreto** afirmar que:

- a) a adição de gás cloro a águas alcalinas pode levar à conversão indesejada do $HOCl$ em OCl^- .
 - b) a adição de gás cloro provoca uma diminuição do pH da água.
 - c) a condutividade elétrica da água aumenta após a adição do $Cl_2(g)$.
 - d) a formação do $HOCl$ a partir do hipoclorito é favorecida em águas alcalinas.
- 112 (Unicamp-SP) Íons como Cu^{2+} , Fe^{3+} e Fe^{2+} , presentes em certos alimentos, como por exemplo maionese, podem causar a sua deterioração através da formação de peróxidos. Para evitar esse problema, em alguns alimentos industrializados pode ser adicionada uma substância que complexa (reage com) esses íons, impedindo a sua ação. Essa substância, genericamente conhecida como EDTA, é adicionada na forma de seu sal de sódio e cálcio. A reação que ocorre entre os íons indesejáveis e o EDTA adicionado pode ser representada pela equação:



Os valores dos logaritmos das constantes de equilíbrio para as reações de complexação desses íons com EDTA são:

Me^{n+}	$\log K_{eq}$
Fe^{2+}	14,4
Cu^{2+}	18,8
Fe^{3+}	25,1

- a) Qual dos íons Me^{n+} será removido com mais eficiência? Justifique.
 - b) Escreva a equação química que representa a reação entre $Ca EDTA^{2-}$ e o íon escolhido no item a da questão.
- 113 (UFPE) Quando somos picados por uma formiga, ela libera ácido metanóico (fórmico), $HCOOH$. Supondo que a dor que sentimos seja causada pelo aumento da acidez, e que, ao picar, a formiga libera um micromol

de ácido metanóico num volume de um microlitro, qual deve ser a concentração de H^+ (aq) na região da picada? Admita que a solução tem comportamento ideal e que a auto-ionização da água é desprezível.

Dados: $K_a \approx 10^{-4}$ (constante de dissociação do ácido metanóico).

- a) 1 M
 - b) 10^{-1} M
 - c) 10^{-2} M
 - d) 10^{-3} M
 - e) 10^{-4} M
- 114 (UFPR) Considere as soluções I, II e III, descritas a seguir.
- I. Solução obtida pela adição de 9,80 g de H_2SO_4 (massa molar = 98,0 g) em água suficiente para completar o volume de 500 mL.
 - II. 2,00 L de solução de $NaOH$ (massa molar = 40,0 g) com pH igual a 13.
 - III. 100 mL de solução de sulfato de sódio de concentração 0,300 mol \cdot L $^{-1}$.
- Sobre as soluções I, II e III, é correto afirmar:
- a) A concentração de ácido sulfúrico na solução I é igual a 0,100 mol \cdot L $^{-1}$.
 - b) A solução II contém 8,0 g de soluto.
 - c) A concentração de hidróxido de sódio na solução II é igual a $1,0 \times 10^{-13}$ mol \cdot L $^{-1}$.
 - d) A mistura de I e II produz uma solução neutra.
 - e) A mistura de I e II é uma solução eletrolítica.
 - f) A concentração de íons sódio na solução resultante da mistura de I e II é igual à da solução III.
- 115 (Uerj) O controle do pH do sangue humano é um processo complexo que envolve o cérebro, os pulmões e os rins. Nesse processo, o íon hidrogenocarbonato desempenha uma importante função tamponante.
- Pergunta-se:
- a) 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.
 - b) Considerando as condições ambientes e a concentração hidroxilônica equivalente a $2,5 \times 10^{-7}$ mol \cdot L $^{-1}$, calcule o pH do sangue humano. Utilize $\log_{10} 5$ igual a 0,70.
- 116 (Unicamp-SP) No corpo humano, por exemplo, o CO_2 dos tecidos vai para o sangue e o O_2 do sangue vai para os tecidos. Quando o sangue alcança os pulmões, dá-se a troca inversa. O sangue contém, também, substâncias que impedem a variação do pH, o que seria fatal ao indivíduo. Mesmo assim, pode ser observada pequena diferença de pH (da ordem de 0,04) entre o sangue arterial e o venoso.
- a) **Utilizando equações químicas, explique onde se pode esperar que o pH seja um pouco mais baixo: no sangue arterial ou venoso?**
Quando em "repouso", liberamos nos pulmões, por minuto, cerca de 200 mL de dióxido de carbono oriundo do metabolismo, medida esta feita a temperatura ambiente (25 °C). Você está comendo pão que podemos considerar, numa simplificação, como sendo apenas um polímero de glicose ($C_6H_{12}O_6$). A massa dessa fatia é de aproximadamente 18 gramas.
 - b) **Seguindo esse raciocínio e admitindo ainda que a fatia se transforme em CO_2 e água, sendo o dióxido de carbono eliminado totalmente pela respiração, quantos minutos serão necessários para que ela seja "queimada" no organismo?**

117 (Uespi) Numa determinada temperatura, dissolveu-se 0,2 mol de um monácido HA em 1 litro de água pura. Após estabelecido o equilíbrio, o valor do potencial hidrogeniônico encontrado foi: $\text{pH} = 5$. O grau de ionização desse ácido, após diluir essa solução a um volume 4 vezes maior e após estabelecido o equilíbrio novamente, será:

- a) $\alpha = 1,0 \cdot 10^{-3}$ d) $\alpha = 1,0 \cdot 10^{-4}$
 b) $\alpha = 5,0 \cdot 10^{-10}$ e) $\alpha = 1,0 \cdot 10^{-8}$
 c) $\alpha = 5,0 \cdot 10^{-2}$

118 (Vunesp) Admita que café tem $\text{pH} = 5,0$ e leite tem $\text{pH} = 6,0$. Sabendo-se que $\text{pH} = -\log [\text{H}^+]$ e que $\text{pH} + \text{pOH} = 14$, calcule:

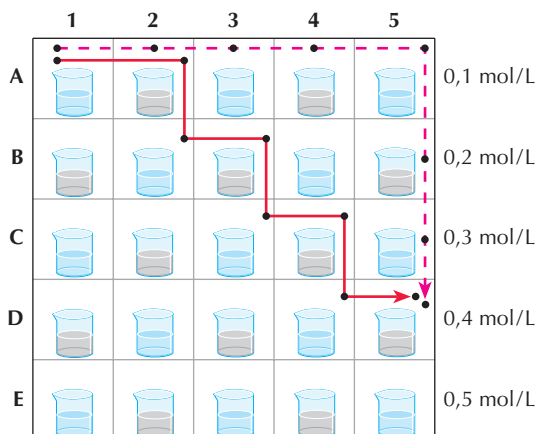
- a) a concentração de OH^- no café.
 b) a concentração de H^+ , em mol/L, em uma "média" de café com leite que contém 100 mL de cada bebida.

119 (Fuvest-SP) Alguns gases presentes em atmosferas poluídas formam, com água da chuva, ácidos tais como o sulfúrico e o nítrico.

- a) Escreva, para cada um desses ácidos, a equação que representa sua formação a partir de um óxido gasoso poluente.
 b) Um reservatório contém 100 m^3 ($1,0 \cdot 10^5 \text{ L}$) de água de pH igual a 6,0. Calcule o volume, em litros, de chuva de pH igual a 4,0 que esse reservatório deve receber para que o pH final da água atinja o valor de 5,0. Basta o valor aproximado. Nesse caso, despreze o aumento de volume da água do reservatório com a chuva.

120 (Unicamp-SP) "O jogo das soluções"

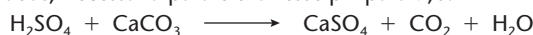
O quadro ao lado representa uma estante onde há béqueres que contêm o mesmo volume V de solução de HCl ou de NaOH (solução diferenciada pela tonalidade cinza no desenho). As concentrações, em mol/L, são as mesmas numa mesma linha e estão indicadas ao lado do quadro.



Usando-se um béquer de volume suficientemente grande, pode-se nele misturar os conteúdos de vários béqueres do quadro.

- a) Misturando-se todas as soluções que estão no caminho indicado pela linha tracejada, indo da posição A1 até a D5 inclusive, a solução final será ácida ou básica? Explique.
 b) Qual será a concentração do ácido ou da base na solução final do item a)?
 c) Misturando-se todas as soluções que estão na seqüência indicada pela linha contínua, indo da A1 até a D5 inclusive, qual será o pH da solução final?

121 (PUC-RJ) Um dos problemas associados à queima de carvão em usinas termelétricas é a chuva ácida, decorrente, entre outros, da formação de ácido sulfúrico na atmosfera. Um dos países mais atingidos, na Europa, foi a Suécia. Nesse país, vários lagos tornaram-se acidificados, apresentando um pH incompatível com a vida aquática. Como solução, foi utilizado calcário, CaCO_3 , na tentativa de neutralizar esse ácido em excesso. Supondo um lago com 1 milhão de metros cúbicos de água, com um $\text{pH} = 4,0$, calcule a quantidade de CaCO_3 , em toneladas, necessária para elevar esse pH para 7,0:

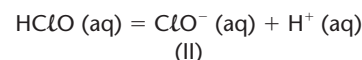
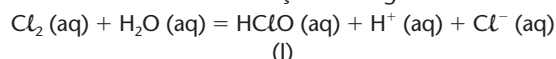


122 (Unicamp-SP) **Indicadores** são substâncias que apresentam a propriedade de mudar de cor em função da acidez ou basicidade do meio em que se encontram. Em três experimentos diferentes, misturou-se uma solução aquosa de HCl com uma solução aquosa de NaOH . As soluções de ambos os reagentes apresentavam a mesma concentração (mol/L). Após a mistura, acrescentou-se um determinado indicador, obtendo-se os seguintes resultados:

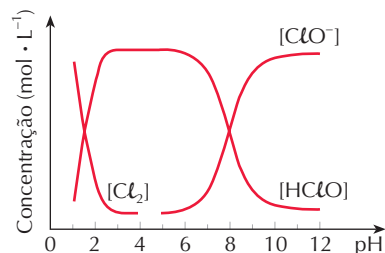
	Reagentes	Cor do indicador
Experimento 1	2 mL de HCl + 1 mL de NaOH	Amarelo
Experimento 2	2 mL de HCl + 2 mL de NaOH	Verde
Experimento 3	2 mL de HCl + 3 mL de NaOH	Azul

- a) Considerando esses três experimentos, que cor esse indicador apresentará em contato com o suco de limão, que possui uma apreciável concentração de substâncias ácidas? Justifique.
 b) Que cor apresentará o indicador se misturarmos os reagentes do experimento 1 com os reagentes do experimento 3? Justifique.

123 (Unicamp-SP) No tratamento da água, a fase seguinte à de separação é sua desinfecção. Um agente desinfetante muito usado é o cloro gasoso que é adicionado diretamente à água. Os equilíbrios químicos seguintes estão envolvidos na dissolução desse gás:



A figura abaixo mostra a distribuição aproximada das concentrações das espécies químicas envolvidas nos equilíbrios acima em função do pH .



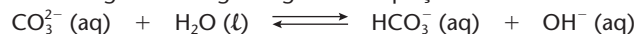
- a) Levando em conta apenas as quantidades relativas das espécies químicas presentes nos equilíbrios acima, é correto atribuir ao $\text{Cl}_2 (\text{aq})$ a ação bactericida na água potável? Justifique.
 b) Escreva a expressão da constante de equilíbrio para o equilíbrio representado pela equação II.
 c) Calcule o valor da constante de equilíbrio referente à equação II.



- 124 (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 elevar o nível do solo, injetando-se ácido sulfúrico a 1.500 metros abaixo da superfície. A reação química:



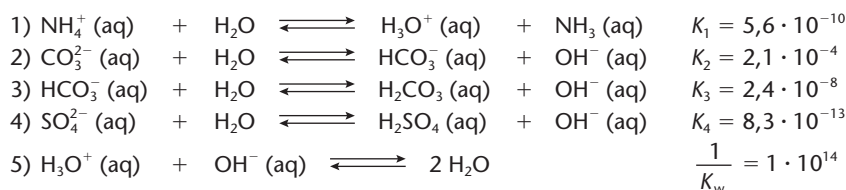
produziria gipsita (CaSO_4), que, por ocupar o dobro do espaço do calcário (CaCO_3), empurraria a superfície do litoral para cima. Sabendo-se que os íons carbonato reagem com água segundo a equação:



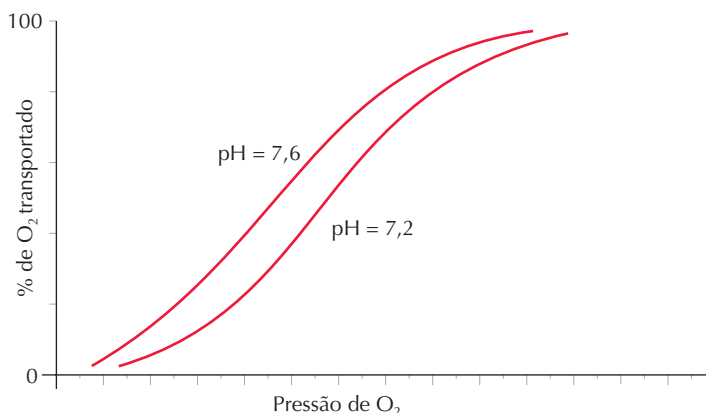
e que os íons sulfato não sofrem reação de hidrólise, é correto afirmar:

- a) Uma solução aquosa de CaSO_4 apresenta pH menor do que uma solução aquosa de CaCO_3 de mesma concentração.
 b) Uma solução aquosa de CaSO_4 apresenta pH = 7,0, pois se trata de uma solução salina neutra.
 c) Uma solução aquosa de CaSO_3 apresenta pH menor que 7,0.
 d) Uma solução aquosa de ácido sulfúrico apresenta iguais concentrações de íons $\text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$ e íons $\text{H}^{+}(\text{aq})$.
 e) A adição de $\text{CaCO}_3(\text{s})$ sob a forma de calcário reduz a acidez do solo porque provoca uma diminuição do seu pH.
- 125 (Ufes) Durante uma aula sobre constante de equilíbrio, um estudante realizou o seguinte experimento: em três tubos de ensaio numerados, colocou meia colher de chá de cloreto de amônio. Ao tubo 1, ele adicionou meia colher de chá de carbonato de sódio; ao tubo 2, meia colher de chá de bicarbonato de sódio e, ao tubo 3, meia colher de chá de sulfato de sódio. Em seguida, ele adicionou em cada tubo 2 mililitros de água e agitou-os para homogeneizar. Em qual dos tubos foi sentido um odor mais forte de amônia? Justifique.

Dados:



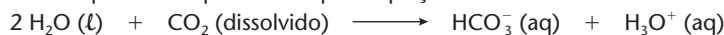
- 126 (Unicamp-SP) Alcalose e acidose são dois distúrbios fisiológicos caracterizados por alterações do pH no sangue: a alcalose corresponde a um aumento, enquanto a acidose corresponde a uma diminuição do pH. Essas alterações de pH afetam a eficiência do transporte de oxigênio pelo organismo humano. O gráfico esquemático abaixo 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 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.

(UnB-DF) O texto abaixo se refere às duas questões seguintes.

O CO_2 resultante da respiração celular, ao ser liberado pelas células, antes de ser expirado, pode permanecer no organismo, dissolvido no plasma sanguíneo, onde reage com a água, em um processo denominado hidrólise. A reação de hidrólise de dióxido de carbono pode ser representada pela equação



cuja constante de equilíbrio é igual a $4,44 \cdot 10^7$.

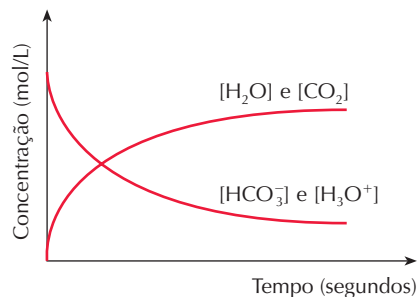
Em geral, essa reação se processa muito lentamente. Entretanto, sob a ação de uma enzima denominada anidrase carbônica, a velocidade dessa reação pode ser aumentada por um fator de até $1,0 \cdot 10^7$ comparativamente à reação não-catalisada.

- 127 Considerando o texto acima, julgue os itens subseqüentes.
- 1) Toda reação de hidrólise envolve a quebra de ligações $\text{O} - \text{H}$.
 - 2) Segundo a teoria de Arrhenius, o íon hidrônio é um ácido.
 - 3) O valor da constante de equilíbrio da reação indica que, no equilíbrio, o produto das concentrações dos íons obtidos é maior que a concentração das moléculas de CO_2 .
 - 4) Se as quantidades de CO_2 e HCO_3^{-} presentes no plasma sanguíneo forem equimolares, então o pH do sangue será necessariamente igual a 7.



128 Julgue os itens abaixo, relativos ao texto dado.

1) O equilíbrio representativo da hidrólise pode ser descrito pelo gráfico abaixo.



- 2) Considerando que a hidrólise de CO_2 seja um processo exotérmico, então, em um indivíduo com febre, o processo de hidrólise será favorecido, desde que não haja prejuízo à atividade enzimática.
- 3) O fator $1,0 \times 10^7$, mencionado no texto, corresponde à constante de velocidade da reação catalisada subtraída da constante de velocidade da reação não catalisada.
- 4) Sabendo que o CO_2 presente no plasma sanguíneo é eliminado do organismo, na forma de gás carbônico CO_2 (g), pelo processo de expiração que ocorre nos pulmões, então, se o pH do sangue for momentaneamente aumentado, haverá diminuição da quantidade de CO_2 expirado.

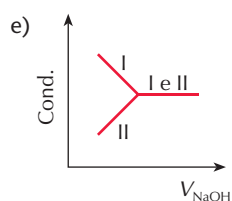
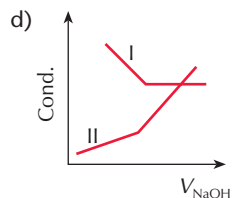
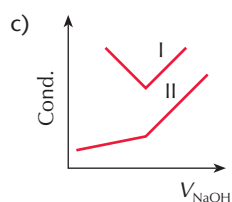
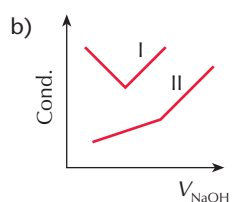
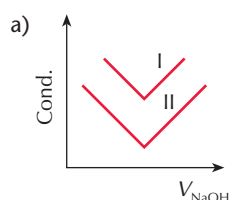
129 (ITA-SP) Considere as soluções aquosas obtidas pela dissolução das seguintes quantidades de solutos em 1 L de água:

- I. 1 mol de acetato de sódio e 1 mol de ácido acético.
- II. 2 mols de amônia e 1 mol de ácido clorídrico.
- III. 2 mols de ácido acético e 1 mol de hidróxido de sódio.
- IV. 1 mol de hidróxido de sódio e 1 mol de ácido clorídrico.
- V. 1 mol de hidróxido de amônio e 1 mol de ácido acético.

Das soluções obtidas, apresentam efeito tamponante:

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

130 (ITA-SP) Duas soluções aquosas (I e II) contêm, respectivamente, quantidades iguais (em mol) e desconhecidas de um ácido forte, K muito maior que 1, e de um ácido fraco, $K \approx 10^{-10}$ (K = constante de dissociação do ácido). Na temperatura constante de 25°C , essas soluções são tituladas com uma solução aquosa $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ de NaOH . A titulação é acompanhada pela medição das respectivas condutâncias elétricas das soluções resultantes. Qual das opções abaixo contém a figura com o par de curvas que melhor representa a variação da condutância elétrica (Cond.) com o volume de NaOH (V_{NaOH}) adicionado às soluções I e II, respectivamente?





Interior de uma caverna calcária nas Montanhas Guadalupe, no Novo México (EUA).

Tópicos do capítulo

- 1 Introdução
- 2 Aplicação da lei da ação das massas aos equilíbrios heterogêneos
- 3 Deslocamento do equilíbrio heterogêneo
- 4 Produto de solubilidade (K_{ps})

Leitura: A formação de estalactites e estalagmites

Apresentação do capítulo

Os equilíbrios químicos que ocorrem em sistemas heterogêneos são muito frequentes no cotidiano. Nas indústrias siderúrgicas, a produção de ferro e de aço depende, por exemplo, do estudo de reações do tipo $\text{FeO (s)} + \text{CO (g)} \rightleftharpoons \text{Fe (s)} + \text{CO}_2 \text{ (g)}$. Na natureza, equilíbrios heterogêneos contribuem para a formação de cavernas calcárias e para a formação de corais nos mares tropicais. Em nosso corpo, equilíbrios heterogêneos acontecem nas trocas de alimentos e de oxigênio entre o sangue e as células do organismo.

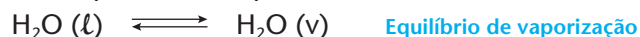
Como veremos neste capítulo, o estudo dos equilíbrios heterogêneos segue, com pequenas alterações, as mesmas leis do equilíbrio homogêneo, já vistas em capítulos anteriores.

1 INTRODUÇÃO

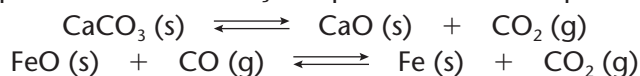
De modo geral, dizemos que equilíbrio heterogêneo é o equilíbrio que se estabelece em um sistema heterogêneo.

Entre os equilíbrios heterogêneos, encontramos casos de:

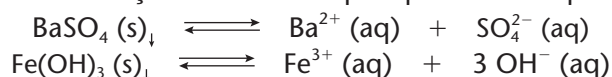
- a) **Equilíbrios físicos** — envolvem apenas fenômenos físicos. Por exemplo, o fenômeno que se estabelece entre a água líquida e seu vapor num recipiente fechado:



- b) **Equilíbrios químicos** — quando envolvem reações químicas. Por exemplo:



Ocorrem também entre uma solução saturada e o precipitado correspondente:



2 APLICAÇÃO DA LEI DA AÇÃO DAS MASSAS AOS EQUILÍBRIOS HETEROGÊNEOS

A lei da ação das massas ou lei de Guldberg-Waage, isto é, as expressões de K_c e K_p só valem para sistemas homogêneos. Portanto não podemos aplicá-las a um sistema heterogêneo, considerado no seu todo. Entretanto nada nos impede de aplicá-las a cada uma das fases (porções homogêneas) que constituem o sistema heterogêneo. Em geral, a fase que melhor se presta à aplicação da lei da ação das massas é a fase gasosa, pois ela reúne o maior número de substâncias — os gases e os vapores dos sólidos e dos líquidos existentes no equilíbrio; por conseguinte, é mais freqüente o uso de K_p do que o de K_c .

Consideremos, por exemplo, a dissociação térmica do carbonato de cálcio, num recipiente fechado:



Essa reação ocorre por volta de 1.000 °C. Se a realizarmos dentro de um recipiente fechado, ela se torna reversível; e, como acontece com todas as reações reversíveis, após certo tempo ela atinge um equilíbrio (equilíbrio químico heterogêneo).

Existem aqui três fases (porções homogêneas): duas fases sólidas (CaCO_3 e CaO) e uma fase gasosa. A fase gasosa é formada, principalmente, por CO_2 ; entretanto podemos considerar que aí existem também vestígios de CaCO_3 e CaO , que volatilizaram devido à alta temperatura.

Escrevendo a constante de equilíbrio K_p , temos:

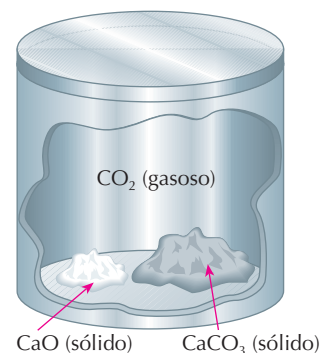
$$K_p = \frac{p_{\text{CaO}} \cdot p_{\text{CO}_2}}{p_{\text{CaCO}_3}}$$

Os valores p_{CaO} e p_{CaCO_3} representam, em outras palavras, as pressões máximas de vapor dos sólidos CaO e CaCO_3 , à temperatura de equilíbrio. Esses valores são extremamente pequenos, porém, o que é mais importante, são valores constantes a uma dada temperatura, independentemente das quantidades dos sólidos CaO e CaCO_3 existentes no sistema. Podemos, então, reescrever a fórmula anterior:

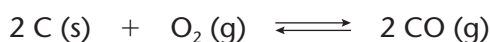
$$K_p \cdot \underbrace{\frac{p_{\text{CaCO}_3}}{p_{\text{CaO}}}}_{\text{Constante } (K'_p)} = p_{\text{CO}_2} \Rightarrow K'_p = p_{\text{CO}_2}$$

Examinando a última fórmula, podemos tirar a seguinte conclusão, que facilitará nosso raciocínio:

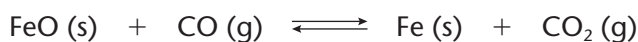
Ao escrever a fórmula de K_p , podemos omitir os sólidos (e líquidos, eventualmente existentes), fazendo constar apenas os gases.



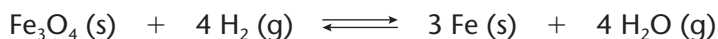
Exemplos:



$$K_p = \frac{p_{\text{CO}}^2}{p_{\text{O}_2}}$$



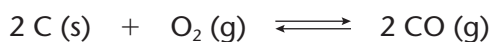
$$K_p = \frac{p_{\text{CO}_2}}{p_{\text{CO}}}$$



$$K_p = \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}^4}{p_{\text{H}_2}^4}$$

Observe, porém, que os sólidos (e líquidos) **não são realmente omitidos**; considerando que as pressões de vapor dos sólidos (e líquidos) são constantes a uma dada temperatura, seus valores **já estão inseridos no próprio valor de K_p** .

O que foi dito para K_p vale, de modo idêntico, para K_c — isto é, em relação à fase gasosa, as concentrações dos sólidos (e líquidos) também são constantes, a uma dada temperatura. Assim, por exemplo, temos:

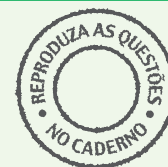


$$K_c = \frac{[\text{CO}]^2}{[\text{O}_2]}$$

REVISÃO

Responda em seu caderno

- O que é equilíbrio heterogêneo?
- O que ocorre com a lei da ação das massas em um equilíbrio heterogêneo?
- O que ocorre com a lei da ação das massas em um equilíbrio entre sólidos e gases?

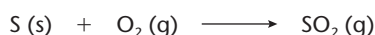


EXERCÍCIOS

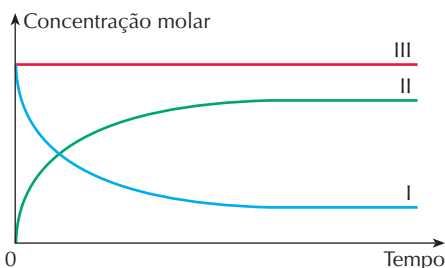
Registre as respostas em seu caderno

- Escreva as expressões de K_p para os seguintes equilíbrios:
 - $\text{Fe}_2\text{O}_3 \text{(s)} + \text{CO (g)} \rightleftharpoons 2 \text{FeO (s)} + \text{CO}_2 \text{(g)}$
 - $4 \text{CuO (s)} \rightleftharpoons 2 \text{Cu}_2\text{O (s)} + \text{O}_2 \text{(g)}$
 - $4 \text{Fe (s)} + 3 \text{O}_2 \text{(g)} \rightleftharpoons 2 \text{Fe}_2\text{O}_3 \text{(s)}$

- (Vunesp) Estudou-se a cinética da reação:



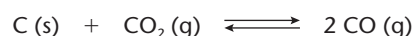
realizada a partir de enxofre e oxigênio em um sistema fechado. Assim as curvas I, II e III do gráfico abaixo representam as variações das concentrações dos componentes com o tempo desde o momento da mistura até o sistema atingir o equilíbrio.



As variações das concentrações de S, de O_2 e de SO_2 são representadas, respectivamente, pelas curvas:

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

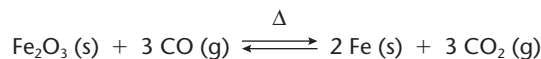
- (Cesgranrio-RJ) Dada a reação



uma mistura em equilíbrio, a uma determinada temperatura, apresenta pressões parciais de CO (g) e $\text{CO}_2 \text{(g)}$ de 8,0 atm e 4,0 atm, respectivamente. O valor de K_p nessa temperatura é de:

- 0,25 atm
- 0,50 atm
- 2,00 atm
- 4,00 atm
- 16,00 atm

- (UFU-MG) O ferro é um dos metais mais empregados em nossa civilização, para a produção de inúmeros materiais. Esse metal pode ser obtido a partir do minério de hematita (Fe_2O_3), nos altos-fornos siderúrgicos, envolvendo a seguinte reação principal:



Se essa reação for realizada em um sistema fechado, com temperatura constante de 1.000 °C, e o estado de equilíbrio for atingido de acordo com as seguintes quantidades dos componentes: 4,7 mols de $\text{Fe}_2\text{O}_3 \text{(s)}$; 5,4 mols de CO (g) ; 2,6 mols de Fe metálico e 4,0 mols de CO_2 , a constante de equilíbrio da reação supracitada será de, aproximadamente:

- 0,7
- 0,6
- 0,4
- 1,4



Exercício resolvido

- 5 (Mackenzie-SP) $2 \text{NaHCO}_3 (\text{s}) \longrightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3 (\text{s}) + \text{CO}_2 (\text{g}) + \text{H}_2\text{O} (\text{g})$
 Relativamente à equação acima, a constante de equilíbrio (K_p) é igual a 0,36, quando as pressões são medidas em atmosferas e a uma certa temperatura. Ao se estabelecer o equilíbrio, a pressão parcial do CO_2 nessa temperatura é:
 a) 0,36 atm b) 0,12 atm c) 0,60 atm d) 0,18 atm e) 0,09 atm

Resolução

Na equação dada, observamos que, partindo-se de 2 mols de $\text{NaHCO}_3 (\text{s})$ puro, chega-se a 1 mol de $\text{CO}_2 (\text{g})$ e 1 mol de $\text{H}_2\text{O} (\text{g})$. Conseqüentemente, as pressões parciais desses dois gases, no equilíbrio, serão iguais (digamos, x atmosferas). Substituindo-se então os valores na expressão $K_p = p_{\text{CO}_2} \cdot p_{\text{H}_2\text{O}}$, temos:

$$0,36 = x \cdot x \Rightarrow x = 0,60 \text{ atm}$$

Alternativa c.

- 6 Em um recipiente fechado, a 600 K, o cloreto de amônio (NH_4Cl) decompõe-se em amônia (NH_3) e cloreto de hidrogênio (HCl), de acordo com a equação:



Sendo $K_p = 0,25 \text{ atm}^2$, qual é o valor da pressão total do sistema?

Exercício resolvido

- 7 (UFF-RJ) A constante de equilíbrio (K_c) para a reação:

$$\text{A} (\text{g}) + \text{B} (\text{s}) \rightleftharpoons \text{C} (\text{g}) + \text{D} (\text{g})$$

 a 127 °C, é igual a 49 mol/L. O valor de K_p , nessas condições, é:
 a) $1,6 \cdot 10^{-3} \text{ atm}$ b) $1,6 \cdot 10^3 \text{ atm}$ c) 4,9 atm d) 16 atm e) 49 atm

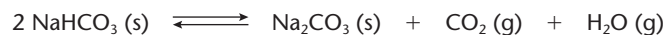
Resolução

Sabemos que $K_p = K_c (RT)^{\Delta n}$. No equilíbrio heterogêneo, Δn deve ser calculado levando-se em conta apenas os gases presentes no equilíbrio. Sendo assim, temos: $\Delta n = (1 + 1) - 1 = 1$.
 Portanto:

$$K_p = 49 \cdot 0,082 \cdot 400 \Rightarrow K_p = 1.607,2 \text{ atm} \Rightarrow K_p = 1,6 \cdot 10^3 \text{ atm}$$

Alternativa b.

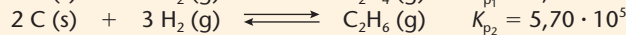
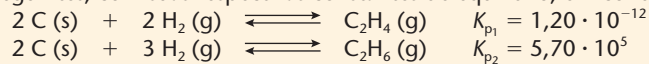
- 8 (Cesgranrio-RJ) Escolha, entre as opções abaixo, a razão $\frac{K_p}{K_c}$ relativa à reação:



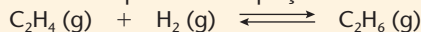
- a) 1 b) 2 c) RT d) $(RT)^2$ e) $(RT)^3$

Exercício resolvido

- 9 Dadas as duas equações seguintes, com suas respectivas constantes de equilíbrio, em condições ambientes:



calcule, nas mesmas condições, a constante de equilíbrio da equação:



Resolução

Para as duas equações dadas, temos:

$$K_{p1} = \frac{p_{\text{C}_2\text{H}_4}}{p_{\text{H}_2}^2} = 1,20 \cdot 10^{-12}$$

$$K_{p2} = \frac{p_{\text{C}_2\text{H}_6}}{p_{\text{H}_2}^3} = 5,70 \cdot 10^5$$

Para a equação pedida, temos:

$$K_{p3} = \frac{p_{\text{C}_2\text{H}_6}}{p_{\text{C}_2\text{H}_4} \cdot p_{\text{H}_2}}$$

É fácil perceber que:

$$K_{p3} = \frac{K_{p2}}{K_{p1}} = \frac{\frac{p_{\text{C}_2\text{H}_6}}{p_{\text{H}_2}^3}}{\frac{p_{\text{C}_2\text{H}_4}}{p_{\text{H}_2}^2}} = \frac{p_{\text{C}_2\text{H}_6}}{p_{\text{C}_2\text{H}_4} \cdot p_{\text{H}_2}} = \frac{5,70 \cdot 10^5}{1,20 \cdot 10^{-12}} \Rightarrow K_{p3} = 4,75 \cdot 10^{17}$$

EXERCÍCIOS COMPLEMENTARES

Registre as respostas em seu caderno

- 10 (UCSal-BA) A produção de carvão de silício, importante material refratário, envolve o equilíbrio representado por:
- $$\text{SiO}_2(\text{s}) + 3\text{C}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{SiC}(\text{s}) + 2\text{CO}(\text{g})$$
- A expressão da constante desse equilíbrio é dada por:
- a) $\frac{[\text{SiC}]}{[\text{SiO}_2]}$ c) $\frac{[\text{CO}]^2}{[\text{SiO}_2]}$ e) $[\text{CO}]^2$
 b) $\frac{[\text{CO}]^2}{[\text{C}]}$ d) $[\text{CO}]$
- 11 (Cesgranrio-RJ) Identifique o sistema químico cuja constante de equilíbrio, em termos de pressões parciais, independe da unidade escolhida para medir essas pressões.
- a) $\text{H}_2\text{S}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}_2(\text{g}) + \text{S}(\text{s})$
 b) $\text{COCl}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$
 c) $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{g})$
 d) $2\text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{SO}_3(\text{g})$
 e) $\text{CaCO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$
- 12 (UFPE) Em um recipiente fechado contendo carbonato de cálcio sólido, óxido de cálcio sólido e gás carbônico, em equilíbrio e à temperatura de 1.000 K, a pressão de CO_2 é $4,0 \cdot 10^{-2}$ atm. Dê o valor da constante de equilíbrio da reação
- $$\text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CaCO}_3(\text{s})$$
- 13 (UFPE) Iguais volumes de amônia e cloreto de hidrogênio são introduzidos em um recipiente fechado, reagindo de acordo com a equação:
- $$\text{NH}_3(\text{g}) + \text{HCl}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{NH}_4\text{Cl}(\text{s})$$
- Quando o equilíbrio é atingido, verifica-se que a pressão total no interior do recipiente é 1 atm. Determine a constante de equilíbrio dessa reação.
- 14 (EEM-SP) O hidrogenocarbonato de amônio se decompõe de acordo com a equação:
- $$\text{NH}_4\text{HCO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{NH}_3(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g})$$
- e quando colocado num recipiente previamente evacuado, o equilíbrio se estabelece para uma pressão total de 0,90 atm. Calcule, no equilíbrio, a pressão parcial de cada componente, bem como a constante de equilíbrio para o sistema, em termos de pressão.
- 15 (FCC-BA) A 1.000 °C, estabeleceu-se, em um recipiente fechado e de volume constante, o equilíbrio:
- $$3\text{Fe}(\text{s}) + 4\text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s}) + 4\text{H}_2(\text{g})$$
- $$K_c = 4,8 \cdot 10^{-2}$$
- A partir dessas informações, pode-se concluir que:
- a) $[\text{H}_2\text{O}] = [\text{H}_2]$ d) $[\text{Fe}_3\text{O}_4] + [\text{H}_2] > [\text{Fe}] + [\text{H}_2\text{O}]$
 b) $[\text{H}_2\text{O}] > [\text{H}_2]$ e) $[\text{Fe}_3\text{O}_4] \cdot [\text{H}_2] > [\text{Fe}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]$
 c) $[\text{Fe}_3\text{O}_4] = [\text{Fe}]$

3 DESLOCAMENTO DO EQUILÍBRIO HETEROGÊNEO

O princípio de Le Chatelier, visto à página 202, continua valendo para os equilíbrios heterogêneos, embora com certas ressalvas, que discutiremos a seguir.

3.1. Influência da temperatura

A influência da temperatura nos equilíbrios heterogêneos segue exatamente as mesmas regras já explicadas na página 207 para os equilíbrios homogêneos, ou seja:

O aumento de temperatura desloca o equilíbrio no sentido **endotérmico**.
 A diminuição de temperatura desloca o equilíbrio no sentido **exotérmico**.

Por exemplo, a decomposição:



é endotérmica, e a experiência nos revela que:

Temperatura (°C)	$K_p = p_{\text{CO}_2}$ (mmHg)
700	22,2
800	167
900	793
1.000	2.942

Como vemos, o **aumento de temperatura** desloca o equilíbrio para a direita, no sentido em que aumenta a quantidade de CO_2 , isto é, no **sentido endotérmico**.

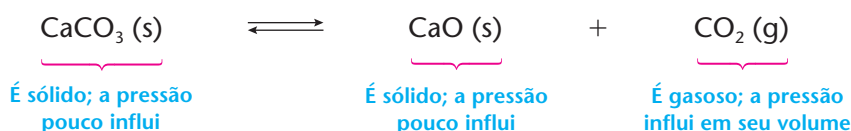
3.2. Influência da pressão total sobre o sistema

Considerando que a pressão tem uma influência desprezível sobre os sólidos e os líquidos, concluímos que, ao aplicar o princípio de Le Chatelier a um sistema heterogêneo, **devemos considerar apenas a presença das substâncias gasosas**, empregando então o que foi visto à página 205. Assim:

O aumento de pressão desloca o equilíbrio no sentido de **menor volume** (menor número de mols).

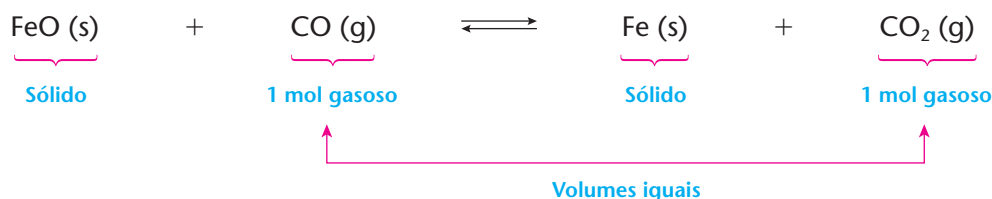
A diminuição de pressão desloca o equilíbrio no sentido de **maior volume** (maior número de mols).

Primeiro exemplo:



Nesse caso, um **aumento de pressão** desloca o equilíbrio para a esquerda, favorecendo a reação inversa, que é o sentido de **menor volume**. Desse modo, forma-se maior quantidade de CaCO_3 , que, sendo sólido, escapa do aumento de pressão.

Segundo exemplo:



Nesse caso, um aumento ou uma diminuição na pressão total não desloca o equilíbrio, pois o primeiro e o segundo membros da equação mostram **volumes iguais** (iguais números de mols).

3.3. Influência da adição ou retirada de um participante do equilíbrio

A adição ou retirada de um participante sólido ou líquido não afeta o equilíbrio (desde que, evidentemente, esse participante **continue existindo no sistema**). Somente a adição ou retirada de um participante gasoso é que desloca o equilíbrio. Nesse caso, o deslocamento obedece aos mesmos critérios que foram vistos para o equilíbrio homogêneo (página 204) da seguinte forma:

A adição de uma substância desloca o equilíbrio no sentido **que irá consumi-la**.
A retirada de uma substância desloca o equilíbrio no sentido **que irá refazê-la**.

Primeiro exemplo:



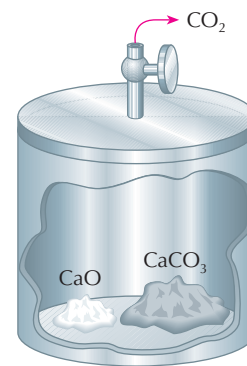
Nesse caso, a adição ou retirada (mas não a retirada total), seja de CaCO_3 , seja de CaO , não desloca o equilíbrio. A adição ou retirada de CO_2 , contudo, afeta o equilíbrio:

- Adição de CO_2 : o equilíbrio se desloca para a esquerda.
- Retirada de CO_2 : o equilíbrio se desloca para a direita.



OBSERVAÇÃO

Já comentamos, em várias ocasiões, que um equilíbrio químico só pode se estabelecer em um **sistema fechado**. No caso do equilíbrio $\text{CaCO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$, abrindo-se a válvula do recipiente, o CO_2 , sendo gás, vai **escapar** (isso equivale a **retirar** o CO_2 do equilíbrio); de acordo com o princípio de Le Chatelier, o equilíbrio se desloca no sentido de **repor o CO_2** ; mas, se o CO_2 escapa **continuamente**, a reação $\text{CaCO}_3 \rightleftharpoons \text{CaO} + \text{CO}_2$ tende a se completar, de tal modo que, no final, não restará mais nada de CaCO_3 , sobrando apenas CaO no interior do recipiente (já que o CO_2 gasoso escapou). Em outras palavras, a reação deixou de ser reversível e se tornou completa (rendimento de 100%). Esse "truque" (o de retirar um dos produtos formados) é muito usado, nos laboratórios e nas indústrias químicas, para melhorar o rendimento das reações.



Segundo exemplo:



Nesse caso, a adição ou retirada (não total) de FeO ou Fe não deslocam o equilíbrio; somente as variações nas quantidades de CO e CO_2 o afetam:

- Adição de CO : o equilíbrio se desloca para a direita.
- Retirada de CO : o equilíbrio se desloca para a esquerda.
- Adição de CO_2 : o equilíbrio se desloca para a esquerda.
- Retirada de CO_2 : o equilíbrio se desloca para a direita.

Essas conclusões podem também ser obtidas ao analisarmos a fórmula de K_p :

$$K_p = \frac{p_{\text{CO}_2}}{p_{\text{CO}}}$$

Assim, por exemplo, quando adicionamos CO , sua pressão parcial (p_{CO}) aumenta. Para manter K_p constante, devemos então aumentar p_{CO_2} , o que significa deslocar o equilíbrio para a direita.

Por meio de raciocínios análogos, podemos interpretar:

- Retirada de CO .
- Adição de CO_2 .
- Retirada de CO_2 .

As reações do primeiro e do segundo exemplos são muito importantes do ponto de vista industrial.

De fato, a primeira ($\text{CaCO}_3 \rightleftharpoons \text{CaO} + \text{CO}_2$) representa a decomposição do **calcário** (CaCO_3 abundante na natureza) e a formação do CaO , que é a **cal virgem**, muito usada em construções, na agricultura e na indústria. De acordo com o princípio de Le Chatelier, a produção da cal virgem pode ser aumentada pelo **calor** e pela **rápida retirada de CO_2** que se forma durante o aquecimento.

A segunda reação ($\text{FeO} + \text{CO} \rightleftharpoons \text{Fe} + \text{CO}_2$) é uma das reações mais importantes que ocorrem dentro de um alto-forno siderúrgico, para a produção de ferro-gusa e, daí, para a produção de aço. Também de acordo com o princípio de Le Chatelier, a produção de ferro pode ser aumentada pelo **aumento da concentração de CO no forno**; a pressão total, contudo, não influi nesse equilíbrio.

REVISÃO

Responda em seu caderno

- Em um equilíbrio heterogêneo, o que ocorre quando se aumenta a temperatura? E quando se diminui a temperatura?
- Em um equilíbrio heterogêneo, o que ocorre quando se aumenta a pressão? E quando se diminui a pressão?
- Em um equilíbrio heterogêneo, o que ocorre quando se adiciona um gás? E quando o gás é retirado?

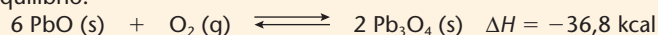


EXERCÍCIOS

Registre as respostas em seu caderno

Exercício resolvido

16 Como será deslocado o equilíbrio:



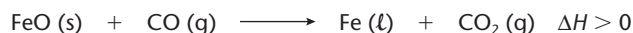
- a) pela adição de O_2 (g)?
 b) pela adição de Pb_3O_4 (s)?
 c) pelo aumento de temperatura?
 d) pelo aumento da pressão total sobre o sistema?

Resolução

Atenção: agora o equilíbrio é **heterogêneo**. Assim, temos:

- a) A adição de O_2 (g) deslocará o equilíbrio para a direita, a fim de consumir o O_2 (g) adicionado.
 b) A adição de Pb_3O_4 (s) não afetará o equilíbrio, uma vez que se trata de substância sólida.
 c) O aumento de temperatura deslocará o equilíbrio para a esquerda, que é o **lado endotérmico** da reação.
 d) O aumento da pressão total sobre o sistema deslocará o equilíbrio para a direita, em que o volume ocupado é menor (só o do sólido Pb_3O_4 , que é desprezível).

17 (UFPE) O ferro metálico pode ser extraído de seus minérios, segundo o equilíbrio abaixo:



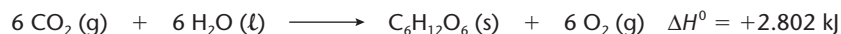
O deslocamento da reação, no sentido da obtenção de ferro metálico, pode ser feito através de quê?

- a) Do aumento da quantidade de FeO.
 b) Do aumento da pressão parcial de CO_2 .
 c) Do resfriamento da mistura para solidificar o ferro líquido.
 d) Do aumento da pressão parcial de CO.
 e) Da agitação da mistura para liberar os gases formados.
- 18 (Vunesp) A formação de glicose envolve o equilíbrio:



À temperatura constante, qual o efeito da remoção de O_2 (g)?

- a) aumento da massa de glicose.
 b) redução da velocidade da reação direta e aumento da velocidade da reação inversa.
 c) aumento no valor da constante de equilíbrio da reação.
 d) redução do consumo de CO_2 e aumento do consumo de H_2O .
 e) aumento da energia de ativação da reação.
- 19 (UFMS) A reação de fotossíntese é:



Assumindo que a reação está no equilíbrio e que a célula vegetal é um sistema isolado, o que é correto afirmar?

- a) Quando a pressão parcial de O_2 é aumentada, o equilíbrio se desloca na direção da formação dos produtos.
 b) Quando se aumenta a temperatura, o equilíbrio se desloca no sentido da formação dos produtos.
 c) Quando se remove um pouco de $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$, o equilíbrio se desloca no sentido da formação de reagentes.
 d) Quando a pressão atmosférica aumenta, o equilíbrio se desloca no sentido da formação dos produtos.
 e) A adição de água desloca o equilíbrio no sentido dos reagentes.
- 20 (UFMG) O processo industrial de obtenção de Na_2CO_3 consome amônia, a qual se transforma em NH_4Cl . Para reciclar amônia, usa-se a reação:



Explique como é possível aumentar o rendimento dessa reação, alterando:

- a) a temperatura;
 b) a pressão do sistema.
- 21 (PUC-SP) Berthollet, enquanto servia à expedição de Napoleão no Egito, observou que nas margens dos lagos salgados havia, como resultado da evaporação da água da solução salina, a presença de carbonato de sódio no sedimento. Era perfeitamente conhecido o fato de que em laboratório ocorria o processo espontâneo:
- $$\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CaCl}_2 \longrightarrow \text{CaCO}_3 + 2 \text{NaCl}$$
- que tendia a se completar devido à precipitação de CaCO_3 . A explicação que surgiu para a ocorrência do processo inverso foi a de que a inversão era causada:
- a) pela presença de catalisadores, não conhecidos, no lago.
 b) por variações na pressão barométrica nessa região.
 c) pela pequena solubilidade do CaCl_2 em água.
 d) pelo grande excesso de NaCl no lago salgado.
 e) pelas diminuições drásticas da temperatura durante a noite.

- 22 (Vunesp) O esmalte dos dentes é formado por hidroxiapatita, que, em determinadas condições, pode ser dissolvida devido ao equilíbrio representado pela equação:



Hidroxiapatita

Considere três pessoas, X, Y e Z, que consomem diariamente os produtos cujos valores de pH estão apresentados na tabela.

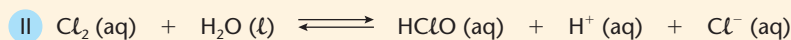
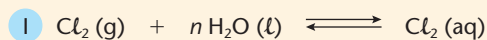
Pessoa	Produtos consumidos diariamente	pH
X	Suco de laranja	3
Y	Água com gás	4
Z	Leite de magnésia	10

Considerando somente o efeito do uso continuado desses três produtos, ocorrerá dissolução da hidroxiapatita do esmalte dos dentes:

- a) da pessoa X, apenas. c) das pessoas X e Y, apenas. e) das pessoas X e Z, apenas.
 b) da pessoa Y, apenas. d) da pessoa Z, apenas.

Exercício resolvido

- 23 (Unicamp-SP) Com a finalidade de esterilização, o gás cloro, Cl_2 , é dissolvido na água destinada ao consumo humano. As reações que ocorrem podem ser representadas por:

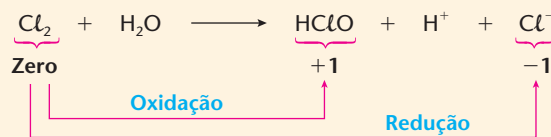


Observação: $n \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ indica uma grande quantidade de água.

- a) Qual das duas reações é de oxido-redução? Justifique.
 b) A adição de hidróxido de sódio, NaOH, à água, alterará a quantidade de $\text{Cl}_2(\text{g})$ que nela se dissolve? Justifique.

Resolução

- a) Somente a reação II é de oxi-redução, pois, nela, parte do Cl_2 se oxida a HClO e parte se reduz a Cl^- , conforme mostramos a seguir:

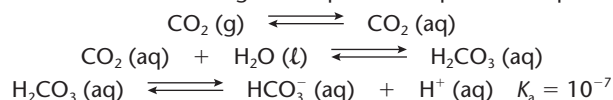


- b) Adicionando-se a base NaOH (ou $\text{Na}^+ + \text{OH}^-$), o OH^- reagirá com o H^+ do 2º membro da equação II ($\text{H}^+ + \text{OH}^- \longrightarrow \text{H}_2\text{O}$); diminuindo a quantidade de H^+ , o equilíbrio II será deslocado para a direita, acarretando maior consumo do $\text{Cl}_2(\text{aq})$ do 1º membro da equação II — que, aliás, é o mesmo do 2º membro da equação I. Conseqüentemente, a equação I também se desloca para a direita e, no final, estaremos aumentando a quantidade de $\text{Cl}_2(\text{g})$ que se dissolve na água.

- 24 (UFPR) Uma solução é uma mistura homogênea de duas ou mais substâncias, não importando seu estado físico. Quando algum dos componentes da solução se encontra dissolvido além de seu limite de dissolução, diz-se que a solução está supersaturada em relação àquele componente. Uma garrafa de refrigerante contém uma solução que geralmente é constituída por: água, sacarose, acidulante (o mais utilizado é o ácido fosfórico), corante, aromatizante (que pode funcionar também como corante) e dióxido de carbono dissolvido sob pressão.

Considerando as informações acima e o seu conhecimento sobre o assunto, é correto afirmar:

- a) No refrigerante, o componente mais abundante é o solvente, ou seja, a água.
 b) O refrigerante apresenta pH menor que 7.
 c) A agitação do refrigerante provoca a saída do componente que se encontra dissolvido além de seu limite de dissolução.
 d) Ao final do processo de evaporação do refrigerante, não há resíduos sólidos.
 e) A elevação da temperatura geralmente provoca a diminuição da solubilidade dos solutos gasosos.
- 25 (UFPE) A solubilidade do dióxido de carbono em refrigerantes pode ser representada pelos seguintes processos:

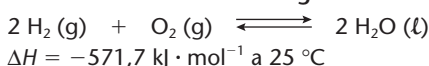
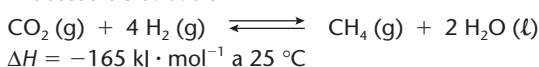
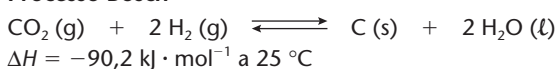


Nos refrigerantes, o CO_2 é mantido a pressões maiores que a atmosférica, mas, após abertos, a pressão entra em equilíbrio com a pressão atmosférica, portanto o pH do refrigerante, de acordo com as equações acima, deverá:

- a) aumentar. c) permanecer inalterado. e) tornar-se igual a 10^7 .
 b) diminuir. d) tornar-se igual a 10^{-7} .

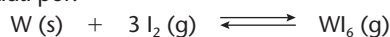
- 26 (Vunesp) A obtenção de ferro metálico a partir de um minério envolve a etapa de equilíbrio representada pela equação $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s}) + 3\text{CO}(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{Fe}(\text{s}) + 3\text{CO}_2(\text{g})$
- a) Escreva a expressão da constante de equilíbrio da reação.
- b) Discuta o efeito da retirada de ferro metálico sobre a posição do equilíbrio, quando a reação é realizada em condições de temperatura e volume constantes.

- 27 (Uerj) A obtenção de água é uma das preocupações fundamentais na Estação Orbital Internacional Alpha. Estão relacionados abaixo os três processos de produção de água que foram analisados para uso na estação, com suas respectivas equações, representando estados de equilíbrio químico.

Processo da célula de hidrogênio**Processo de Sabatier****Processo Bosch**

Cite duas ações, comuns aos processos descritos, capazes de produzir um deslocamento do equilíbrio no sentido da formação de reagentes.

- 28 (Unicamp-SP) Nas lâmpadas comuns, quando estão acesas, o tungstênio do filamento se sublima, depositando-se na superfície interna do bulbo. Nas chamadas "lâmpadas halógenas" existe, em seu interior, iodo para diminuir a deposição de tungstênio. Estas, quando acesas, apresentam uma reação de equilíbrio que pode ser representada por:



Na superfície do filamento (região de temperatura elevada), o equilíbrio está deslocado para a esquerda. Próximo à superfície do bulbo (região mais fria), o equilíbrio está deslocado para a direita.

- a) Escreva a expressão para a constante de equilíbrio.
- b) A formação do $\text{WI}_6(\text{g})$, a partir dos elementos, conforme a equação anterior, é exotérmica ou endotérmica? Justifique a resposta.

- 29 (Fuvest-SP) Algumas argilas do solo têm a capacidade de trocar cátions da sua estrutura por cátions de soluções aquosas do solo. A troca iônica pode ser representada pelo equilíbrio:



em que R representa parte de uma argila.

Se o solo for regado com uma solução aquosa de um adubo contendo NH_4NO_3 , o que ocorre com o equilíbrio acima?

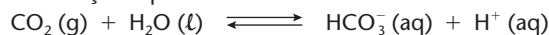
- a) Desloca-se para o lado do $\text{Na}^+(\text{aq})$.
- b) Desloca-se para o lado do $\text{NH}_4^+(\text{aq})$.
- c) O valor de sua constante aumenta.
- d) O valor de sua constante diminui.
- e) Permanece inalterado.

- 30 (Vunesp) 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 — $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ — é dissolvido em água, forma-se um precipitado branco gelatinoso, constituído por hidróxido de alumínio. Escreva a equação balanceada que representa essa reação.

b) Por que é adicionada cal — CaO — nesse processo? Explique, usando equações químicas.

- 31 (Unicamp-SP) Refrigerantes possuem grande quantidade de gás carbônico dissolvido. A equação abaixo representa, simplificada, o equilíbrio envolvendo esse gás em solução aquosa:



A dissolução de gases em líquidos é favorecida pelo aumento da pressão e diminuição da temperatura. Por outro lado, a concentração de íons hidrogênio no estômago é elevada. À luz desses fatos, explique a eructação (arroto) provocada pela ingestão do refrigerante.

4 PRODUTO DE SOLUBILIDADE (K_{ps})

4.1. Introdução

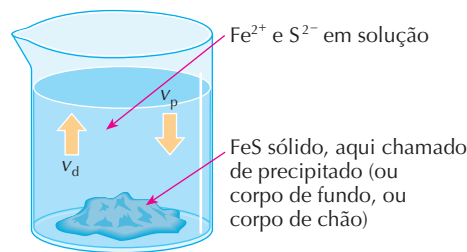
A questão da dissolução de sólidos em líquidos (e, em particular, na água) é de grande importância nos laboratórios e nas indústrias químicas, porque, como sabemos, as reações ocorrem mais facilmente quando os reagentes sólidos estão em solução. Por esse motivo, já tratamos o assunto de solubilidade no primeiro capítulo deste volume.

É importante lembrar que certas substâncias são **muito solúveis** em determinado solvente — podemos, por exemplo, dissolver 1.220 g de AgNO_3 por litro de água, a 0°C . Outras são **pouco solúveis** — podemos dissolver apenas 2 g de CaSO_4 por litro de água, a 0°C . Por fim, existem substâncias tão pouco solúveis, que é costume chamá-las, na prática, de **insolúveis** — por exemplo, em 1 L de água, somente se consegue dissolver 0,009 g de BaSO_4 , a 0°C .

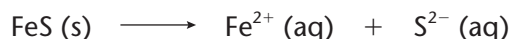


O sulfato de bário (BaSO_4) é um sal pouco solúvel (facilmente precipitável).

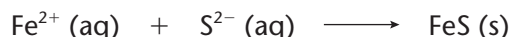
Vamos agora tratar da solubilidade envolvendo equilíbrios químicos. Imagine um sólido qualquer — por exemplo, o sulfeto ferroso (FeS) — em um recipiente com água. Mesmo sem haver agitação, vão ocorrer nesse sistema dois processos espontâneos:



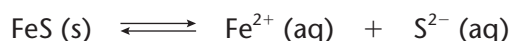
- a dissolução e dissociação do sólido:



- e a reação inversa de precipitação do FeS (s):



No início, o **processo de dissolução** ocorre com uma velocidade v_d **maior** que a velocidade v_p de **precipitação**. Com o passar do tempo v_d diminui e v_p aumenta, até se igualarem. Esse é o instante em que a solução se torna **saturada** e no qual é atingido o **equilíbrio da dissolução**:

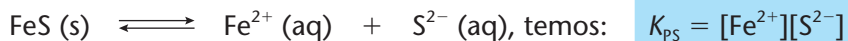


4.2. O conceito de produto de solubilidade

O equilíbrio mencionado acima é um **equilíbrio heterogêneo**. Como todo equilíbrio, ele obedece à lei da ação das massas, que, nesse caso, deve ser aplicada à **fase aquosa**. Sendo assim, temos:

$$K_c = \frac{[\text{Fe}^{2+}][\text{S}^{2-}]}{[\text{FeS}]} \Rightarrow K_c \cdot [\text{FeS}] = [\text{Fe}^{2+}][\text{S}^{2-}]$$

Enquanto existir FeS precipitado (corpo de fundo), a concentração de FeS — [FeS] — em fase aquosa é constante, pois se trata de uma solução saturada. Conseqüentemente, o produto $K_c \cdot [\text{FeS}]$ é também constante, sendo denominado **produto de solubilidade** ou **constante de solubilidade** ou ainda **constante do produto de solubilidade** (representado por PS ou K_{ps} ou K_s). Portanto, para o equilíbrio:



O valor de K_{ps} é constante para cada substância, a uma determinada temperatura. Por exemplo, em soluções aquosas, a 25 °C, temos:

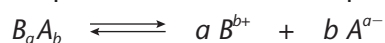
- $\text{FeS} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + \text{S}^{2-}$, em que: $K_{ps} = [\text{Fe}^{2+}][\text{S}^{2-}] = 5 \cdot 10^{-18}$
- $\text{CaF}_2 \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + 2 \text{F}^-$, em que: $K_{ps} = [\text{Ca}^{2+}][\text{F}^-]^2 = 4,9 \cdot 10^{-11}$
- $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \rightleftharpoons 3 \text{Ca}^{2+} + 2 \text{PO}_4^{3-}$, em que: $K_{ps} = [\text{Ca}^{2+}]^3[\text{PO}_4^{3-}]^2 = 2,0 \cdot 10^{-29}$

A tabela abaixo nos dá mais alguns valores de K_{ps} de substâncias comuns:

Nome	Fórmula	Produto de solubilidade
Cloreto de chumbo II	PbCl_2	$2 \cdot 10^{-5}$
Sulfato de cálcio	CaSO_4	$9 \cdot 10^{-6}$
Hidróxido de cálcio	Ca(OH)_2	$4 \cdot 10^{-6}$
Carbonato de cálcio	CaCO_3	$3 \cdot 10^{-9}$
Sulfato de bário	BaSO_4	$1 \cdot 10^{-10}$
Sulfeto de cádmio	CdS	$8 \cdot 10^{-27}$
Hidróxido de alumínio	Al(OH)_3	$1 \cdot 10^{-33}$
Sulfeto de cobre II	CuS	$4 \cdot 10^{-36}$
Hidróxido de ferro III	Fe(OH)_3	$4 \cdot 10^{-40}$
Sulfeto de bismuto	Bi_2S_3	$1 \cdot 10^{-97}$

De modo geral, quanto menor for o valor de K_{ps} , menos solúvel será a substância.

Generalizando agora o conceito de produto de solubilidade para um eletrólito qualquer B_aA_b , temos:



$$K_{ps} = [B^{b+}]^a [A^{a-}]^b$$

Formalmente, define-se:

Produto de solubilidade (K_{ps}) é o produto das concentrações em mol/L dos íons existentes em uma solução saturada, estando cada concentração elevada à potência igual ao coeficiente do íon na equação de dissociação iônica correspondente.

OBSERVAÇÕES

1ª Os valores de K_{ps} somente permanecem constantes (e, portanto, somente são definidos) em **soluções saturadas de eletrólitos pouco solúveis**. (Os eletrólitos que são pouco solúveis liberam poucos íons, dando à solução o caráter de **solução ideal**, que é indispensável a uma melhor obediência à lei da ação das massas.) Os valores de K_{ps} são determinados experimentalmente e são **extremamente pequenos** porque, como dissemos, sempre se referem a **eletrólitos pouco solúveis**.

2ª K_{ps} tem unidades. Voltando ao exemplo do ortofosfato de cálcio, temos:

$$K_{ps} = [Ca^{2+}]^3 [PO_4^{3-}]^2 = 2,0 \cdot 10^{-29}$$

Lembrando que cada colchete representa uma concentração em mols/litro, teremos, nesse caso:

$$K_{ps} = (\text{mol/L})^3 \cdot (\text{mol/L})^2$$

$$K_{ps} = 2,0 \cdot 10^{-29} (\text{mol/L})^5$$

3ª O valor do K_{ps} de uma substância **varia com a temperatura**. Se a dissolução for endotérmica (como ocorre para muitos sais), um aumento de temperatura acarretará um aumento de solubilidade (consequência do princípio de Le Chatelier) e, portanto, um aumento no valor de K_{ps} . Se a dissolução for exotérmica, acontecerá o inverso.

UM ERRO EM UM EXAME CLÍNICO

A questão da solubilidade é de suma importância prática. Como exemplo, podemos citar o cátion Ba^{2+} (existente nos **sais solúveis** de bário), que é demasiadamente tóxico e, se ingerido mesmo em pequenas quantidades, pode causar a morte de uma pessoa. No entanto o sulfato de bário ($BaSO_4$) **extremamente insolúvel** (de solubilidade 0,0024 g/L em água e de $K_{ps} = 1 \cdot 10^{-10}$) é ingerido, sem maiores problemas, por pacientes para servir como contraste em radiografias, por exemplo, do intestino grosso.



OSÉ JUAN BALBUENA / CID

A barita é um mineral que contém sulfato de bário.



DU CANE MEDICAL IMAGING LTD / SPL-STOCK PHOTOS

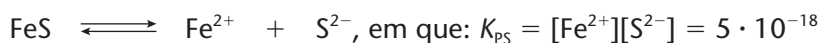
Radiografia por contraste do intestino grosso.

Já o carbonato de bário ($BaCO_3$), **um pouco mais solúvel** (de solubilidade 0,024 g/L em água e de $K_{ps} = 8 \cdot 10^{-9}$) é muito tóxico, sendo usado, por exemplo, como veneno para ratos.

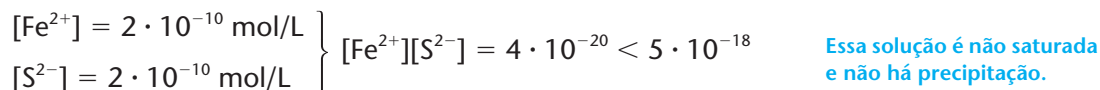
No ano de 2003, uma indústria fabricante de produtos farmacêuticos vendeu $BaSO_4$ contaminado com $BaCO_3$ para uso como contraste radiográfico, o que causou a morte de várias pessoas. Essa tragédia foi provocada pela diferença, aparentemente pequena, de uma casa decimal na solubilidade — de 0,0024 g/L para 0,024 g/L (ou diferença de $1 \cdot 10^{-10}$ para $8 \cdot 10^{-9}$ no K_{ps}).

4.3. Previsão das reações de precipitação

Voltemos a considerar o exemplo



Se, numa dada solução, as quantidades dos íons Fe^{2+} e S^{2-} forem tão pequenas que, multiplicando $[\text{Fe}^{2+}]$ e $[\text{S}^{2-}]$, o produto resultante for menor que $5 \cdot 10^{-18}$, diremos que **a solução não está saturada**; conseqüentemente, **não há precipitação**. Por exemplo, seja a solução com:



Se, a seguir, as concentrações de Fe^{2+} e S^{2-} forem aumentando, chegará o instante em que o produto $[\text{Fe}^{2+}][\text{S}^{2-}]$ se tornará igual ao valor de K_{ps} . Nesse instante **a solução estará saturada**, isto é, ela terá alcançado o **limite de solubilidade**.

Se insistirmos em continuar **aumentando as concentrações** de Fe^{2+} ou de S^{2-} , ou de ambas, de tal modo que o produto $[\text{Fe}^{2+}][\text{S}^{2-}]$ tente ultrapassar o valor de K_{ps} , começará a ocorrer a **precipitação do FeS**. Isso afinal é uma simples conseqüência do princípio de Le Chatelier:



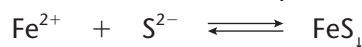
Qualquer aumento de Fe^{2+} ou de S^{2-} deslocará o equilíbrio no sentido do FeS e, como a solução já está saturada, ocorrerá precipitação do FeS. É interessante notar que a precipitação vai ocorrendo exatamente na proporção necessária para manter o produto $[\text{Fe}^{2+}][\text{S}^{2-}]$ sempre igual ao valor de K_{ps} . É verdade que podemos admitir $[\text{Fe}^{2+}][\text{S}^{2-}] > K_{\text{ps}}$ em uma solução supersaturada; isso, contudo, raramente vai acontecer com uma substância pouco solúvel, já que, mesmo para substâncias muito solúveis, as soluções supersaturadas são sempre instáveis.

Em resumo, para a equação genérica: $BA \rightleftharpoons B^+ + A^-$ temos:

- quando $[B^+][A^-] < K_{\text{ps}}$ \rightarrow solução não saturada;
- quando $[B^+][A^-] = K_{\text{ps}}$ \rightarrow solução saturada (é quando começa a precipitação);
- quando $[B^+][A^-] > K_{\text{ps}}$ \rightarrow ocorre precipitação até voltarmos à situação da solução saturada.

4.4. Efeito do íon comum

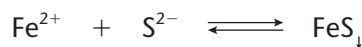
Seja, por exemplo, uma solução saturada de FeS, na qual ocorre o equilíbrio:



Considerando que a solução está saturada, temos, como já vimos:

$$K_{\text{ps}} = [\text{Fe}^{2+}][\text{S}^{2-}] = 5 \cdot 10^{-18}$$

Se a essa solução juntarmos qualquer sal de Fe^{2+} (FeCl_2 ; FeSO_4 ; $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$; etc.), ou qualquer sulfeto (Na_2S ; K_2S ; etc.), haverá liberação de Fe^{2+} , no primeiro caso, e de S^{2-} , no segundo. Basta reexaminar o equilíbrio:



para concluir que, de acordo com o princípio de Le Chatelier, qualquer adição de Fe^{2+} ou de S^{2-} deslocará esse equilíbrio para a direita, isto é, no sentido de aumentar a precipitação do FeS.

Um raciocínio equivalente pode ser feito com a fórmula:

$$K_{\text{ps}} = [\text{Fe}^{2+}][\text{S}^{2-}] = 5 \cdot 10^{-18}$$

Qualquer aumento de $[\text{Fe}^{2+}]$ ou de $[\text{S}^{2-}]$ resulta que $[\text{Fe}^{2+}][\text{S}^{2-}] > 5 \cdot 10^{-18}$, provocando então a precipitação do FeS, como explicamos no item anterior.

Em resumo, podemos dizer que **qualquer íon comum força a precipitação de um eletrólito**. Aliás, isso acontece até entre eletrólitos muito solúveis. Por exemplo, passando-se o gás HCl por uma solução saturada de NaCl, haverá precipitação do NaCl.



REVISÃO

Responda em seu caderno

- a) Determine a expressão matemática da constante do produto de solubilidade da reação genérica $B_aA_b \rightleftharpoons a B^{b+} + b A^{a-}$.
- b) Os valores de K_{ps} são definidos para que tipos de solução?
- c) Na reação genérica $BA \rightleftharpoons B^+ + A^-$, considerando as relações entre o K_{ps} e as concentrações de B^+ e A^- , indique as condições em que a solução será não saturada, saturada e supersaturada.
- d) O que provoca a adição de um íon comum a um eletrólito pouco solúvel?



EXERCÍCIOS

Registre as respostas em seu caderno

- 32 Escreva as expressões da constante do produto de solubilidade para os seguintes equilíbrios:
 a) $CaSO_4 \rightleftharpoons Ca^{2+} + SO_4^{2-}$ b) $PbCl_2 \rightleftharpoons Pb^{2+} + 2 Cl^-$ c) $Bi_2S_3 \rightleftharpoons 2 Bi^{3+} + 3 S^{2-}$
- 33 Escreva as expressões da constante do produto de solubilidade para as seguintes substâncias:
 a) HgS b) $Ca(OH)_2$ c) $Fe(OH)_3$
- 34 (PUC-MG) Observe as substâncias ao lado e seus respectivos produtos de solubilidade. Qual é a substância que apresenta maior solubilidade em água a 25 °C?
 a) HgS
 b) AgBr
 c) $PbCl_2$
 d) $Ba(OH)_2$
 e) $Fe(OH)_3$

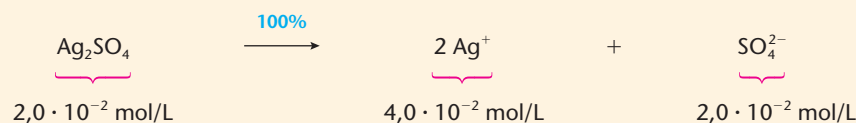
Substâncias	K_{ps} a 25 °C
$Ba(OH)_2$	$1,3 \cdot 10^{-2}$
$PbCl_2$	$2 \cdot 10^{-5}$
AgBr	$4,9 \cdot 10^{-13}$
$Fe(OH)_3$	$3 \cdot 10^{-39}$
HgS	$4 \cdot 10^{-53}$

Exercício resolvido

- 35 (Fuvest-SP) Em determinada temperatura, a solubilidade do sulfato de prata em água é $2,0 \cdot 10^{-2}$ mol/L. Qual o valor do produto de solubilidade (K_{ps}) desse sal, à mesma temperatura?

Resolução

A dissociação do sulfato de prata na água é total. Estequiometricamente, temos:



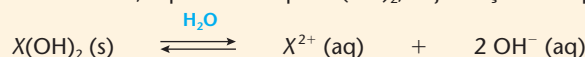
Da expressão do produto de solubilidade, temos:

$$K_{ps} = [Ag^+]^2[SO_4^{2-}] \Rightarrow K_{ps} = (4,0 \cdot 10^{-2})^2 \cdot (2,0 \cdot 10^{-2}) \Rightarrow K_{ps} = 3,2 \cdot 10^{-5}$$

- 36 (Unimep-SP) A solubilidade do cloreto de chumbo em água é $1,6 \cdot 10^{-2}$ mol/L a 25 °C. O K_{ps} nessa temperatura será aproximadamente igual a:
 a) $1,64 \cdot 10^{-6}$ b) $2,24 \cdot 10^{-4}$ c) $1,60 \cdot 10^{-2}$ d) $3,28 \cdot 10^{-4}$ e) $1,64 \cdot 10^{-5}$
- 37 (UFJF-MG) A solubilidade de $CaCO_3$ em água, a 20 °C, é igual a 13 mg/L. Qual o valor da constante de solubilidade (K_{ps}) nessa temperatura, sabendo-se que a mesma é dada em mol/L?
 a) $1,69 \cdot 10^{-4}$ b) $1,69 \cdot 10^{-8}$ c) $1,30 \cdot 10^{-2}$ d) $1,30 \cdot 10^{-8}$ e) $1,69 \cdot 10^{-2}$

Exercício resolvido

- 38 (PUC-SP) Uma solução saturada de base, representada por $X(OH)_2$, cuja reação de equilíbrio é:



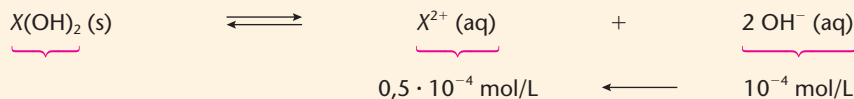
tem um pH = 10, a 25 °C. O produto de solubilidade (K_{ps}) do $X(OH)_2$ é:

- a) $5 \cdot 10^{-13}$ b) $2 \cdot 10^{-13}$ c) $6 \cdot 10^{-12}$ d) $1 \cdot 10^{-12}$ e) $3 \cdot 10^{-10}$



Resolução

Foi dado $\text{pH} = 10$. Lembrando que $\text{pH} + \text{pOH} = 14$, temos:
 $\text{pOH} = 14 - 10$, ou seja, $\text{pOH} = 4$; portanto $[\text{OH}^-] = 10^{-4} \text{ mol/L}$.
 Respeitando a proporção estequiométrica da equação de equilíbrio, temos:



Da expressão do produto de solubilidade, temos:

$$K_{\text{ps}} = [\text{X}^{2+}][\text{OH}^-]^2 \Rightarrow K_{\text{ps}} = (0,5 \cdot 10^{-4}) \cdot (10^{-4})^2 \Rightarrow \boxed{K_{\text{ps}} = 5 \cdot 10^{-13}}$$

Alternativa a.

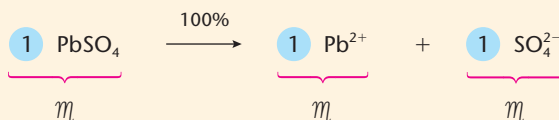
- 39 (Unip-SP) O produto de solubilidade (K_{ps}) do AgOH é $1,0 \cdot 10^{-8}$ a 25°C . Qual o valor do pH da solução saturada de AgOH a 25°C ?
- a) 8 b) 4 c) 10 d) 12 e) 7

Exercício resolvido

- 40 O produto de solubilidade do sulfato de chumbo é $2,25 \cdot 10^{-8}$, a 25°C . Calcule a solubilidade do sal, em gramas/litro, nessa temperatura (massas atômicas: $\text{O} = 16$; $\text{S} = 32$; $\text{Pb} = 207$).

Resolução

Esse problema é o inverso do exercício 35. Seja m a concentração da solução de PbSO_4 em mol/L:



Temos $K_{\text{ps}} = [\text{Pb}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}]$ e foi dado que $K_{\text{ps}} = 2,25 \cdot 10^{-8}$.
 Portanto:

$$2,25 \cdot 10^{-8} = m \cdot m \Rightarrow m = \sqrt{2,25 \cdot 10^{-8}} \Rightarrow m = 1,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$$

Como a massa molar de PbSO_4 vale 303 g, concluímos que a solubilidade será:

$$1,5 \cdot 10^{-4} \cdot 303 \Rightarrow \boxed{0,0454 \text{ g/L}}$$

- 41 (FEI-SP) Sabendo que o produto de solubilidade do cloreto de prata vale $1,80 \cdot 10^{-10}$, podemos dizer que a solubilidade desse sal em água é (em mol/L):
 a) $3,26 \cdot 10^{-20}$ b) $0,90 \cdot 10^{-10}$ c) $1,80 \cdot 10^{-10}$ d) $3,60 \cdot 10^{-5}$ e) $1,34 \cdot 10^{-5}$
- 42 (UFPE) Um sal BA, de massa molar 125 g/mol, pouco solúvel em água, tem $K_{\text{ps}} = 1,6 \cdot 10^{-9}$. A massa em gramas desse sal, dissolvida em 800,0 mL, é igual a:
 a) $3,0 \cdot 10^{-3}$ g b) $4,0 \cdot 10^{-5}$ g c) $4,0 \cdot 10^{-3}$ g d) $5,0 \cdot 10^{-3}$ g e) $3,0 \cdot 10^{-4}$ g

Exercício resolvido

- 43 (Mackenzie-SP) A concentração dos íons Ag^+ numa solução é $4 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$. Calcule, em mol/L, a concentração mínima dos íons Cl^- para ter início a precipitação do AgCl . O produto de solubilidade do sal considerado é $1,8 \cdot 10^{-10}$.

Resolução

Para o equilíbrio $\text{AgCl} \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{Cl}^-$, temos $K_{\text{ps}} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$ e sabemos que a precipitação irá começar quando o produto $[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$ atingir o valor de K_{ps} , ou seja: $[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = K_{\text{ps}}$. Com os dados do problema, temos:

$$(4 \cdot 10^{-3}) \cdot [\text{Cl}^-] = 1,8 \cdot 10^{-10} \Rightarrow \boxed{[\text{Cl}^-] = 4,5 \cdot 10^{-8} \text{ mol/L}}$$

- 44 (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 (produto de solubilidade de $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 = 1 \cdot 10^{-25}$; massas atômicas: $\text{Ca} = 40$; $\text{P} = 31$; $\text{O} = 16$).





- 45 (UFF-RJ) Grande parte da poluição observada na Baía de Guanabara é decorrente da qualidade das águas dos diversos rios que ali desembocam.

Certo rio corta a Baixada Fluminense, onde recebe grande quantidade de resíduos industriais ricos em chumbo, e deságua na Baía de Guanabara. Em amostra coletada na foz desse rio, à temperatura de 25 °C, constatou-se que a concentração de íon cloreto é 0,40 M. Sabe-se que, nesse caso, o produto de solubilidade do cloreto de chumbo é $1,60 \cdot 10^{-5}$.

Escolha a opção que indica a concentração máxima de íon chumbo presente nessa amostra.

- a) $1,00 \cdot 10^{-4}$ M b) $2,00 \cdot 10^{-4}$ M c) $4,00 \cdot 10^{-5}$ M d) $1,00 \cdot 10^{-5}$ M e) $1,60 \cdot 10^{-4}$ M

Exercício resolvido

- 46 (PUC-RJ) O produto de solubilidade do AgCl é $1,8 \cdot 10^{-10}$ a 298 K. Assinale a opção que indica a concentração de íons Ag^+ , que se obtém no equilíbrio, quando se adiciona um excesso de AgCl em uma solução 0,1 M de NaCl .

- a) $3,6 \cdot 10^{-10}$ M b) $1,8 \cdot 10^{-9}$ M c) $1,8 \cdot 10^{-5}$ M d) 10^{-5} M e) 10^{-1} M

Resolução

Dado: $K_{ps} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = 1,8 \cdot 10^{-10}$

A solução dada já contém 0,1 mol de NaCl por litro.

Como o NaCl é totalmente dissociado, teremos também 0,1 mol de Na^+ e 0,1 mol de Cl^- por litro. Este último valor substituído na expressão do K_{ps} nos dá:

$$[\text{Ag}^+] \cdot 0,1 = 1,8 \cdot 10^{-10} \Rightarrow [\text{Ag}^+] = 1,8 \cdot 10^{-9}$$

Alternativa b.

- 47 (Mackenzie-SP) Se, a uma solução aquosa contendo quantidades iguais de íons Ca^{2+} e Ba^{2+} , adicionar-se gota a gota outra solução de ácido sulfúrico, o que se verifica (produto de solubilidade do $\text{BaSO}_4 = 1,5 \cdot 10^{-9}$; produto de solubilidade do $\text{CaSO}_4 = 2,4 \cdot 10^{-5}$, a 25 °C)?

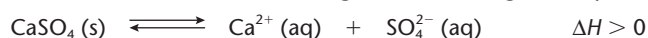
- a) Precipitará BaSO_4 até que haja praticamente ausência de íons Ba^{2+} na solução, quando então começará a precipitar CaSO_4 .
 b) Ambos os sulfatos precipitarão ao mesmo tempo.
 c) Inicialmente precipitará CaSO_4 .
 d) Nunca precipitará qualquer um dos sulfatos.
 e) Ocorrerá somente precipitação do BaSO_4 , qualquer que seja a quantidade de ácido adicionada.

- 48 (FEI-SP) Explique o que ocorre quando a uma solução saturada de hidróxido férrico se adiciona solução de hidróxido de sódio.

- 49 (Mackenzie-SP) Se a uma solução saturada do eletrólito M_xA_y , a 25 °C, sem a presença de corpo de chão, forem adicionados íons M^{w+} , o que irá ocorrer?

- a) A formação de precipitado.
 b) Uma diluição da solução.
 c) Um aumento do valor do K_{ps} .
 d) O deslocamento do equilíbrio, no sentido de aumentar a ionização do eletrólito.
 e) Um aumento do número de íons em solução, sem que o equilíbrio se desloque.

- 50 (Mackenzie-SP) Num béquer, contendo sulfato de cálcio em água, tem-se o seguinte equilíbrio:



Deseja-se aumentar a solubilidade do sulfato de cálcio e, para tanto, o que deve ser feito?

- a) Acrescentar CaSO_4 .
 b) Colocar o béquer em banho de gelo.
 c) Adicionar uma solução de CaCl_2 .
 d) Aquecer o béquer.
 e) Adicionar uma solução de K_2SO_4 .

- 51 (Vunesp) O hipoclorito — ClO^- — pode ser preparado pela reação representada pela seguinte equação:



Composto	Solubilidade a 18 °C (mol/L)
HCl	9,4
AgNO ₃	8,3
AgCl	10^{-5}
KNO ₃	2,6
KCl	3,9

Considerando, ainda, as informações constantes na tabela, qual substância, ao ser adicionada ao sistema, aumentará o rendimento da reação?

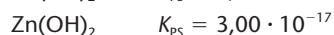
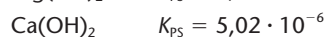
- a) HCl b) AgNO₃ c) AgCl d) KNO₃ e) KCl

EXERCÍCIOS COMPLEMENTARES

Registre as respostas em seu caderno

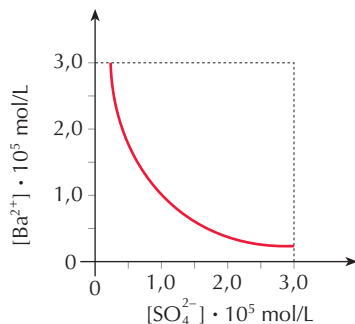
- 52 (Vunesp) $\text{Pb}_3(\text{SbO}_4)_2$ é um pigmento alaranjado empregado em pinturas a óleo.
- Escreva o nome oficial do pigmento e indique a classe de compostos a que pertence.
 - Escreva a equação química balanceada da ionização desse pigmento pouco solúvel em água e a expressão da constante do seu produto de solubilidade (K_{ps}).

- 53 (UFRN) Durante uma atividade de laboratório, Ana recebeu três frascos (I, II e III), cada qual contendo uma substância sólida não identificada. O professor informou que os frascos continham $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{Zn}(\text{OH})_2$ e $\text{Ca}(\text{OH})_2$, cujas constantes de solubilidade, a 25 °C, eram:



Para identificar tais substâncias, Ana realizou o seguinte procedimento: inicialmente, usando água destilada, preparou soluções saturadas das substâncias I, II e III. Em seguida, mediu a condutividade elétrica (a 25 °C) de cada solução, verificando que os resultados obtidos satisfaziam à seguinte relação: $\sigma(\text{I}) > \sigma(\text{II}) > \sigma(\text{III})$. Concluindo o experimento, Ana identificou corretamente as substâncias dos frascos I, II e III, respectivamente, como:

- $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Zn}(\text{OH})_2$ e $\text{Mg}(\text{OH})_2$.
 - $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ e $\text{Zn}(\text{OH})_2$.
 - $\text{Zn}(\text{OH})_2$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e $\text{Mg}(\text{OH})_2$.
 - $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e $\text{Zn}(\text{OH})_2$.
- 54 (UFPE) O gráfico abaixo representa as concentrações em equilíbrio de uma solução saturada de BaSO_4 .



Calcule o valor do K_{ps} do BaSO_4 .

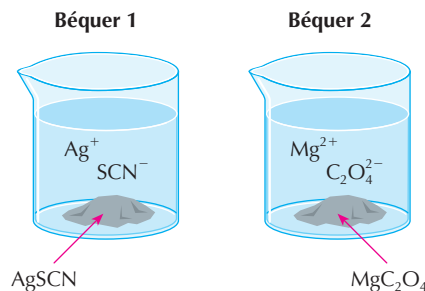
Atenção: Use como dados valores tirados do próprio gráfico.

- 55 (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 (1 ppm), 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_{ps} do CaF_2 a 25 °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.

- 56 (Vunesp) A cada um de quatro frascos foi adicionado um mol de hidróxido de metal alcalino-terroso, conforme a tabela seguinte. A cada um deles foi adicionada água até que os volumes finais em todos os frascos fossem de 1 litro. A tabela também apresenta os valores para a solubilidade de cada um dos hidróxidos à mesma temperatura.

Frasco	Hidróxido	Solubilidade (mol/L)
1	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	0,00015
2	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	0,023
3	$\text{Sr}(\text{OH})_2$	0,063
4	$\text{Ba}(\text{OH})_2$	0,216

- Escreva a equação para a reação de dissociação e calcule a concentração dos íons hidroxila, em mol/L, para a solução resultante no frasco 2.
 - Em qual dos frascos a solução terá valor de pH mais elevado? Justifique.
- 57 (Ufes) A constante do produto de solubilidade (K_{ps}) do PbCO_3 é de aproximadamente $1,6 \cdot 10^{-13}$. O volume de água (em litros) necessário para dissolver 2,67 g desse sal é:
- $2,5 \cdot 10^4$
 - $25 \cdot 10^4$
 - $4,0 \cdot 10^6$
 - $4,0 \cdot 10^7$
 - $2,5 \cdot 10^7$
- 58 (UFU-MG) A figura abaixo representa dois sistemas em equilíbrio químico aquoso.



No béquer 1 têm-se AgSCN (tiocianato de prata) sólido, em equilíbrio com íons Ag^+ , e SCN^- ; no béquer 2 têm-se MgC_2O_4 (oxalato de magnésio) sólido, em equilíbrio com os íons Mg^{2+} , e $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$. As equações abaixo representam os equilíbrios químicos e suas respectivas constantes do produto de solubilidade (K_{ps}).

Béquer 1



$$K_{ps} = 1 \cdot 10^{-12}$$

Béquer 2

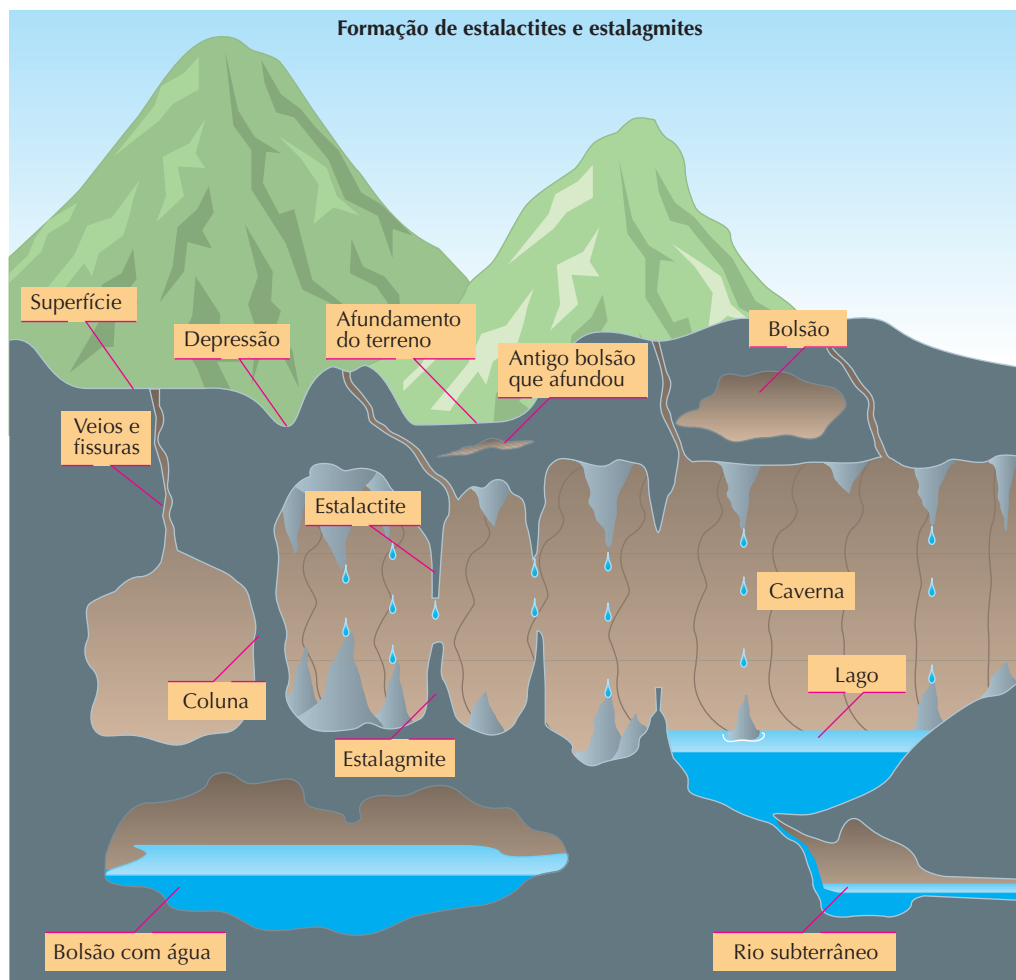


$$K_{ps} = 1 \cdot 10^{-8}$$

Identifique a alternativa **correta**.

- O AgSCN é mais solúvel em água do que o MgC_2O_4 .
- O valor de K_{ps} do AgSCN diminuirá após a adição, ao béquer 1, de solução aquosa de nitrato de prata (AgNO_3).
- A solubilidade, em água, do MgC_2O_4 é igual a $1 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
- 11,23 g de MgC_2O_4 se dissolverão completamente em 100 L de água.
- A concentração de cátions Ag^+ no béquer 1 é igual a $1 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Note que o deslocamento desse equilíbrio para a direita, com o aumento da pressão, é uma simples consequência do princípio de Le Chatelier (é também o que acontece na fabricação dos refrigerantes). Em decorrência do aumento da concentração do H_2CO_3 na água, o equilíbrio $\text{CaCO}_3 (\text{s}) + \text{H}_2\text{CO}_3 (\text{aq}) \rightleftharpoons \text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 (\text{aq})$ também se desloca para a direita; em decorrência disso, a rocha calcária (CaCO_3) sofre ainda mais erosão (dissolução), formando-se assim o $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, que vai sendo arrastado pela água. Com o passar dos séculos, os veios e as fissuras da rocha vão aumentando e se transformando em grutas e cavernas. Essas cavernas podem permanecer cheias de água ou, devido ao escoamento da água por novos veios, canais e galerias no terreno, podem vir a se esvaziar, num processo que forma verdadeiros rios subterrâneos.

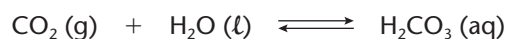


Elaborado com base em *A Terra. Série Atlas Visuais*, 2ª edição. São Paulo, Ática, 1994. p. 36 e 37.

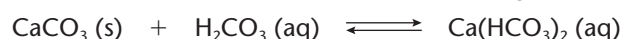
De todo esse processo, resultam formações geológicas bastante interessantes:

- depressões na superfície do terreno, como se fossem “ralos de pia”;
- desabamentos de bolsões ou grutas subterrâneas com a formação de poços mais ou menos profundos no terreno, chamados **dolinas**; é o que acontece na região de Ponta Grossa, no Paraná;
- rios e lagos subterrâneos, que ocorrem quando um rio entra por uma fenda mais ou menos vertical do terreno (**sumidouro**), percorrem o subsolo através de grutas, cavernas e canais, e reaparecem depois de vários quilômetros, nas chamadas **ressurgências**; é o que acontece na região de Iporanga, em São Paulo;
- cavernas, como, por exemplo, a Gruta de Maquiné e da Lapinha, no Vale do Rio São Francisco, e a Caverna do Diabo, no Vale do Ribeira.

A formação das **estalactites** e **estalagmites** nas cavernas é um exemplo interessante de deslocamento dos equilíbrios químicos. Quando a água goteja do teto de uma caverna, ela está passando de uma pressão maior (pois está comprimida dentro de uma fenda do terreno) para uma pressão menor (a pressão atmosférica dentro da caverna). Essa diminuição de pressão faz com que o equilíbrio:



se desloque para a esquerda, diminuindo a concentração de H_2CO_3 na água; em consequência, o equilíbrio:





também se desloca para a esquerda, o que significa dizer que o $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, **solúvel em água**, vai paulatinamente se transformando em CaCO_3 , **insolúvel em água**. Esse CaCO_3 sólido começa a se depositar junto com as gotas de água que caem do teto da caverna. Com o passar dos séculos, esse depósito dá origem às **estalactites** — formações calcárias pendentes do teto da caverna — e também às **estalagmites** — formações calcárias que crescem do solo para cima. Com o passar dos séculos, algumas estalactites e estalagmites se unem, formando **colunas, cortinas, paredes** e outras formações que embelezam as cavernas.



WAGNER SANTOS / KINO

Estalactites da Caverna Rei do Mato, em Minas Gerais.

FRANK E ERNEST

Bob Thaves



2004 UNITED MEDIA / INTERCONTINENTAL PRESS

Outra formação importante da natureza, envolvendo o equilíbrio entre o carbonato e o bicarbonato de cálcio, é a dos recifes de corais, que ocorrem em muitas regiões oceânicas costeiras. Além de sua beleza, que atrai muitos mergulhadores, os corais são importantes para a vida de vegetais e animais marinhos.

Do mesmo modo que há depredadores que quebram e retiram estalactites e estalagmites das cavernas, para vendê-las como ornamento, ocorre também a depredação dos ecossistemas dos corais em muitos mares do mundo.

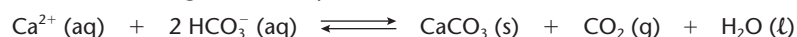


S. L. MATTON, BILD / CID

Questões sobre a leitura

Responda em seu caderno

- 65 Como se processa a corrosão dos solos calcários?
- 66 Quais são os destinos da água que se infiltra nas cavernas?
- 67 O que são estalactites? E estalagmites?
- 68 A seu ver, o que causa a depredação das formações de corais nos oceanos?
- 69 (UFRGS-RS) Considere as afirmações seguintes, a respeito da reação:



que é responsável pela formação de estalactites em cavernas.

I. A formação do depósito sólido é favorecida pela perda de CO_2 e evaporação da água.

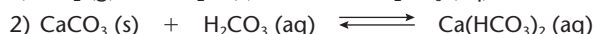
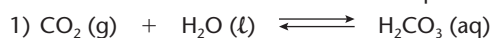
II. A remoção do CaCO_3 precipitado favorece a formação dos depósitos calcários.

III. A formação de estalactites ocorre quando a água passa por rochas que contêm sais de cálcio solúveis.

Quais estão corretas?

- a) Apenas II. b) Apenas I e II. c) Apenas I e III. d) Apenas II e III. e) I, II e III.
- 70 (UFSM-RS) A calcita (CaCO_3) é o principal mineral da rocha calcária. Embora pouco solúvel em água pura, dissolve-se facilmente em soluções ácidas. Se o subsolo for rico em calcita, a sua dissolução, dependendo dos efeitos ambientais, pode levar à formação de cavernas com estalactites e estalagmites.

Considerando o CO_2 da atmosfera, a água da chuva e o carbonato de cálcio do solo, pode-se interpretar esse fenômeno através da análise do deslocamento do equilíbrio nas equações químicas balanceadas 1 e 2 a seguir.





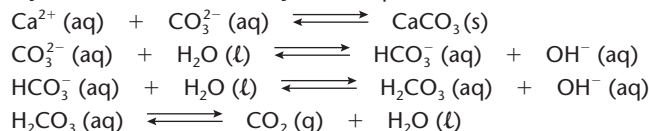
Pode(m)-se, então, concluir:

- I. Em locais com pouca incidência de chuva, embora apresentem solo calcário, dificilmente se formarão cavernas.
- II. A chuva não interfere na formação de cavernas.
- III. Um aumento da concentração de CO_2 provocará a formação de cavernas.

Está(ão) correta(s):

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

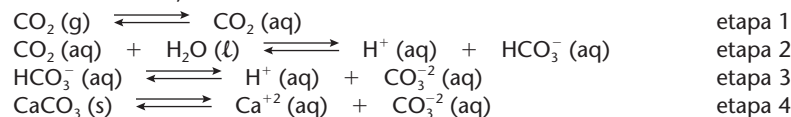
- 71 (UFPE) O aumento da concentração de dióxido de carbono na atmosfera tem outras conseqüências além do efeito estufa. Analisando-se as principais reações envolvidas na formação do esqueleto calcário dos corais (carbonato de cálcio)



o que se pode inferir, a partir do princípio de Le Chatelier, em relação ao aumento da concentração de dióxido de carbono na atmosfera?

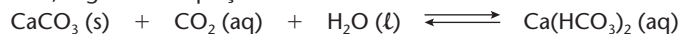
- a) Que causará um aumento na formação do esqueleto dos corais.
 - b) Que causará uma diminuição na formação do esqueleto dos corais.
 - c) Que não afetará a formação do esqueleto dos corais.
 - d) Que aumentará o pH da água do mar.
 - e) Que causará um aumento da concentração de íons hidroxila.
- 72 (UFRJ) Existem indícios geológicos de que, há, aproximadamente, 2 bilhões de anos, a atmosfera primitiva da Terra era constituída de cerca de 35% (em volume) de dióxido de carbono (gás carbônico), o que tornava improvável o surgimento de vida na superfície do planeta. Todavia o aparecimento dos moluscos com conchas nos oceanos veio a colaborar significativamente para diminuir essa concentração.

a) Sabendo que as conchas dos moluscos são constituídas de carbonato de cálcio, escreva a equação global que representa as etapas reacionais de 1 a 4, relacionadas ao fenômeno acima.



b) Explique como os moluscos com conchas participaram da diminuição da concentração do dióxido de carbono na atmosfera.

- 73 (UnB-DF) Os corais são encontrados somente em águas quentes. Um dos componentes dos corais, o carbonato de cálcio (CaCO_3), coexiste em equilíbrio, segundo a equação:



Auxiliado por essas informações, julgue os itens a seguir.

- (0) Em mares frios, há muito CO_2 dissolvido na água e o equilíbrio acima desloca-se para a direita, consumindo o CaCO_3 , um dos componentes dos corais.
- (1) Em mares quentes, há pouco CO_2 dissolvido, provocando a dissolução do CaCO_3 .
- (2) Uma diminuição da concentração de CO_2 sobre o equilíbrio acima vai favorecer a formação dos corais.

DESAFIOS

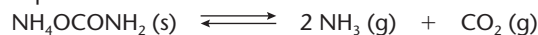
Registre as respostas em seu caderno

- 74 (Fuvest-SP) A 800°C , a constante de equilíbrio, K_p (expressa em termos de pressão parcial em atm), para o equilíbrio representado abaixo vale 0,22.



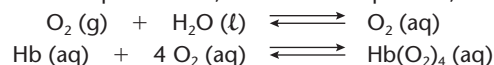
Explique o que aconteceria se o carbonato de cálcio fosse aquecido, a 800°C , em recipiente aberto:

- a) na Terra, onde a pressão parcial do CO_2 atmosférico é $3 \cdot 10^{-4}$ atm.
 - b) em Vênus, onde a pressão parcial do CO_2 atmosférico é 87 atm.
- 75 (Fuvest-SP) O carbamato de amônio sólido, $\text{NH}_4\text{OCONH}_2$, se decompõe facilmente formando os gases NH_3 e CO_2 . Em recipiente fechado estabelece-se o equilíbrio:



A 20°C , a constante desse equilíbrio, em termos de concentração mol/L, é igual a $4 \cdot 10^{-9}$.

- a) Um recipiente de 2 L, evacuado, contendo inicialmente apenas carbamato de amônio na quantidade de $4 \cdot 10^{-3}$ mol foi mantido a 20°C até não se observar mais variação de pressão. Sobrou carbamato de amônio no equilíbrio final?
 - b) Para a decomposição do carbamato de amônio em sistema fechado, faça um gráfico da concentração de NH_3 em função do tempo, mostrando a situação de equilíbrio.
- 76 (Fuvest-SP) O transporte adequado de oxigênio para os tecidos de nosso corpo é essencial para seu bom funcionamento. Esse transporte é feito através de uma substância chamada oxi-hemoglobina, formada pela combinação de hemoglobina (Hb) e oxigênio dissolvidos no nosso sangue. Abaixo estão representados, de maneira simplificada, os equilíbrios envolvidos nesse processo:





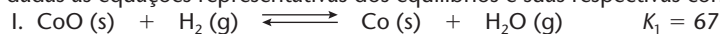
100 mL de sangue contêm por volta de 15 g de hemoglobina e 80 g de água. Essa massa de hemoglobina (15 g) reage com cerca de 22,5 mL de oxigênio, medidos nas condições ambiente de pressão e temperatura.

Considerando o exposto acima:

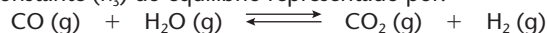
- calcule a quantidade, em mols, de oxigênio que reage com a massa de hemoglobina contida em 100 mL de sangue;
- calcule a massa molar aproximada da hemoglobina;
- justifique, com base no princípio de Le Chatelier, aplicado aos equilíbrios citados, o fato de o oxigênio ser muito mais solúvel no sangue do que na água.

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

- 77 (Fuvest-SP) Cobalto pode ser obtido a partir de seu óxido, por redução com hidrogênio ou com monóxido de carbono. São dadas as equações representativas dos equilíbrios e suas respectivas constantes a 550 °C.



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

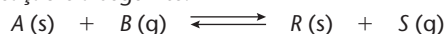


a 550 °C, a partir das constantes dos equilíbrios I e II.

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

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

- 78 (UFU-MG) Uma reação química encontra-se em fase de pesquisa com relação à influência de certas variáveis no seu equilíbrio. A reação é a seguinte:



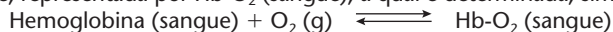
cuja constante de equilíbrio, K , tem a dependência da temperatura mostrada na tabela acima.

Para aumentar o rendimento da produção de R (s), como se deve variar:

- a temperatura?
- a concentração dos gases presentes?

Temperatura (°C)	600	700	800	900
K	0,567	0,452	0,361	0,302

- 79 (UFPE) Admitindo-se que o desempenho físico dos jogadores de futebol esteja unicamente relacionado com a concentração de oxi-hemoglobina no sangue, representada por Hb-O_2 (sangue), a qual é determinada, simplificada, pelo equilíbrio:



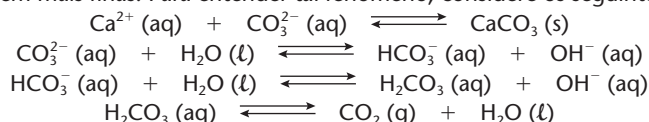
e considerando-se que as frações molares dos dois principais constituintes da atmosfera, N_2 e O_2 , são constantes, qual das alternativas explica a diferença no desempenho físico dos jogadores quando jogam em Recife, PE, e em La Paz, na Bolívia? Dados: altitude do Recife ≈ 0 m e altitude de La Paz ≈ 3.600 m.

- A pressão parcial de oxigênio em La Paz é maior que em Recife; portanto o desempenho dos jogadores em La Paz deve ser pior do que em Recife.
- A pressão parcial de oxigênio em La Paz é menor que em Recife; portanto o desempenho dos jogadores em La Paz deve ser pior do que em Recife.
- A pressão parcial de oxigênio em La Paz é igual à de Recife; portanto o desempenho dos jogadores em La Paz deve ser pior do que em Recife.
- A pressão parcial de oxigênio em La Paz é menor que em Recife; portanto o desempenho dos jogadores em La Paz deve ser melhor do que em Recife.
- A pressão parcial de oxigênio em La Paz é igual à de Recife; portanto o desempenho dos jogadores em La Paz e em Recife deve ser o mesmo.

- 80 (ITA-SP) 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 adição de 0,30 g de $\text{Pb(NO}_3)_2$ (c) diminuirá a concentração de Pb^{2+} (aq) no recipiente.
- A adição de 0,30 g de $\text{Pb(NO}_3)_2$ (c) aumentará a concentração de SCN^- (aq) no recipiente.
- 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).
- 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).
- 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.

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



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

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

Tópicos do capítulo

- 1 Introdução
- 2 Reações de oxi-redução
- 3 O acerto dos coeficientes ou balanceamento das equações de oxi-redução
- 4 A pilha de Daniell
- 5 A força eletromotriz (fem) das pilhas
- 6 Eletrodo-padrão de hidrogênio
- 7 Tabela dos potenciais-padrão de eletrodo
- 8 Cálculo da força eletromotriz (fem) das pilhas
- 9 Previsão da espontaneidade das reações de oxi-redução
- 10 As pilhas em nosso cotidiano
- 11 Corrosão
- 12 As reações de oxi-redução e os fenômenos biológicos

Leitura: *O carro elétrico*



Vários equipamentos utilizam pilhas e baterias para funcionar.

Apresentação do capítulo

Neste capítulo, estudaremos as reações de oxi-redução, que constituem um grupo muito amplo e importante de reações em Química. Nelas ocorrem trocas de elétrons entre átomos e entre íons. Daí resultam aplicações muito úteis, como por exemplo: redução de minérios metálicos na produção de metais, como ferro, alumínio e outros; prevenção da oxidação (corrosão) de metais e ligas metálicas, como ocorre na formação de ferrugem no ferro e no aço; estudo dos fenômenos bioquímicos de oxi-redução que aparecem nos ciclos energéticos dos seres vivos.

Estudaremos também o funcionamento das pilhas e baterias elétricas, hoje largamente utilizadas em aparelhos eletrônicos portáteis, como telefones celulares, filmadoras, computadores e outros.

1 INTRODUÇÃO

Em casa, na escola e no escritório, acionamos diversos aparelhos com um simples toque no botão — acendemos lâmpadas, ligamos rádios, televisores e computadores, aparelhos de ar condicionado, geradores e microondas. Todo esse conforto é devido à **eletricidade**.

Mas o que é a eletricidade, ou melhor, a **corrente elétrica** que circula em um fio metálico? Hoje sabemos que é um fluxo (isto é, um movimento ordenado) de elétrons que transitam pelo fio e que esse fluxo pode realizar certo trabalho, como acender uma lâmpada, movimentar um motor, etc.

E como se produz corrente elétrica? Há dois processos principais:

- pelos **geradores elétricos** (dínamos e alternadores), que transformam energia mecânica em energia elétrica;
- pelas **pilhas e baterias**, que transformam energia química em energia elétrica.



EDUARDO SANTAL/LESTRA / CID

Pilha seca comum

Os geradores elétricos podem ser movidos pela queda de água, por um motor *diesel* ou pelo vapor de água em alta pressão gerado em uma caldeira (que pode ser aquecida pela queima de madeira, de carvão, de óleo combustível ou pela energia nuclear). A energia elétrica assim produzida segue, através de fios, até o consumidor final.

As pilhas e baterias produzem energia elétrica à custa de reações de oxi-redução, como veremos neste capítulo. A grande vantagem das pilhas e baterias é que elas representam uma energia elétrica “transportável”, já que podemos carregá-las para onde quer que se façam necessárias. A desvantagem é que a quantidade de energia elétrica produzida é sempre pequena em relação ao tamanho e ao peso das pilhas e baterias (esse fato limita, por exemplo, o uso de carros elétricos alimentados exclusivamente por baterias).

É ainda importante, no início deste capítulo, salientar que:

- nas pilhas ocorrem reações químicas que produzem corrente elétrica;
 - na eletrólise, acontece o inverso, ou seja, é a corrente elétrica que provoca uma reação química.
- Dizemos portanto que:

Eletroquímica é o estudo das reações químicas que produzem corrente elétrica ou são produzidas pela corrente elétrica.

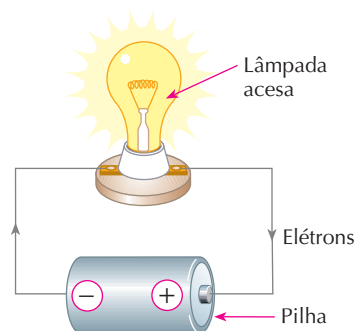


MARCOS MENDES / AE



LESTER LEFKOWITZ / CORBIS/STOCK PHOTOS

Geradores elétricos no interior de uma usina hidrelétrica.



Reprodução proibida. Art. 184 do Código Penal e Lei 9.610 de 19 de fevereiro de 1998.

2 REAÇÕES DE OXI-REDUÇÃO

Abordaremos novamente os fenômenos da oxidação-redução, porque são indispensáveis para a compreensão dos fenômenos da Eletroquímica.

2.1. Conceitos de oxidação, redução, oxidante e redutor

Na formação de uma ligação iônica, um dos átomos **cede definitivamente** elétrons para o outro. Por exemplo:



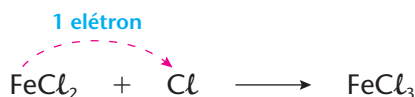
Dizemos, então, que o sódio sofreu **oxidação** (perda de elétrons) e o cloro sofreu **redução** (ganho de elétrons). Evidentemente, os fenômenos de oxidação e redução são sempre **simultâneos** e constituem a chamada **reação de oxidação-redução** ou **redox**. São exatamente essas trocas de elétrons que explicam os fenômenos da Eletroquímica.

Assim, dizemos, resumidamente, que:

- **Oxidação** é a perda de elétrons.
- **Redução** é o ganho de elétrons.
- **Reação de oxidação-redução** é quando há transferência de elétrons.

No exemplo dado ($\text{Na}^+ + \text{Cl}^- \longrightarrow \text{NaCl}$), a oxidação do sódio foi provocada pelo cloro — por isso chamamos o cloro de agente oxidante ou simplesmente oxidante —, e a redução do cloro foi causada pelo sódio — que é denominado agente redutor ou simplesmente redutor.

Os conceitos de oxidante e redutor não são exclusivos dos elementos químicos. Esses conceitos podem ser estendidos às **substâncias cujos átomos recebem ou cedem elétrons**. Por exemplo, na reação:



O FeCl_2 é também chamado redutor, pois esse composto encerra um átomo de ferro, que irá ceder um elétron para o cloro.

Resumindo:

- **Oxidante** é o elemento ou substância que provoca oxidações (ele próprio irá reduzir-se).
- **Redutor** é o elemento ou substância que provoca reduções (ele próprio irá oxidar-se).

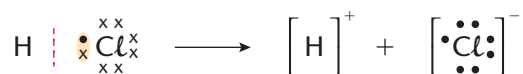
2.2. Conceito de número de oxidação (N_{ox})

No caso dos compostos iônicos, chama-se **número de oxidação (N_{ox}) a própria carga elétrica do íon**, ou seja, **o número de elétrons que o átomo realmente perdeu ou ganhou**. Então:

- no Na^+Cl^- $\left\{ \begin{array}{l} \text{para o } \text{Na}^+: N_{\text{ox}} = +1 \\ \text{para o } \text{Cl}^-: N_{\text{ox}} = -1 \end{array} \right.$

E no caso dos compostos covalentes? Nesse caso, não há um átomo que perde e outro que ganha elétrons, já que os átomos estão apenas compartilhando elétrons. Entretanto podemos estender o conceito de número de oxidação também para os compostos covalentes, dizendo que é a **carga elétrica que teoricamente o átomo iria adquirir se houvesse quebra da ligação covalente, ficando os elétrons com o átomo mais eletronegativo**. Por exemplo, sabemos que no HCl o cloro é mais eletronegativo que o hidrogênio e, em conseqüência, atrai o par eletrônico covalente para o seu lado.

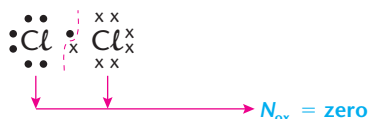
Assim, se por alguma influência externa a ligação H — Cl for rompida, o cloro ficará com o par eletrônico antes compartilhado (na representação abaixo, a linha tracejada representa essa ruptura):



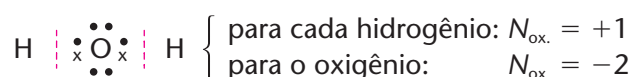
Em vista dessa possibilidade, dizemos que:

- no HCl $\left\{ \begin{array}{l} \text{para o hidrogênio: } N_{\text{ox.}} = +1 \\ \text{para o cloro: } N_{\text{ox.}} = -1 \end{array} \right.$

Evidentemente, numa molécula covalente apolar, formada por átomos iguais, o número de oxidação de cada átomo será igual a zero, pois ambos exercem o mesmo domínio sobre o par eletrônico:

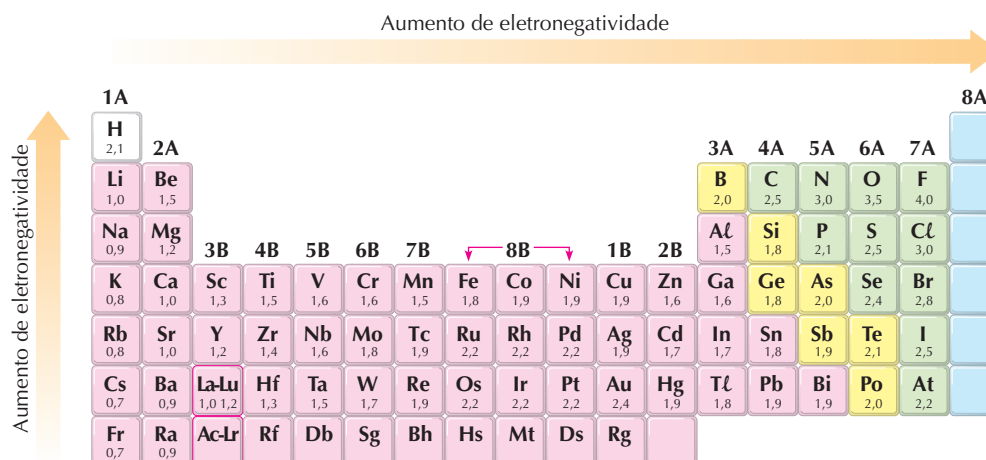


O que acabamos de dizer é geral para todas as substâncias simples (H₂, O₂, N₂, etc.). Consideremos mais um exemplo, a água:



o oxigênio, sendo mais eletronegativo que o hidrogênio, ficou com dois elétrons — um de cada hidrogênio —, daí seu $N_{\text{ox.}} = -2$; por outro lado, cada hidrogênio perdeu um elétron, daí seu $N_{\text{ox.}} = +1$.

A seguir, apresentamos os valores das eletronegatividades dos principais elementos químicos. Esses valores foram estabelecidos pelo cientista Linus Pauling e são números puros, isto é, não têm unidades:



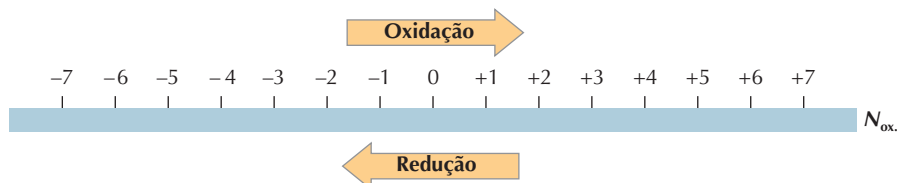
Resumindo, podemos dizer que:

Nos íons simples, o número de oxidação é a carga elétrica real do íon. Nos compostos covalentes, o número de oxidação é a carga elétrica que o átomo iria teoricamente adquirir se houvesse ruptura da ligação covalente, ficando os elétrons com o átomo mais eletronegativo.

Dado o conceito de número de oxidação, podemos ampliar o conceito de oxidação e redução dizendo:

- **Oxidação** é a perda de elétrons ou o aumento do número de oxidação de um elemento.
- **Redução** é o ganho de elétrons ou a diminuição do número de oxidação de um elemento.

Esquemáticamente:



2.3. Números de oxidação usuais

É importante lembrar que:

- o número de oxidação de um elemento ou substância simples é zero;
- nos compostos, temos os seguintes valores usuais:
 - o número de oxidação do hidrogênio é sempre +1 (exceto nos hidretos metálicos, como NaH, CaH₂, etc., nos quais é -1);
 - o número de oxidação do oxigênio é sempre -2 (exceto nos peróxidos, como H₂O₂, Na₂O₂, etc., nos quais é -1);
 - o número de oxidação dos elementos das colunas A da classificação periódica dos elementos pode ser deduzido do próprio número da coluna, de acordo com o esquema a seguir:

Número da coluna	1A Metais alcalinos	2A Metais alcalino-terrosos	3A	4A	5A	6A Calcogênios	7A Halogênios
N_{ox} máximo (pela perda de elétrons)	+1	+2	+3	+4	+5	+6	+7
N_{ox} mínimo (pelo ganho de elétrons)				-4	-3	-2	-1

(essa regra se torna óbvia se você lembrar que o número da coluna A coincide com o número de elétrons que o elemento possui em sua última camada eletrônica).

2.4. Cálculo dos números de oxidação

É fácil calcular o número de oxidação de um elemento que aparece numa substância, lembrando que a soma dos números de oxidação de todos os átomos, numa molécula, é zero.

Vamos, por exemplo, calcular o número de oxidação do fósforo, na substância H₃PO₄. Lembre-se de que o N_{ox} do hidrogênio é +1 e o N_{ox} do oxigênio é -2. Chamando de x o N_{ox} do fósforo e considerando o número de átomos de cada elemento, teremos a seguinte equação algébrica:

$$\underbrace{H_3}_{3 \cdot (+1)} + \underbrace{P}_x + \underbrace{O_4}_{4 \cdot (-2)} = 0 \Rightarrow \boxed{x = +5} \quad (N_{ox} \text{ do P})$$

Consideremos outros exemplos:

$$\bullet \text{ no Na}_2\text{CO}_3 \left\{ \begin{array}{l} \underbrace{Na_2}_{2 \cdot (+1)} + \underbrace{C}_x + \underbrace{O_3}_{3 \cdot (-2)} = 0 \Rightarrow \boxed{x = +4} \quad (N_{ox} \text{ do C}) \end{array} \right.$$

$$\bullet \text{ no K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \left\{ \begin{array}{l} \underbrace{K_2}_{2 \cdot (+1)} + \underbrace{Cr_2}_{2x} + \underbrace{O_7}_{7 \cdot (-2)} = 0 \Rightarrow \boxed{x = +6} \quad (N_{ox} \text{ do Cr}) \end{array} \right.$$

Para calcular o número de oxidação de um elemento formador de um íon composto, devemos lembrar que a soma dos números de oxidação de todos os átomos, num íon composto, é igual à própria carga elétrica do íon. Por exemplo:

$$\bullet \text{ para o íon MnO}_4^- \left\{ \begin{array}{l} \underbrace{Mn}_x + \underbrace{O_4}_{4 \cdot (-2)} = -1 \Rightarrow \boxed{x = +7} \quad (N_{ox} \text{ do Mn}) \end{array} \right.$$

$$\bullet \text{ para o íon P}_2\text{O}_7^{4-} \left\{ \begin{array}{l} \underbrace{P_2}_{2x} + \underbrace{O_7}_{7 \cdot (-2)} = -4 \Rightarrow \boxed{x = +5} \quad (N_{ox} \text{ do P}) \end{array} \right.$$

$$\bullet \text{ para o íon NH}_4^+ \left\{ \begin{array}{l} \underbrace{N}_x + \underbrace{H_4}_{4 \cdot (+1)} = +1 \Rightarrow \boxed{x = -3} \quad (N_{ox} \text{ do N}) \end{array} \right.$$

REVISÃO

Responda em seu caderno

- O que é oxidação?
- O que é redução?
- O que é agente oxidante?
- O que é agente redutor?



EXERCÍCIOS

Registre as respostas em seu caderno

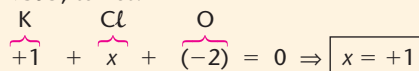
Exercício resolvido

- 1 Quais são os números de oxidação do cloro nas substâncias Cl_2 , NaCl , KClO e HClO_4 ?

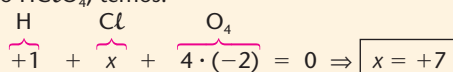
Resolução

- No Cl_2 o N_{ox} do cloro é zero.
- No NaCl , temos Na^+ e Cl^- , portanto o N_{ox} do cloro é -1 .

- No KClO , temos:



- No HClO_4 , temos:



- 2 (Ufac) O número de oxidação do átomo de nitrogênio nos compostos: N_2O_5 ; NO ; HNO_3 e NaNO_2 é, respectivamente:

	N_2O_5	NO	HNO_3	NaNO_2
a)	+5	+1	+3	+2
b)	+2	+1	+1	+1
c)	+5	+2	+4	+3
d)	+1	+2	+3	+4
e)	+5	+2	+5	+3

- 3 (Acafe-SC) Determinando o número de oxidação do elemento central do ácido sulfuroso (H_2SO_3), ácido carbônico (H_2CO_3), ácido silícico (H_2SiO_3), ácido pirofosfórico ($\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$) e ácido perclórico (HClO_4), os valores são, respectivamente:

- +2, +4, +5, +5, +7
- +1, +1, +1, +2, +3
- +4, +4, +4, +5, +7
- +3, +3, +3, +7, +4
- 2, +4, +5, -5, +7

- 4 (Cesgranrio-RJ) Identifique, entre as opções abaixo, a fórmula do composto no qual o fósforo está no maior estado de oxidação.

- H_3PO_3
- H_2PO_3
- H_3PO_2
- $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_5$
- HPO_3

- 5 (Cefet-RJ) Qualquer atividade agrícola ou industrial, no campo da metalurgia, da indústria química, da construção civil ou do cultivo da terra, utiliza minerais e seus derivados. É cada vez maior a influência dos minerais sobre a vida e o desenvolvimento de um país. Como exemplo de mineral, podemos citar a pirita — FeS_2 (sulfeto ferroso), usada na fabricação de ácido sulfúrico, e que, por sua cor amarela e brilho metálico, recebe, no Brasil, a denominação popular de ouro dos trouxas. No mineral, qual é o número de oxidação do enxofre?

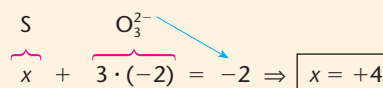
- 2
- 1
- zero
- +3
- +5

Exercício resolvido

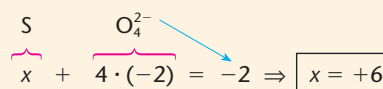
- 6 Quais são os números de oxidação do enxofre nos íons S^{2-} , SO_3^{2-} e SO_4^{2-} ?

Resolução

- No íon S^{2-} , o N_{ox} do enxofre é -2 .
- No íon SO_3^{2-} , temos:



- No íon SO_4^{2-} , temos:



- 7 (Unifor-CE) O átomo de cromo apresenta número de oxidação +3 em qual espécie?

- Cr_2O_3
- CrO
- Cr
- CrO_4^{2-}
- $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$

3 O ACERTO DOS COEFICIENTES OU BALANCEAMENTO DAS EQUAÇÕES DE OXI-REDUÇÃO

No balanceamento das equações de oxi-redução, a idéia fundamental é:

Tornar o número de elétrons cedidos pelo redutor **igual** ao número de elétrons recebidos pelo oxidante (afinal os elétrons não podem ser criados nem destruídos).

Assim, por exemplo, na equação:



o **P** vai ceder **3** elétrons, enquanto o **Cl** só poderá receber **1** elétron. Ora, para igualar a troca de elétrons, devemos ter a seguinte situação:

- 1 P cedendo 3 elétrons (cedidos)
 - 3 Cl recebendo 1 elétron cada $\Rightarrow 3 \cdot 1$ elétrons (recebidos)
- igualdade (3 elétrons)

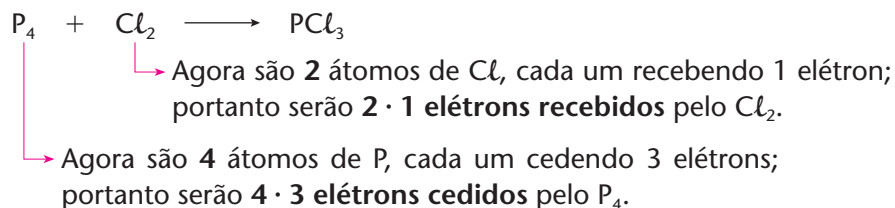
Portanto o acerto dos coeficientes será:



Acontece, porém, que a equação dada não é totalmente correta, pois a fórmula do fósforo (branco) é P_4 e a do cloro é Cl_2 . Como acertar então a equação



Basicamente, usando as mesmas idéias expostas acima:



Para igualar o número total de elétrons cedidos e recebidos, devemos ter, evidentemente, a seguinte situação:

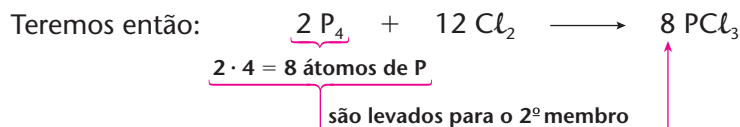
- se 1 P_4 ceder 12 elétrons no total, então **2** P_4 cederão **2 · 12 elétrons**
 - se 1 Cl_2 receber 2 elétrons no total, então **12** Cl_2 receberão **12 · 2 elétrons**
- igualdade (24 elétrons)

Isso já nos permite iniciar o balanceamento, escrevendo os coeficientes do P_4 e do Cl_2 :



Podemos perceber que ficou faltando o coeficiente do PCl_3 (no 2º membro da equação). Ele será obtido lembrando que:

O número total de átomos de cada elemento deverá ser igual no 1º e no 2º membro da equação (afinal, numa reação química, os átomos não podem ser criados nem destruídos).



Evidentemente, podemos simplificar a equação, dividindo todos os coeficientes por 2:

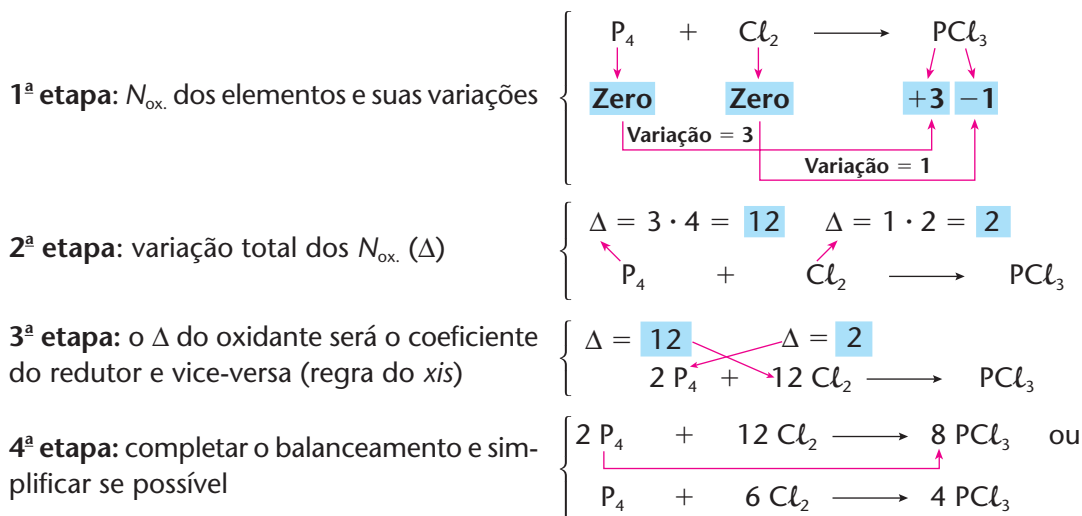


Dessa maneira, está encerrado o balanceamento. Observe que, até agora, não foram contados os átomos de Cl . Apenas para conferir, contamos:

- $6 \cdot 2 = 12$ átomos de Cl no 1º membro; e
- $4 \cdot 3 = 12$ átomos de Cl no 2º membro da equação.

Note que, sem essa igualdade, o balanceamento estaria **errado**.

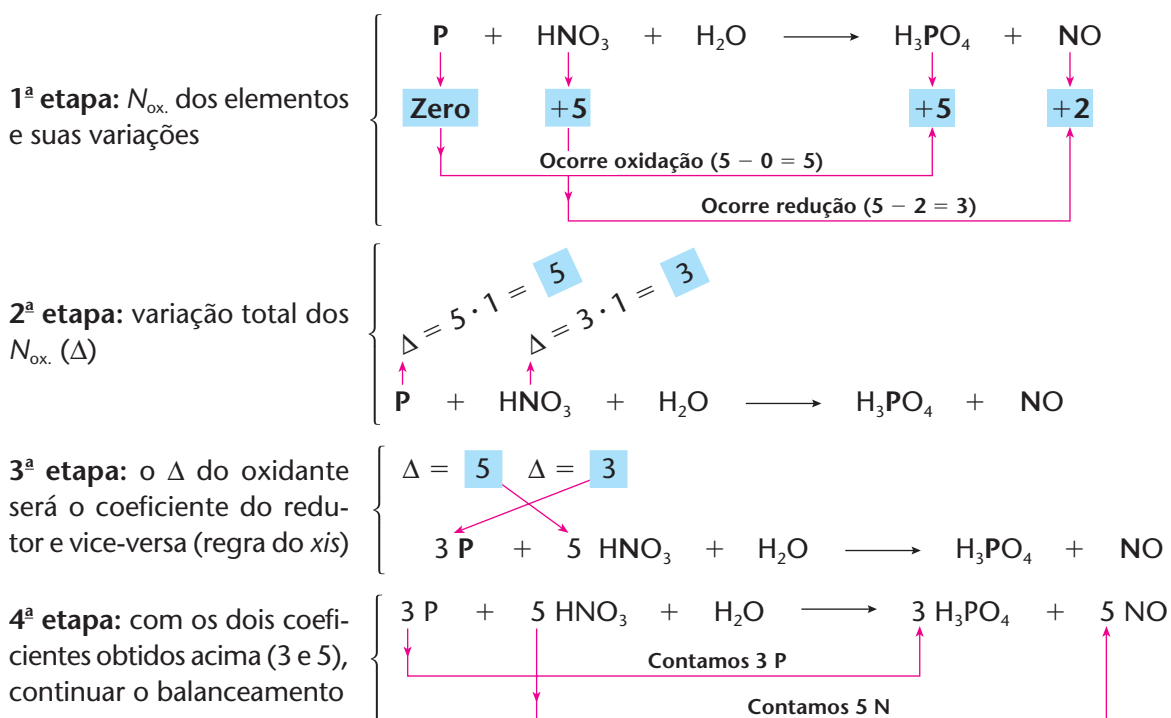
O balanceamento da equação $P_4 + Cl_2 \longrightarrow PCl_3$ poderia ser feito de outra maneira, usando-se os números de oxidação (N_{ox}) dos elementos:



Veremos, a seguir, alguns exemplos de balanceamento das equações.

1º exemplo

Balancear a equação $P + HNO_3 + H_2O \longrightarrow H_3PO_4 + NO$.

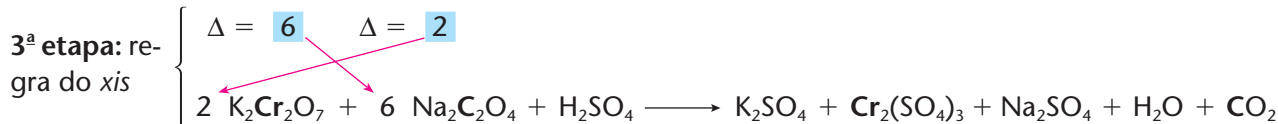
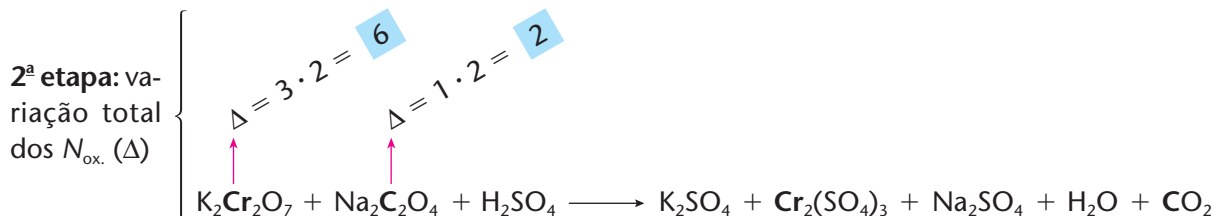
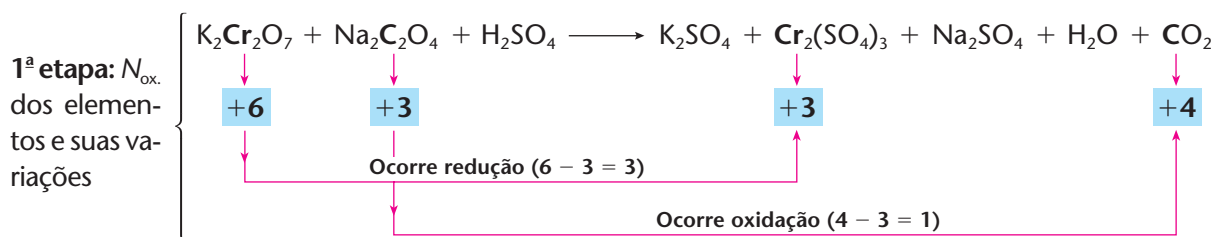


Por fim, falta acertar o coeficiente do H_2O , o que pode ser feito pela contagem dos átomos de hidrogênio ou de oxigênio:



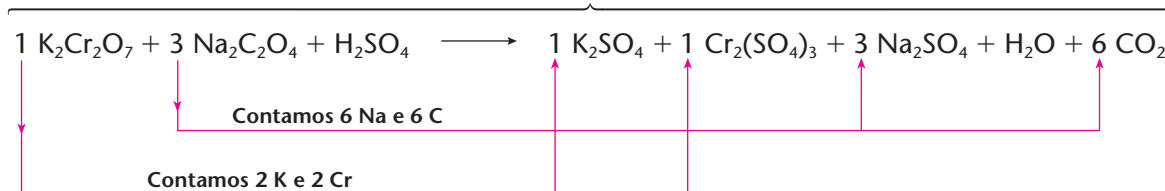
2º exemplo

Balancar a equação:



Podemos simplificar os coeficientes 2 e 6, passando a usar 1 e 3. O coeficiente 1 não precisa ser escrito; em equações longas, contudo, é bom escrevê-lo para lembrar que ele já foi acertado.

4ª etapa: com os dois coeficientes obtidos acima (2 e 6, ou melhor, 1 e 3), continuar o balanceamento



Estão faltando apenas os coeficientes do H_2SO_4 no 1º membro e do H_2O no 2º membro. Contando os radicais SO_4^{2-} , no 2º membro, encontramos 7; temos então:



Finalmente, acertamos o coeficiente do H_2O no 2º membro, contando os átomos de hidrogênio (ou de oxigênio) no 1º membro:

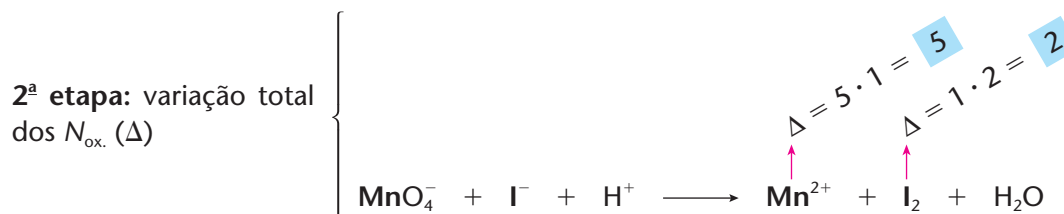
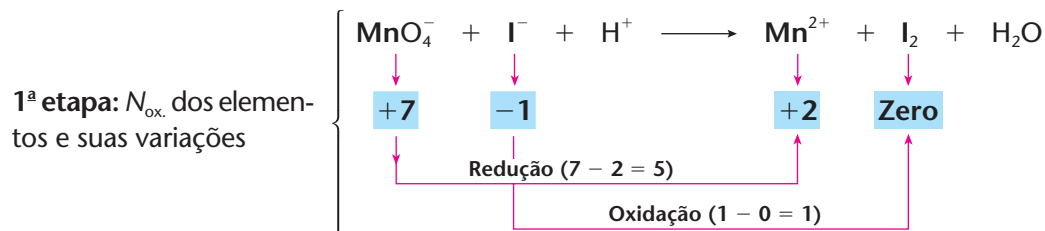


OBSERVAÇÃO

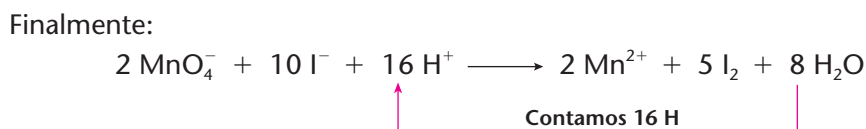
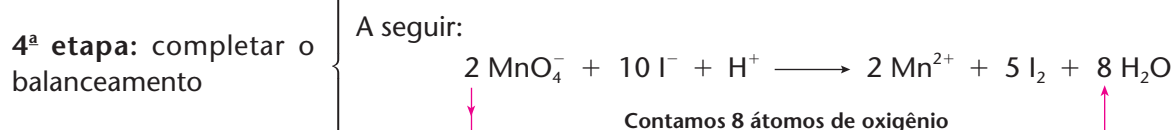
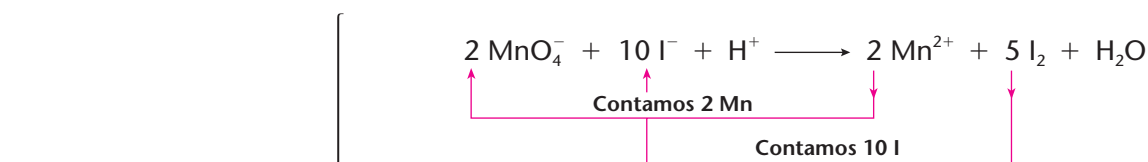
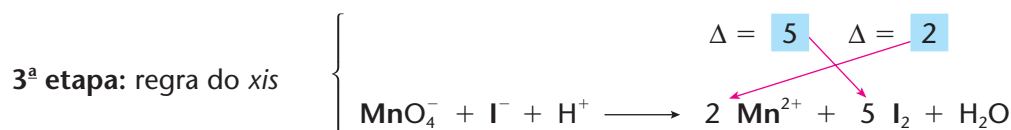
Se você acertou o coeficiente do H_2O contando os átomos de hidrogênio, o balanceamento já está encerrado. No entanto recomenda-se também a contagem dos átomos de oxigênio simplesmente para conferir o balanceamento. Não se esqueça de que a equação só estará corretamente balanceada se houver uma igualdade do número de átomos de **todos os elementos**, no 1º e no 2º membro.

3º exemplo

Caso de equações escritas na forma iônica, como por exemplo:



Note que agora estamos calculando o Δ no 2º membro da equação. É **indiferente** calcular o Δ no 1º ou no 2º membro da equação; no entanto é **preferível** calcular o Δ do lado em que há maior número de átomos do elemento que estamos considerando. No caso, há **um átomo** de iodo (I^-) no 1º membro e **dois átomos** de iodo (I_2) no 2º membro. Isso evita, em geral, o aparecimento de coeficientes fracionários no decorrer do balanceamento.



OBSERVAÇÃO

Em uma equação iônica, corretamente balanceada, o total de cargas elétricas deve ser igual no 1º e no 2º membro da equação. No exemplo anterior:

$$1^\circ \text{ membro: } 2 \cdot (-1) + 10 \cdot (-1) + 16 \cdot (+1) = +4$$

$$2^\circ \text{ membro: } 2 \cdot (+2) = +4$$

Se essa igualdade não existir, podemos afirmar que o balanceamento está **errado**. Além disso, essa igualdade pode, em certas ocasiões, ajudar durante o processo de balanceamento da equação iônica.



Resumindo o que acabamos de aprender, podemos afirmar que as **etapas para o balanceamento das equações de oxi-redução** são:

1ª etapa: procurar todos os elementos que sofrem oxi-redução e determinar seus N_{ox} antes e depois da reação (variações dos N_{ox}).

2ª etapa: calcular a variação total (Δ) do N_{ox} do oxidante e do redutor, da seguinte maneira:

$$\Delta = \left(\begin{array}{c} \text{Variação do } N_{ox} \\ \text{do elemento} \end{array} \right) \cdot \left(\begin{array}{c} \text{Número de átomos do} \\ \text{elemento na molécula} \\ \text{considerada} \end{array} \right)$$

(Esse cálculo pode ser feito no 1º ou no 2º membro da equação, de preferência onde o Δ for maior, mas tenha o cuidado de **só calcular o Δ nos casos em que os átomos realmente sofrem oxi-redução.**)

3ª etapa: tomar o Δ do oxidante como coeficiente do redutor e vice-versa (é a regra do *xis*).

4ª etapa: prosseguir o balanceamento com o objetivo de igualar o número total de átomos de cada elemento, no 1º e no 2º membro da equação.

REVISÃO

Responda em seu caderno

- Qual é a idéia fundamental no balanceamento de equações de oxi-redução?
- Em um balanceamento de equação química, o que é necessário igualar no 1º e no 2º membro da equação?
- Em equações de oxi-redução, escritas na forma iônica, o que é necessário igualar no 1º e no 2º membro da equação?



EXERCÍCIOS

Registre as respostas em seu caderno

Reconhecendo equações de oxi-redução

8 (Fuvest-SP) Considere as transformações químicas abaixo:



Ocorre óxido-redução apenas em:

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

9 (Vunesp) Em contato com ar úmido, um telhado de cobre é lentamente coberto por uma camada verde de CuCO_3 , formado pela seqüência de reações representadas pelas equações a seguir:



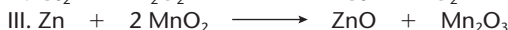
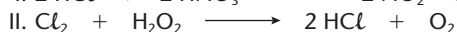
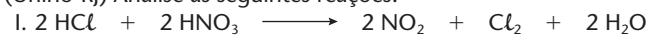
Com relação ao processo global que ocorre, pode-se afirmar:

- a) as duas reações são de óxido-redução. d) nenhuma das reações é de óxido-redução.
b) apenas a reação 1 é de óxido-redução. e) o Cu (s) é o agente oxidante da reação 1.
c) apenas a reação 2 é de óxido-redução.

10 (UFV-MG) Escolha a alternativa que apresenta a equação da reação em que o átomo de enxofre sofreu oxidação.

- a) $\text{H}_2 (g) + \text{S} (s) \longrightarrow \text{H}_2\text{S} (g)$
b) $2 \text{HCl} (g) + \text{FeS} (s) \longrightarrow \text{FeCl}_2 (s) + \text{H}_2\text{S} (g)$
c) $\text{SO}_3 (g) + \text{Na}_2\text{O} (s) \longrightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 (s)$
d) $2 \text{ZnS} (s) + 3 \text{O}_2 (g) \longrightarrow 2 \text{ZnO} (s) + 2 \text{SO}_2 (g)$
e) $3 \text{Na}_2\text{S} (s) + 2 \text{FeCl}_3 (s) \longrightarrow 6 \text{NaCl} (s) + \text{Fe}_2\text{S}_3 (s)$

11 (Unirio-RJ) Analise as seguintes reações:



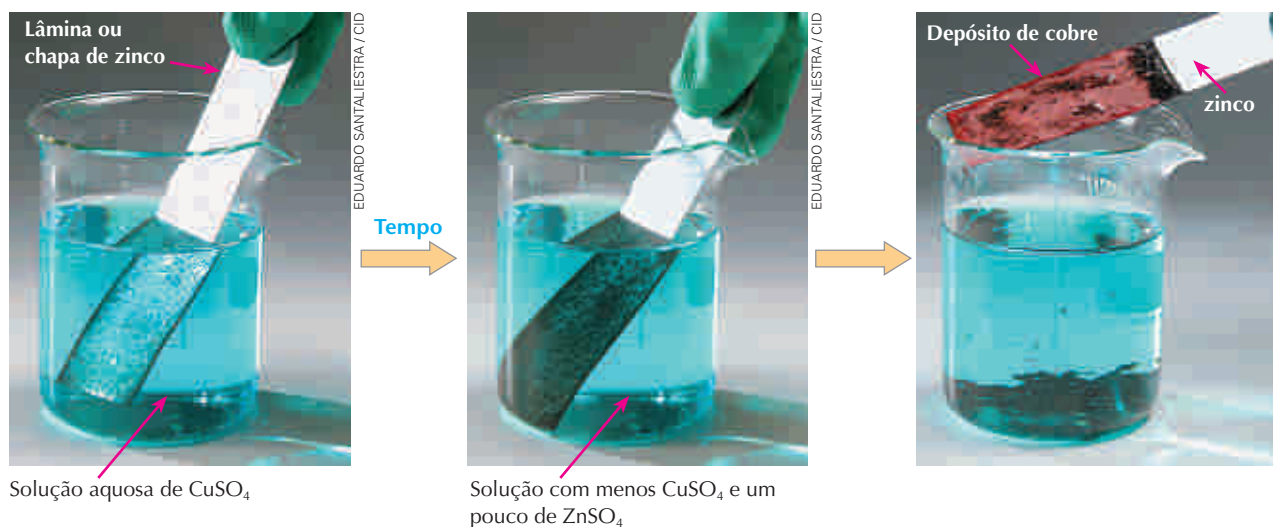
Os agentes oxidantes das reações I, II e III são, respectivamente:

- a) HCl; Cl_2 ; Zn c) HNO_3 ; H_2O_2 ; MnO_2 e) HNO_3 ; Cl_2 ; MnO_2
b) HCl; H_2O_2 ; MnO_2 d) HNO_3 ; H_2O_2 ; Zn

4 A PILHA DE DANIELL

4.1. Introdução

A reação dada abaixo é um exemplo de reação de oxidação-redução que você mesmo pode fazer facilmente. Mergulhe parcialmente uma chapa de zinco (cor cinza) numa solução aquosa de sulfato de cobre (CuSO_4), durante 15 ou 20 min. Ao retirar a chapa de zinco, você notará que a parte que ficou mergulhada na solução estará recoberta por um material avermelhado, que é cobre metálico.



O que aconteceu nessa experiência?

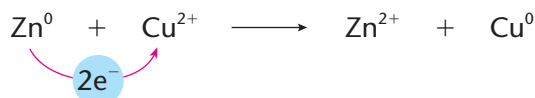
Houve simplesmente uma reação de deslocamento (que é também de oxidação-redução):



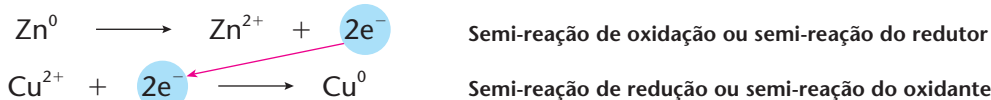
Essa equação pode ser assim simplificada:



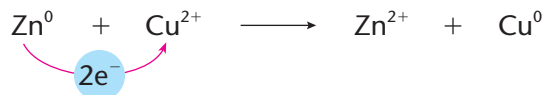
Dessa simplificação resulta a seguinte equação iônica:



Essa última equação pode ainda ser subdividida em duas etapas, a saber:



É fácil perceber que somando essas duas semi-reações e cancelando os dois elétrons (esse cancelamento é indispensável, pois corresponde ao próprio balanceamento da equação), voltaremos à equação primitiva:



Na reação que estamos considerando, o metal zinco (Zn^0) sofre **oxidação**, pois perde 2 elétrons ($2e^-$) para o cátion cobre (Cu^{2+}); este, por sua vez, ao receber os 2 elétrons, sofre **redução**.

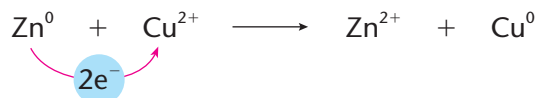
É muito importante notar que a reação $\text{Zn}^0 + \text{Cu}^{2+} \longrightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{Cu}^0$ é **espontânea**, enquanto a reação inversa ($\text{Cu}^0 + \text{Zn}^{2+} \longrightarrow$ Não ocorre) **não é espontânea**. Generalizando, podemos dizer que certos metais têm mais tendência de ceder elétrons, enquanto outros têm mais tendência de receber elétrons. Essa observação é muito importante para o estudo das pilhas, que agora iniciamos.

4.2. A montagem e o funcionamento da pilha de Daniell

Retomemos as seguintes equações:



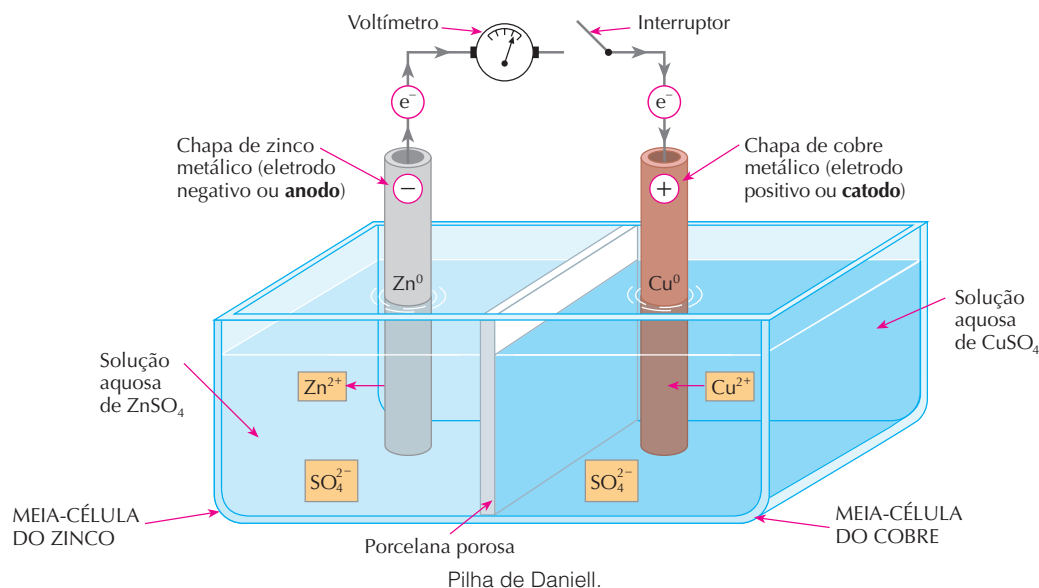
ou



Se pudermos fazer com que o Zn^0 ceda elétrons ao Cu^{2+} através de um fio externo, teremos construído uma **pilha** — a chamada **pilha de Daniell**.

E como é feito isso?

A montagem esquemática da pilha de Daniell é a seguinte:



Veja que existem dois compartimentos, chamados **meias-células**, separados por uma porcelana porosa. **Fechando-se o interruptor**, estará fechado um circuito elétrico, no qual teremos:

- no compartimento da esquerda (chamado meia-célula do zinco), a reação $\text{Zn}^0 \longrightarrow \text{Zn}^{2+} + 2e^-$ (chamada semi-reação do zinco), que fornece os elétrons que irão transitar pelo fio externo em direção à chapa de cobre;
- no compartimento da direita (chamado meia-célula do cobre), a reação $\text{Cu}^{2+} + 2e^- \longrightarrow \text{Cu}^0$ (chamada semi-reação do cobre), que **captura** os elétrons que estão chegando pelo fio externo.

Desse modo, teremos um fluxo de elétrons escoando, pelo fio externo, da chapa de zinco (pólo negativo ou **anodo**) para a chapa de cobre (pólo positivo ou **catodo**). A voltagem dessa corrente elétrica é lida em um **voltímetro**, como o que aparece na foto ao lado.

Ainda na figura, notamos a presença de uma “parede” de **porcelana porosa** cuja finalidade é impedir a mistura das duas soluções, permitindo, porém, a passagem de íons que estão sendo atraídos por forças elétricas. De fato, na solução à esquerda (meia-célula do zinco), começa a haver excesso de íons positivos Zn^{2+} , produzidos pela reação $\text{Zn}^0 \longrightarrow \text{Zn}^{2+} + 2e^-$; e, na solução à direita (meia-célula do cobre), começa a haver excesso de íons negativos SO_4^{2-} , provenientes da descarga dos íons Cu^{2+} ($\text{Cu}^{2+} + 2e^- \longrightarrow \text{Cu}^0$) do CuSO_4 . Em conseqüência, para estabelecer o indispensável equilíbrio elétrico, começa o trânsito de íons Zn^{2+} para a direita e de íons SO_4^{2-} para a esquerda, **através da porcelana porosa**; esse movimento de íons representa a “**corrente elétrica**” dentro da solução.



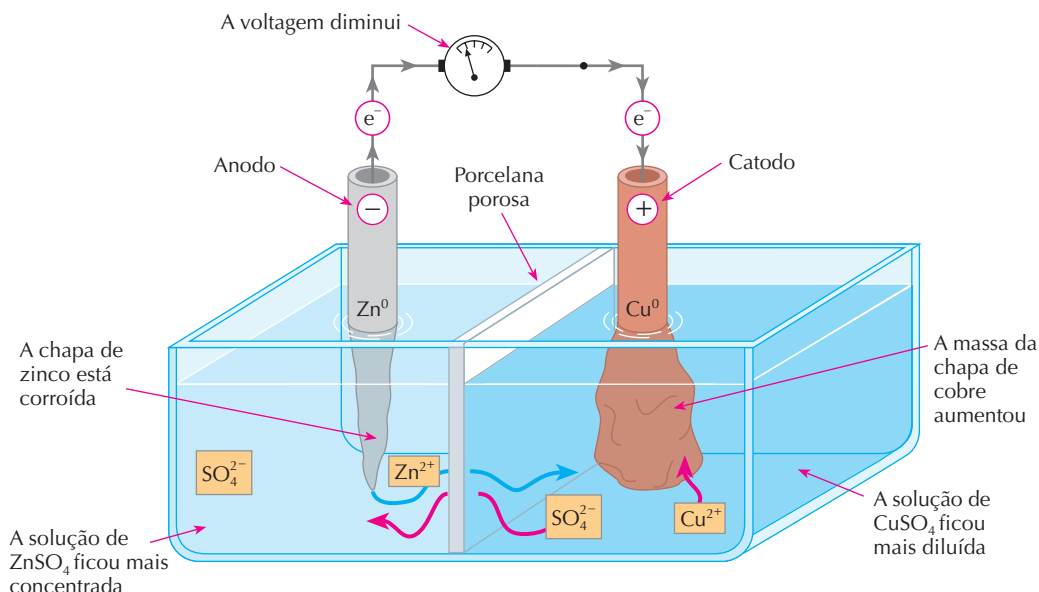
JAVIER JAIME / CID

Com isso, fecha-se o circuito elétrico, tendo-se:

- elétrons circulando através do fio externo e dos eletrodos;
- e íons circulando através das soluções.

Evidentemente, se a qualquer instante abrirmos o interruptor, todo o processo descrito pára imediatamente.

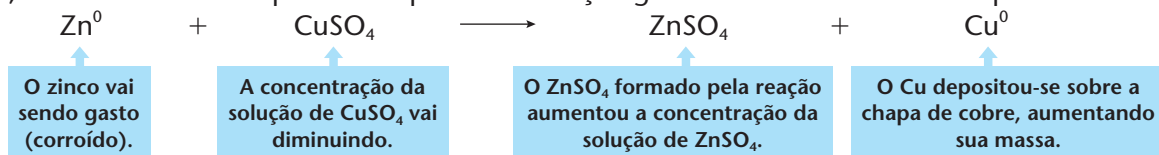
Após certo tempo de funcionamento da pilha, teremos:



A esta altura, notamos que:

- a chapa de zinco foi corroída;
- a solução de CuSO_4 ficou mais diluída;
- a solução de ZnSO_4 ficou mais concentrada;
- a massa do eletrodo de cobre aumentou.

Ora, tudo isso é uma simples consequência da reação global de funcionamento da pilha:



Em princípio, essa reação deveria processar-se (isto é, a pilha iria funcionar) até que se acabasse um dos reagentes — ou a chapa de zinco (Zn^0), ou o CuSO_4 da solução.

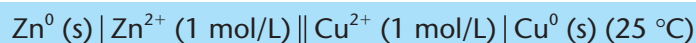
Entretanto, com o passar do tempo, notamos que a voltagem da pilha vai diminuindo, o que indica que a reação é reversível:



Como toda reação reversível, ela atingirá um **equilíbrio**, que será então indicado pela voltagem zero da pilha.

Convencionou-se representar a pilha de Daniell (e todas as demais pilhas), esquematicamente, da seguinte maneira:

Indicação da parede porosa ou outro dispositivo para separar as soluções



Do lado esquerdo, representamos o anodo (eletrodo negativo), em que há oxidação.

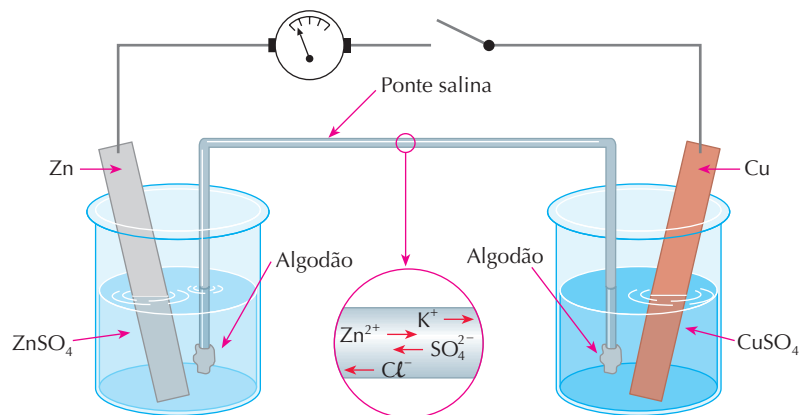
Do lado direito, representamos o catodo (eletrodo positivo), em que há redução.

Veja que devem ser indicados os metais que formam os eletrodos, as soluções com as respectivas concentrações e a temperatura de funcionamento da pilha.

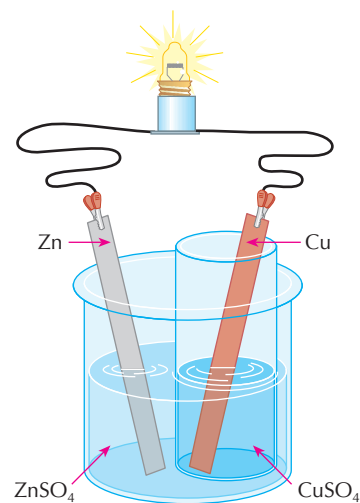
4.3. Outras montagens da pilha de Daniell

A pilha de Daniell (assim como as demais pilhas) pode ser montada segundo outros esquemas. Duas formas comuns são:

- 1ª) Em um copo de vidro é colocada uma chapa de zinco e uma solução de $ZnSO_4$; em outro, uma chapa de cobre e uma solução de $CuSO_4$. As duas chapas são ligadas por um fio e as duas soluções são ligadas por uma **ponte salina**, que é um simples tubo de vidro recurvado, como vemos na figura, totalmente cheio com solução de um sal (KCl), tendo, nas duas extremidades, um pouco de algodão para impedir o escoamento da solução salina. A função da ponte salina é permitir a movimentação de íons de um copo para outro (nos dois sentidos).



- 2ª) Corte uma vela de filtro de água de modo a formar um recipiente fechado na parte inferior. Dentro, coloque uma chapa de cobre e uma solução de $CuSO_4$. Mergulhe essa vela e uma chapa de zinco em uma solução de $ZnSO_4$, como mostra a figura. Na falta de um voltímetro, monte um circuito com uma lâmpada de lanterna (de 1,5 V) e dois fios; cada fio deve ter um terminal ("jacaré") para ligá-lo à respectiva chapa metálica; a voltagem é de cerca de 1 V, de modo que o voltímetro ou a lâmpada devem ser escolhidos adequadamente.



Podemos também imaginar dezenas de pilhas semelhantes à de Daniell. Basta usar os esquemas de montagem dados acima, substituindo o zinco e o cobre por outros metais, mergulhados em soluções de seus próprios sais (e até em eletrólitos diferentes, como veremos mais adiante).

Finalizando, podemos dizer que, de modo geral, **pilha** ou **célula eletroquímica** é um dispositivo que transforma energia química em energia elétrica. Isso acontece por meio de uma reação de oxidação, com o oxidante e o redutor separados em compartimentos diferentes, de modo que o redutor transfira elétrons ao oxidante **através de um circuito externo** (fio).

FRANK & ERNEST® by Bob Thaves



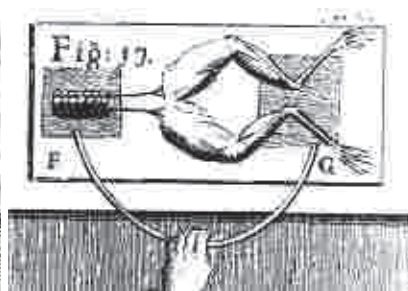


O NASCIMENTO DAS PILHAS ELÉTRICAS

O médico italiano Luigi Aloisio Galvani nasceu em 1737 e faleceu em 1798. Em 1786, ao tocar com um bisturi a perna de uma rã morta e dissecada que estava próxima a um gerador eletrostático, notou que a perna do animal sofria fortes contrações. Fez experiências com pernas de rãs em face de descargas atmosféricas e observou as mesmas contrações. Finalmente, registrou fenômeno idêntico quando a perna da rã estava pendurada num gancho de cobre e, ao ser balançada pelo vento, tocava uma estrutura de ferro. Pensando como médico, Galvani criou uma teoria admitindo a existência de uma **eletricidade animal**, que seria responsável pelas contrações observadas.



SPL-STOCK PHOTOS



SPL-STOCK PHOTOS

Luigi Galvani.

Experiências de Galvani com pernas de rã.

Do nome de Galvani derivam termos atualmente muito usados, como: **células galvânicas**, para as pilhas; **galvanômetros**, para os aparelhos que indicam a existência de uma diferença de potencial; **galvanoplastia**, para os recobrimentos metálicos obtidos por eletrólise; etc.

O físico italiano Alessandro Volta nasceu em 1745 e faleceu em 1827. Volta refutou as idéias de Galvani sobre a existência de uma eletricidade animal. Para Volta, a perna da rã era simplesmente um condutor de eletricidade, que se contraía quando entrava em contato com dois metais diferentes. Estudou, então, a reatividade de vários metais, notando que uns eram mais reativos que outros; essa constatação foi, sem dúvida, o embrião da **fila de reatividade dos metais** que hoje conhecemos. Aprofundando suas pesquisas, Volta construiu, em 1800, a primeira pilha elétrica, empilhando discos de cobre e de zinco, alternadamente, separados por pedaços de tecido embebidos em solução de ácido sulfúrico (foi desse empilhamento que surgiu o nome **pilha**). Desse modo, o ser humano conseguiu, pela primeira vez, produzir eletricidade em fluxo contínuo. Essa experiência foi apresentada em Paris, em 1801, a Napoleão (foto ao lado), que distinguiu Volta com a medalha da Legião de Honra.



JL-CHARMET / SPL-STOCK PHOTOS

O sucesso da invenção de Volta foi muito grande: imediatamente, muitos cientistas passaram a construir pilhas cada vez maiores para suas experiências; um exemplo foi a pilha de 2.000 pares de placas, construída pela Sociedade Real de Londres. Isso propiciou descobertas muito importantes nos campos da Física e da Química. Assim, por exemplo, o cientista inglês Humphry Davy (1778-1829) conseguiu, em 1807, isolar pela primeira vez o sódio e o potássio, por meio de eletrólises; no ano seguinte, Davy isolou o bário, o estrôncio, o cálcio e o magnésio; foram então isolados seis novos elementos químicos em apenas dois anos! Em 1834, Michael Faraday (1791-1867) conseguiu determinar as leis quantitativas da eletrólise.



J. GÓMEZ DE SALAZAR / CID

Pilha de Volta.

Do nome de Alessandro Volta derivam os termos: **volt**, medida de diferença de potencial; **voltímetro**, aparelho para a medida da diferença de potencial; **célula voltaica**, para as células eletrolíticas; etc.

O químico inglês John Frederic Daniell nasceu em 1790 e faleceu em 1845. Daniell inventou o higrômetro de condensação e a pilha elétrica que já descrevemos e que leva seu nome. O ponto importante foi ele ter substituído, nas pilhas, as soluções ácidas, que produziam gases tóxicos, pelas soluções de sais.

Como salientamos várias vezes, a história da ciência é consequência do trabalho de muitos pesquisadores, que vão gradativamente descobrindo e aperfeiçoando modos de controlar os fenômenos até chegar a aplicações práticas de grande importância, tais como a enorme variedade de pilhas, baterias e acumuladores que usamos em nossos dias.

Reprodução proibida. Art. 184 do Código Penal e Lei 9.610 de 19 de fevereiro de 1998.





ATIVIDADES PRÁTICAS — PESQUISA

ATENÇÃO: Este experimento deve ser realizado com a supervisão de um adulto. O material marcado com asterisco (*) deve ser preparado em solução adequadamente diluída. Nunca cheire nem experimente substância alguma utilizada nestas atividades.

1ª

Materiais

- CuSO_4 (aq) 0,2 mol/L* • 1 lâmina de zinco • 1 béquer de 250 mL

Procedimento

- Mergulhe a lâmina de zinco na solução de sulfato de cobre II. • Anote as observações no caderno.

Perguntas

- 1) Que tipo de reação ocorreu?
- 2) Escreva a equação química que representa o processo.
- 3) Quem é o agente oxidante e quem é o agente redutor?
- 4) Escreva as semi-reações que ocorrem no processo.

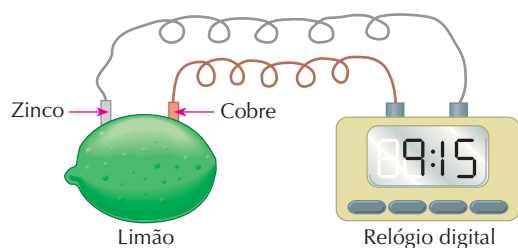
2ª

Materiais

- 1 limão • 1 lâmina de cobre conectada a um fio encapado • 1 lâmina de zinco conectada a um fio encapado • 1 relógio digital

Procedimento

- Limpe cuidadosamente as duas lâminas e introduza a metade de cada uma delas em um limão, de tal modo que as lâminas não se toquem. • Conecte as extremidades dos fios ligados às lâminas em um relógio digital, conforme o esquema a seguir. Anote as observações no caderno.



Perguntas

- 1) O que ocorreu?
- 2) O limão poderia ser substituído por laranja? Por quê?

3ª

Pesquisa

Os objetos de prata escurecem com o passar do tempo. Isso ocorre porque compostos de enxofre, existentes como impurezas no ar, atacam a prata, formando uma película de Ag_2S (preta) na superfície do objeto. Uma maneira de limpar a prata, fazendo-a voltar à cor primitiva, é envolver o objeto em papel-alumínio e colocar o conjunto numa panela também de alumínio, tudo recoberto com uma solução diluída de bicarbonato de sódio. Após alguns dias, o objeto estará limpo. Como explicar o ocorrido?

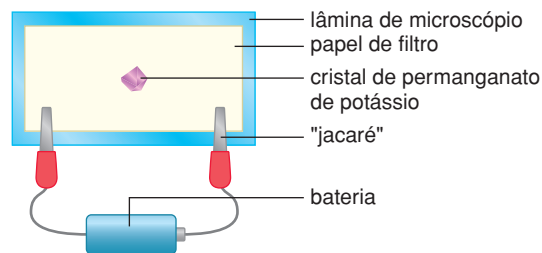
4ª

Materiais

- 1 papel de filtro • 1 lâmina de microscópio • 2 conectores tipo "jacaré" • 1 bateria de 9 V • 1 lápis para marcar o papel • 1 régua • 1 tesoura • 1 caneta para transparência • cristais de permanganato de KMnO_4 (s) • 1 espátula • água

Procedimento

- Faça uma marca de + (positivo) e outra de - (negativo), com a caneta para transparência, nas extremidades da lâmina para mostrar a qual terminal de fonte cada ponta está conectada. • Corte um pedaço de papel de filtro ligeiramente menor que uma lâmina de microscópio. • Umedeça o papel de filtro com água e fixe o papel umedecido na lâmina com os "jacarés". • Coloque, com uma espátula, um pequeno cristal de permanganato de potássio no centro do papel. • Conecte os "jacarés" a uma fonte de energia não superior a 9 V e aguarde cerca de 10 minutos. • Anote as observações no caderno.



Perguntas

- 1) Estabelecendo-se que o fio vermelho representa o pólo positivo e o fio preto, o pólo negativo da bateria, e que o permanganato de potássio consiste em dois íons, íon potássio e íon permanganato, para qual pólo migra o íon potássio e para qual pólo migra o íon permanganato?
- 2) Observando a direção e o sentido do movimento anotados no caderno, qual é a carga do íon permanganato?

REVISÃO

Responda em seu caderno

- a) Que tipo de reação ocorre na pilha de Daniell? Indique quem é o oxidante e quem é o redutor nesse tipo de reação.
- b) Na pilha de Daniell, como está disposta a placa porosa e qual é sua função?
- c) Do ponto de vista teórico, o que a invenção das pilhas provou? E do ponto de vista prático, o que essa invenção possibilitou?

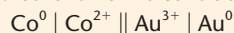
**EXERCÍCIOS**

Registre as respostas em seu caderno

- 33 (UFMG) Mergulhando uma placa de cobre dentro de uma solução de nitrato de prata, observa-se a formação de uma coloração azulada na solução, característica da presença de Cu^{2+} (aq) e de um depósito de prata. Sobre essa reação, pode-se afirmar corretamente que:
- a concentração de íons nitrato diminui durante o processo.
 - o cobre metálico é oxidado pelos íons prata.
 - o íon prata cede elétrons à placa de cobre.
 - o íon prata é o agente redutor.
 - um íon prata é reduzido para cada átomo de cobre arrancado da placa.
- 34 (UFMG) Um fio de ferro e um fio de prata foram imersos em um mesmo recipiente contendo uma solução de sulfato de cobre II, de cor azul. Após algum tempo, observou-se que o fio de ferro ficou coberto por uma camada de cobre metálico, o de prata permaneceu inalterado e a solução adquiriu uma coloração amarelada. Com relação a essas observações, é correto afirmar que:
- a oxidação do ferro metálico é mais fácil que a do cobre metálico.
 - a solução ficou amarelada devido à presença de íons Cu^{2+} .
 - a substituição do sulfato de cobre II pelo cloreto de cobre II não levaria às mesmas observações.
 - o cobre metálico se depositou sobre o ferro por este ser menos reativo que a prata.
- 35 (Unicamp-SP) Suspeitou-se de que um certo lote de fertilizante estava contaminado por apreciável quantidade de sal de mercúrio II (Hg^{2+}). Foi feito então um teste simples: misturou-se um pouco do fertilizante com água e introduziu-se um fio de cobre polido, o qual ficou coberto por uma película de mercúrio metálico. Escreva a equação da reação química que ocorreu, indicando o agente oxidante.

Exercício resolvido

- 36 Sabendo que o cobalto pode ceder elétrons espontaneamente para os íons Au^{3+} e considerando a pilha:



responda às seguintes perguntas:

- Qual é a reação global do processo? Quais as semi-reações?
- Quem se oxida? Quem se reduz?
- Qual é o eletrodo positivo ou cátodo? Qual é o negativo ou ânodo?
- Em que sentido fluem os elétrons pelo fio?
- Qual eletrodo será gasto? Qual terá sua massa aumentada?
- Qual das duas soluções irá diluir-se? Qual irá concentrar-se?
- Quais os íons em trânsito na solução? Em que sentido?

Resolução

- a) Reação global:

$$3 \text{Co}^0 + 2 \text{Au}^{3+} \longrightarrow 3 \text{Co}^{2+} + 2 \text{Au}^0$$
 Semi-reações:

$$3 \text{Co}^0 \longrightarrow 3 \text{Co}^{2+} + 6e^-$$

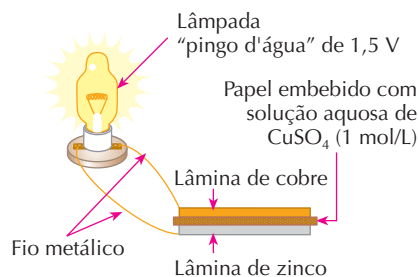
$$2 \text{Au}^{3+} + 6e^- \longrightarrow 2 \text{Au}^0$$
- b) O Co^0 se oxida; o Au^{3+} se reduz.
- c) Cátodo é o Au^0 ; ânodo é o Co^0 .
- d) Os elétrons fluem, pelo fio externo, do Co para o Au.
- e) O Co^0 será gasto; a quantidade de Au^0 aumenta.
- f) A solução de Au^{3+} se diluirá; a solução de Co^{2+} se concentrará.
- g) Cátions Co^{2+} caminham em direção à meia-célula $\text{Au}^{3+} \mid \text{Au}^0$ e o ânion que acompanha o Au^{3+} caminha em sentido oposto.

- 37 (Vunesp) A equação seguinte indica as reações que ocorrem em uma pilha:



Podemos afirmar que:

- o zinco metálico é o cátodo.
 - o íon cobre sofre oxidação.
 - o zinco metálico sofre aumento de massa.
 - o cobre é o agente redutor.
 - os elétrons passam dos átomos de zinco metálico aos íons de cobre.
- 38 (Ceeteps-SP) No sistema ilustrado na figura abaixo, ocorre a interação de zinco metálico com solução de sulfato de cobre, havendo passagem de elétrons do zinco para os íons Cu^{+2} por meio de fio metálico.



Assim, enquanto a pilha está funcionando, é correto afirmar que:

- a lâmina de zinco vai se tornando mais espessa.
- a lâmina de cobre vai se desgastando.
- a reação catódica (pólo positivo) é representada por:

$$\text{Cu}(\text{s}) \longrightarrow \text{Cu}^{+2}(\text{aq}) + 2e^-$$
- a reação catódica (pólo negativo) é representada por:

$$\text{Zn}^{+2}(\text{aq}) + 2e^- \longrightarrow \text{Zn}(\text{s})$$
- a reação da pilha é representada por:

$$\text{Zn}(\text{s}) + \text{Cu}^{+2}(\text{aq}) \longrightarrow \text{Zn}^{+2}(\text{aq}) + \text{Cu}(\text{s})$$

- 39 (FEI-SP) A vida de uma pilha, na qual as duas semi-reações são Zn^0/Zn^{2+} e Cu^{2+}/Cu^0 , pode ser aumentada, usando-se:
- um eletrodo maior de zinco.
 - um eletrodo maior de cobre.

- uma solução de sulfato de cobre (II) concentrada.
- uma solução de sulfato de zinco diluída.
- uma ponte salina entre as soluções.

EXERCÍCIOS COMPLEMENTARES

Registre as respostas em seu caderno

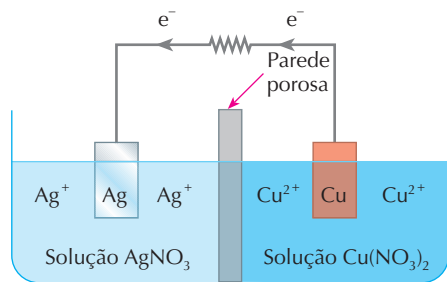
- 40 (UFRGS-RS) O ferro galvanizado apresenta-se revestido por uma camada de zinco. Se um objeto desse material for riscado, o ferro ficará exposto às condições do meio ambiente e poderá formar o hidróxido ferroso. Nesse caso, o zinco, por ser mais reativo, regenera o ferro, conforme a reação representada abaixo.



Sobre essa reação, pode-se afirmar que:

- o ferro sofre oxidação, pois perderá elétrons.
 - o zinco sofre oxidação, pois perderá elétrons.
 - o ferro sofre redução, pois perderá elétrons.
 - o zinco sofre redução, pois ganhará elétrons.
 - o ferro sofre oxidação, pois ganhará elétrons.
- 41 (UCS-RS) Um agricultor, querendo apressar a dissolução do sulfato de cobre dentro de um tanque de polietileno com água, utilizou, para agitá-la, uma enxada de ferro nova, limpa e sem pintura. Após algum tempo, retirou a enxada da solução e percebeu que ela mudara de cor, ficando avermelhada. A partir disso, conclui-se que houve uma reação química sobre a enxada. Esse processo tem sua explicação no fato de:
- o íon cobre da solução ter reduzido o ferro da enxada.
 - o ferro da enxada ser mais nobre do que o cobre.
 - o íon ferro ter agido como oxidante.
 - o íon cobre da solução ter oxidado o ferro da enxada.
 - o íon cobre ter agido como redutor.
- 42 (Mackenzie-SP) Relativamente à pilha abaixo, começando a funcionar, fazem-se as afirmações:
- A reação global da pilha é dada pela equação:

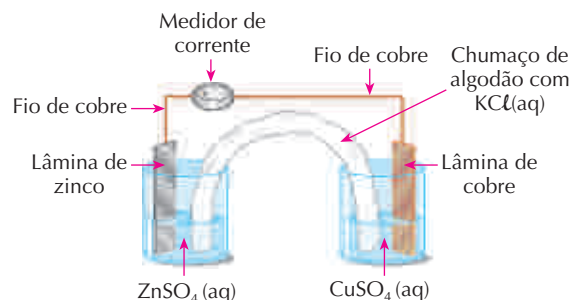
$$Cu + 2 Ag^+ \longrightarrow Cu^{2+} + 2 Ag$$
 - O eletrodo de prata é o pólo positivo.
 - No anodo, ocorre a oxidação do cobre.
 - A concentração de íons de Ag^+ na solução irá diminuir.
 - A massa da barra de cobre irá diminuir.



São corretas:

- III, IV e V somente.
 - I, III e V somente.
 - II e IV somente.
 - I, IV e V somente.
 - I, II, III, IV e V.
- 43 (UFMG) Na figura está representada a montagem de uma pilha eletroquímica, que contém duas lâminas metálicas — uma de zinco e uma de cobre — mergulhadas em soluções de seus respectivos sulfatos. A montagem inclui um longo chumaço de algodão, embebido numa solução saturada de cloreto de potássio, mergulhado nos dois

béqueres. As lâminas estão unidas por fios de cobre que se conectam a um medidor de corrente elétrica.

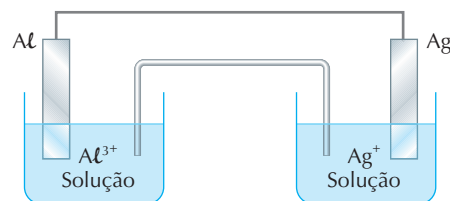


Quando a pilha está em funcionamento, o medidor indica a passagem de uma corrente e pode-se observar que:

- a lâmina de zinco metálico sofre desgaste;
 - a cor da solução de sulfato de cobre (II) se torna mais clara;
 - um depósito de cobre metálico se forma sobre a lâmina de cobre.
- Considerando-se essas informações, é **correto** afirmar que, quando a pilha está em funcionamento:
- nos fios, elétrons se movem da direita para a esquerda; e, no algodão, cátions K^+ se movem da direita para a esquerda e ânions Cl^- , da esquerda para a direita.
 - nos fios, elétrons se movem da direita para a esquerda; e, no algodão, elétrons se movem da esquerda para a direita.
 - nos fios, elétrons se movem da esquerda para a direita; e, no algodão, cátions K^+ se movem da esquerda para a direita e ânions Cl^- , da direita para a esquerda.
 - nos fios, elétrons se movem da esquerda para a direita; e, no algodão, elétrons se movem da direita para a esquerda.

- 44 (UFRJ) As manchas escuras que se formam sobre objetos de prata são, geralmente, películas de sulfeto de prata (Ag_2S) formadas na reação da prata com compostos que contêm enxofre e que são encontrados em certos alimentos e no ar. Para limpar a prata, coloca-se o objeto escurecido para ferver em uma panela de alumínio com água e detergente. O detergente retira a gordura da mancha e do alumínio, facilitando a reação do alumínio da panela com o sulfeto de prata, regenerando a prata, com o seu brilho característico.

- Escreva a equação da reação de "limpeza da prata" referida no texto.
- Com base no processo de "limpeza da prata" descrito, podemos construir uma pilha de alumínio e prata, de acordo com o esquema a seguir:



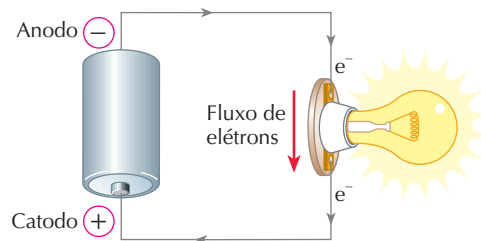
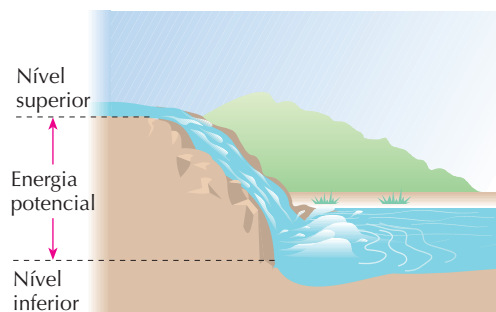
Escreva a semi-reação que ocorre no catodo.

5 A FORÇA ELETROMOTRIZ (FEM) DAS PILHAS

Quando a água cai espontaneamente, em uma cachoeira, a Física explica o fato dizendo que a água caiu de um nível de maior energia para outro, de menor energia (no caso, energia potencial). Quanto maior for a quantidade de água e maior a altura da queda, maior será a energia liberada pela água (que pode ser transformada, por exemplo, em energia elétrica, em uma usina hidroelétrica).

Fato idêntico ocorre com as pilhas. Dependendo dos materiais (metais e eletrólitos) que formam a pilha, ela irá “despejar” uma quantidade maior ou menor de elétrons, com mais ou menos energia, através do circuito externo:

- a quantidade de eletricidade (isto é, a quantidade de elétrons) que passa por um ponto do fio, na unidade de tempo (por exemplo, 1 segundo) é o que se denomina **intensidade da corrente elétrica**; ela é medida em **ampères**, com o auxílio de um aparelho chamado **amperímetro** (Foto A).
- a altura da queda de água corresponde, na eletricidade, ao que se chama de **diferença de potencial (ddp)** — ou, mais especificamente, de **força eletromotriz (fem)** da pilha —, que representa a “pressão” que move os elétrons através do condutor externo; ela é medida em **volts**, com o uso de **voltímetros**. Lembre-se de que a “fem é a ddp medida entre os pólos da pilha, quando não há passagem de corrente elétrica pelo circuito” (Foto B).



EDUARDO SANTALIESTRA



EDUARDO SANTALIESTRA

Entre três pilhas comuns de lanterna, a maior fornecerá maior quantidade total de eletricidade; a fem, porém, é igual para as três (1,5 V).



EDUARDO SANTALIESTRA



EDUARDO SANTALIESTRA



EDUARDO SANTALIESTRA

O conhecimento da fem é importante no uso diário das pilhas. Uma pilha comum fornece 1,5 V; uma lanterna com duas pilhas ligadas em série, opera com $2 \cdot 1,5 \text{ V} = 3,0 \text{ V}$.



No estudo que se segue, é bom não esquecer que a reação química que ocorre em uma pilha é uma reação de oxi-redução como outra qualquer. Desse modo, ficará mais fácil entender por que a fem de uma pilha depende:

- da natureza dos metais formadores da pilha;
- das concentrações das soluções empregadas;
- da temperatura em que a pilha estiver funcionando.

5.1. A natureza dos metais formadores da pilha

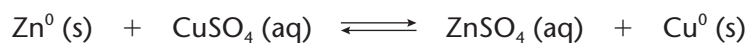
Esse é, sem dúvida, o fator mais importante.

Em linguagem simples, podemos dizer que o anodo (pólo negativo) “empurra” elétrons para o circuito externo, enquanto o catodo (pólo positivo) “puxa” elétrons do circuito externo. Assim, quanto maior for a tendência do anodo em “soltar” elétrons e quanto maior for a tendência do catodo em “capturar” elétrons, tanto maior será a diferença de potencial exibida pela pilha.

Por esse motivo, a fem da pilha Zn/Cu é maior que a fem da pilha Cu/Ag, por exemplo.

5.2. As concentrações das soluções empregadas

Voltemos, apenas como exemplo, à equação da pilha de Daniell:



Admitindo um comportamento ideal das soluções, é fácil perceber que, em decorrência do princípio de Le Chatelier, um aumento da concentração do CuSO_4 deslocará o equilíbrio para a direita, favorecendo a reação normal da pilha e aumentando, em consequência, a fem apresentada. Pelo contrário, um aumento da concentração do ZnSO_4 deslocará o equilíbrio para a esquerda, contrariando o funcionamento da pilha e diminuindo, portanto, sua fem.

Por esse motivo, foi escolhida **arbitrariamente** a concentração **1 mol/L**, para ser a **concentração normal** ou **padrão** de qualquer meia-célula.

5.3. A temperatura da pilha

Já sabemos que a temperatura influi no andamento de todas as reações químicas; portanto ela irá influir também na reação da pilha, podendo aumentar ou diminuir sua fem. Sendo assim, foi escolhida **arbitrariamente** a temperatura de $25\text{ }^\circ\text{C}$ como a **temperatura normal** ou **padrão** de qualquer meia-célula.

6 ELETRODO-PADRÃO DE HIDROGÊNIO

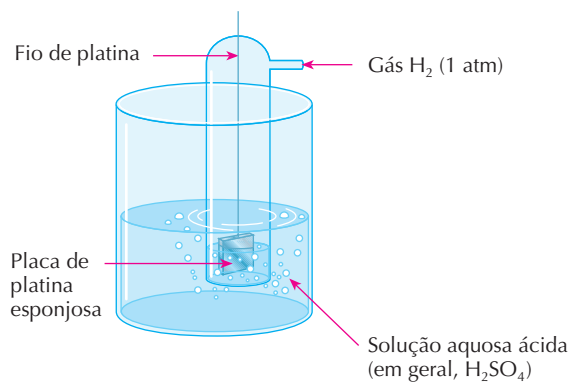
Lembre-se que é impossível medir os valores absolutos de altitudes, potenciais elétricos, energias potenciais, etc.; isso nos obriga a fazer medidas em relação a um **padrão arbitrário**, como é, por exemplo, o nível do mar, considerado como **altitude zero**.

Analogamente, é impossível medir o **potencial absoluto** de um eletrodo metálico. Sendo assim, tornou-se necessário adotar um **padrão** (definido arbitrariamente) e atribuir a esse padrão um determinado valor (também de modo arbitrário). No caso das medidas eletroquímicas, o padrão escolhido foi o denominado **eletrodo-padrão** (ou **eletrodo normal**) **de hidrogênio**. E por que de hidrogênio? Porque o H^+ é o cátion mais comum em soluções aquosas, já que ele se forma pela dissociação da água:

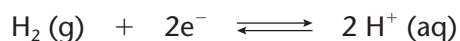


Na prática, usa-se uma placa de platina esponjosa, que tem a propriedade de reter o gás hidrogênio; desse modo, forma-se uma película de H_2 sobre a platina; por isso podemos dizer que o eletrodo é realmente de hidrogênio, funcionando a platina apenas como suporte inerte.

Representamos abaixo, esquematicamente, um **eletrodo de hidrogênio**:



A reação desse eletrodo é:

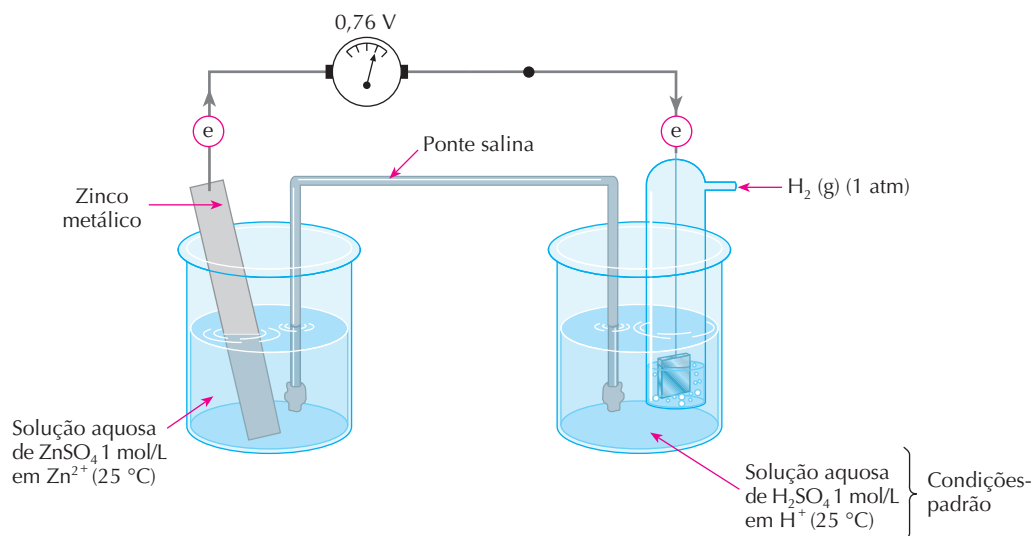


Vamos considerar esse eletrodo em condições-padrão, isto é:

- concentração de H^+ (aq) = 1 mol/L;
- temperatura = 25 °C;
- pressão do H_2 = 1 atm.

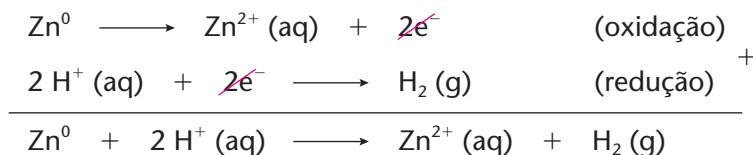
Nessas condições, convencionou-se, arbitrariamente, que o potencial desse eletrodo (E^0) é igual a zero.

Estabelecidas essas condições, **todos os metais serão confrontados com esse eletrodo-padrão**. Considerando, por exemplo, o zinco, temos:



O valor medido no voltímetro (0,76 V) é denominado **potencial normal** ou **potencial-padrão** ou **potencial de meia-célula** ou **potencial de oxi-redução** do zinco, e é indicado por E^0 .

Nesse caso, as reações são:



Conseqüentemente, o zinco funciona como pólo negativo (anodo), e o hidrogênio, como pólo positivo (catodo). Trocando-se o metal, a situação poderá inverter-se; isso significa, em outras palavras, que, dependendo do metal, o hidrogênio pode **ceder** ou **receber** elétrons, funcionando ora como pólo negativo, ora como pólo positivo.

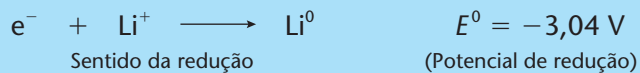
7 TABELA DOS POTENCIAIS-PADRÃO DE ELETRODO

Confrontando todos os metais com o eletrodo-padrão de hidrogênio, estaremos medindo seus E^0 , e poderemos então organizar uma tabela com seus potenciais-padrão de eletrodo.

Na verdade, essa medida não se aplica apenas aos metais. É utilizada também com relação aos não-metais e, de um modo mais geral, a todos os oxidantes e redutores. Teremos, então, a tabela dos potenciais-padrão de eletrodo (ou potenciais-padrão de oxi-redução), para soluções aquosas 1 mol/L, a 25 °C e 1 atm, de qualquer oxidante ou redutor:

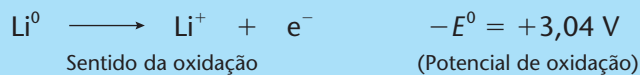
Potencial de oxidação em volts (V)	POTENCIAIS-PADRÃO DE ELETRODO	Potencial de redução (E^0) em volts (V)
+3,04	$e^- + Li^+ \rightleftharpoons Li$	-3,04
+2,92	$e^- + K^+ \rightleftharpoons K$	-2,92
+2,90	$2e^- + Ba^{2+} \rightleftharpoons Ba$	-2,90
+2,87	$2e^- + Ca^{2+} \rightleftharpoons Ca$	-2,87
+2,71	$e^- + Na^+ \rightleftharpoons Na$	-2,71
+2,36	$2e^- + Mg^{2+} \rightleftharpoons Mg$	-2,36
+1,66	$3e^- + Al^{3+} \rightleftharpoons Al$	-1,66
+1,18	$2e^- + Mn^{2+} \rightleftharpoons Mn$	-1,18
+0,76	$2e^- + Zn^{2+} \rightleftharpoons Zn$	-0,76
+0,74	$3e^- + Cr^{3+} \rightleftharpoons Cr$	-0,74
+0,48	$2e^- + S \rightleftharpoons S^{2-}$	-0,48
+0,44	$2e^- + Fe^{2+} \rightleftharpoons Fe$	-0,44
+0,41	$e^- + Cr^{3+} \rightleftharpoons Cr^{2+}$	-0,41
+0,28	$2e^- + Co^{2+} \rightleftharpoons Co$	-0,28
+0,25	$2e^- + Ni^{2+} \rightleftharpoons Ni$	-0,25
+0,14	$2e^- + Sn^{2+} \rightleftharpoons Sn$	-0,14
+0,13	$2e^- + Pb^{2+} \rightleftharpoons Pb$	-0,13
0,00	$2e^- + 2H^+ \rightleftharpoons H_2$	0,00
-0,14	$2e^- + 2H^+ + S \rightleftharpoons H_2S$	+0,14
-0,15	$2e^- + Sn^{4+} \rightleftharpoons Sn^{2+}$	+0,15
-0,34	$2e^- + Cu^{2+} \rightleftharpoons Cu$	+0,34
-0,40	$2e^- + H_2O^+ + \frac{1}{2} O_2 \rightleftharpoons 2 OH^-$	+0,40
-0,52	$e^- + Cu^+ \rightleftharpoons Cu$	+0,52
-0,54	$2e^- + I_2 \rightleftharpoons 2 I^-$	+0,54
-0,68	$2e^- + 2H^+ + O_2 \rightleftharpoons H_2O_2$	+0,68
-0,77	$e^- + Fe^{3+} \rightleftharpoons Fe^{2+}$	+0,77
-0,80	$e^- + Ag^+ \rightleftharpoons Ag$	+0,80
-0,80	$2e^- + 4H^+ + 2NO_3^- \rightleftharpoons 2H_2O + 2NO_2$	+0,80
-0,85	$2e^- + Hg^{2+} \rightleftharpoons Hg$	+0,85
-0,96	$3e^- + 4H^+ + NO_3^- \rightleftharpoons 2H_2O + NO$	+0,96
-1,07	$2e^- + Br_2 \rightleftharpoons 2 Br^-$	+1,07
-1,33	$6e^- + 14H^+ + CrO_7^{2-} \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + 7H_2O$	+1,33
-1,36	$2e^- + Cl_2 \rightleftharpoons 2 Cl^-$	+1,36
-1,50	$3e^- + Au^{3+} \rightleftharpoons Au$	+1,50
-1,51	$5e^- + 8H^+ + MnO_4^- \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O$	+1,51
-1,78	$2e^- + 2H^+ + H_2O_2 \rightleftharpoons 2H_2O$	+1,78
-2,87	$2e^- + F_2 \rightleftharpoons 2 F^-$	+2,87

Essa tabela está escrita de acordo com os critérios atuais da IUPAC, que recomenda **escrever a equação no sentido da redução** e considera que E^0 é o **potencial de redução** (é esse valor que iremos sempre usar em nossos problemas):



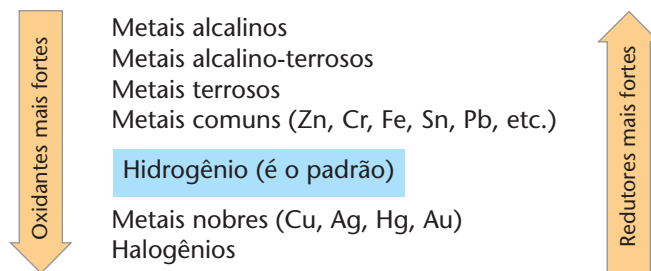
Esse critério é interessante, pois indica que, em uma pilha, o lítio seria o **eletrodo negativo** e teria uma **ddp de $-3,04 \text{ V}$ em relação ao eletrodo de hidrogênio**.

Evidentemente, invertendo as equações teremos os correspondentes fenômenos de oxidação, com a inversão dos valores de E^0 :



OBSERVAÇÕES

- 1ª As flechas horizontais grandes, na tabela, indicam o sentido normalmente espontâneo das reações; a primeira reação, $e^- + Li^+ \longleftarrow Li$, é extremamente espontânea para a esquerda; a última, $2e^- + F_2 \longrightarrow 2F^-$, é extremamente espontânea para a direita. Em outras palavras, o Li é o redutor mais forte e o F_2 o oxidante mais forte da tabela.
- 2ª É bom assinalar que, multiplicando-se as equações por um número qualquer, **os valores de E^0 não se alteram**.
- 3ª Ninguém é obrigado a decorar a seqüência das reações nessa tabela e muito menos os valores de E^0 ; entretanto é útil perceber a seguinte seqüência geral dos elementos químicos (embora apareçam algumas inversões):



8 CÁLCULO DA FORÇA ELETROMOTRIZ (FEM) DAS PILHAS

O cálculo da **fem** é uma consequência imediata da tabela dos potenciais-padrão de eletrodo. Procuraremos explicar esse assunto por meio de alguns exemplos.

1º exemplo — cálculo da fem da pilha de Daniell em condições-padrão

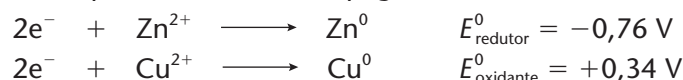
A pilha de Daniell funciona com base na reação



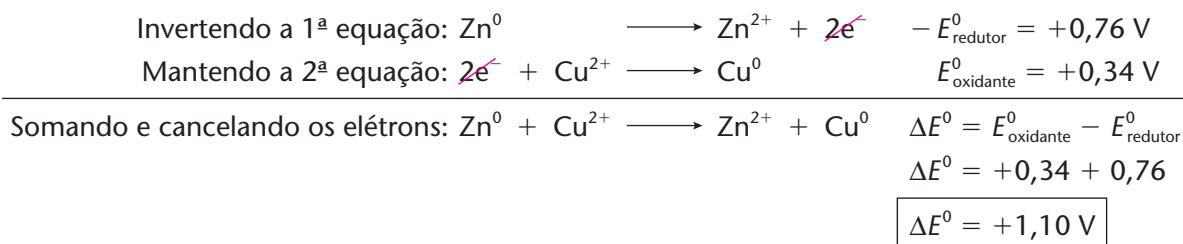
que corresponde às seguintes semi-reações:

- oxidação do Zn^0 (que é o redutor): $Zn^0 \longrightarrow Zn^{2+} + 2e^-$
- redução do Cu^{2+} (que é o oxidante): $Cu^{2+} + 2e^- \longrightarrow Cu^0$

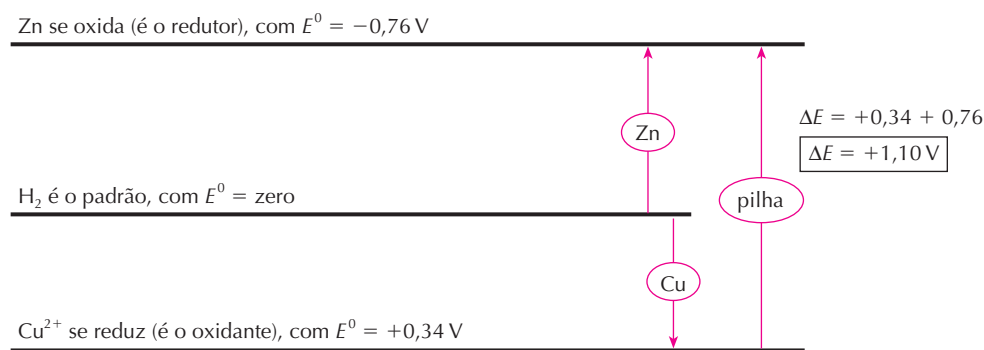
Na tabela dos potenciais-padrão de eletrodo (página anterior), encontramos:



Temos, portanto:



Graficamente, teríamos (acompanhando as posições na tabela dos potenciais):



Concluimos desse modo que, na tabela dos potenciais-padrão de eletrodo, **todo elemento ou substância que está mais acima funciona como reductor em relação a um elemento ou substância que está mais abaixo (que funciona então como oxidante)**. Isso implica dizer que a reação de cima funciona no sentido de oxidação (reação invertida), enquanto a reação de baixo funciona no sentido de redução (reação direta).

Nessas circunstâncias, podemos afirmar também que:

A fem (ΔE^0) de uma pilha, em condições-padrão (isto é, com soluções 1 mol/L e a 25 °C) é a diferença entre o E^0 do oxidante (catodo) e o E^0 do reductor (anodo).

Matematicamente:

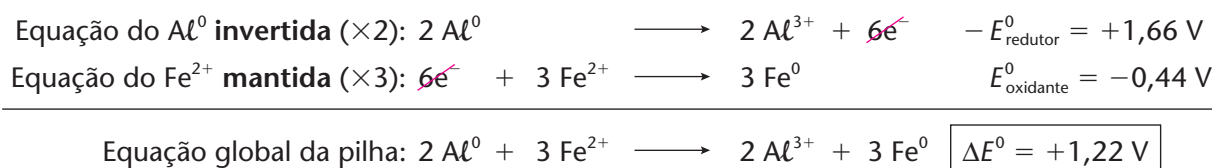
$$\Delta E^0 = E_{\text{oxidante}}^0 - E_{\text{reductor}}^0$$

Por fim, observamos que $\Delta E^0 > 0$ indica que o funcionamento da pilha é espontâneo no sentido considerado.

2º exemplo — cálculo da fem da pilha $\text{Al}^0 | \text{Al}^{3+} || \text{Fe}^{2+} | \text{Fe}^0$ em condições-padrão

Essa pilha corresponde à reação: $2 \text{Al}^0 + 3 \text{Fe}^{2+} \longrightarrow 2 \text{Al}^{3+} + 3 \text{Fe}^0$.

Na tabela dos potenciais-padrão, encontramos a semi-reação do Al^0 (reductor) **acima** da semi-reação do Fe^{2+} (oxidante). Temos, portanto:

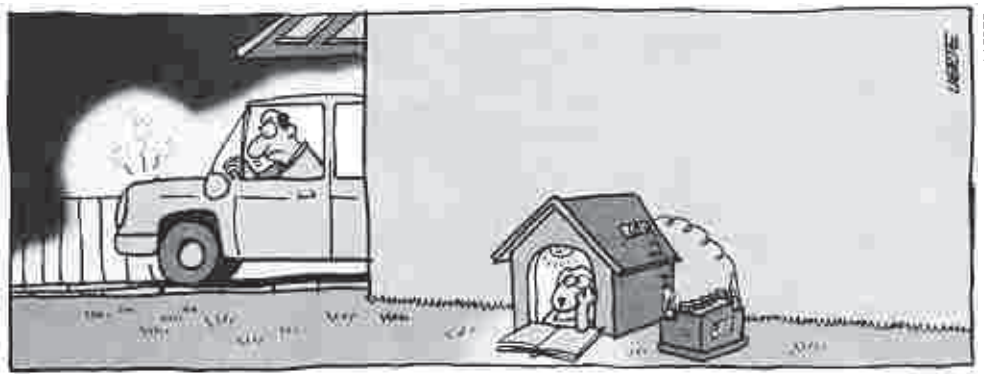
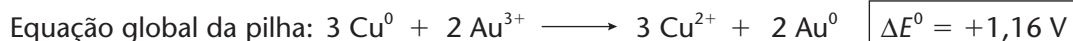
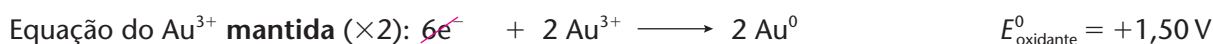
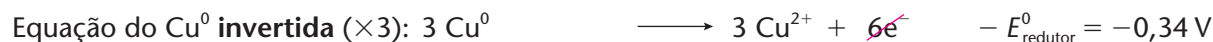


Note que fomos obrigados a multiplicar a primeira equação por 2 e a segunda por 3 para haver o cancelamento do número total de elétrons — que é a **condição fundamental do balanceamento** de qualquer equação de oxi-redução. Os valores de E^0 , no entanto, são mantidos, e o cálculo do ΔE^0 será sempre o mesmo ($\Delta E^0 = E_{\text{oxidante}}^0 - E_{\text{reductor}}^0$), quaisquer que sejam os coeficientes das equações de semi-reação utilizadas.

3º exemplo — cálculo da fem da pilha $\text{Cu}^0 | \text{Cu}^{2+} || \text{Au}^{3+} | \text{Au}^0$ em condições-padrão

Essa pilha corresponde à reação: $3 \text{Cu}^0 + 2 \text{Au}^{3+} \longrightarrow 3 \text{Cu}^{2+} + 2 \text{Au}^0$.

Da tabela dos potenciais-padrão, tiramos:



REVISÃO

Responda em seu caderno

- Do que depende a fem em uma pilha semelhante à de Daniell?
- O que se emprega para medir o potencial-padrão de eletrodo?
- O que fornece a tabela dos potenciais-padrão de eletrodo?
- Como é medida a fem de uma pilha?

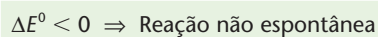


EXERCÍCIOS

Registre as respostas em seu caderno

(Para resolver os exercícios seguintes consulte, sempre que necessário, a tabela dos potenciais-padrão de eletrodo, apresentada na página 305.)

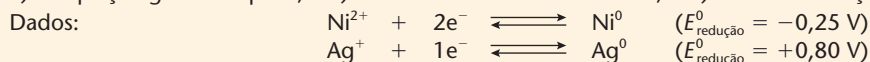
Atenção: neste livro estamos usando a convenção da IUPAC, segundo a qual E^0 representa o potencial-padrão de redução. Considerando $\Delta E^0 = E_{\text{oxidante}}^0 - E_{\text{reductor}}^0$ temos:



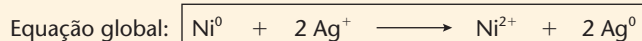
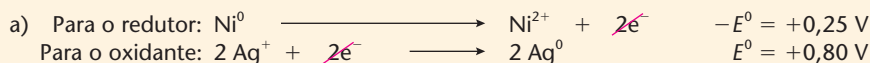
Exercício resolvido

45 (IME-RJ) Em uma pilha $\text{Ni}^0 | \text{Ni}^{2+} || \text{Ag}^+ | \text{Ag}^0$, os metais estão mergulhados em soluções aquosas 1,0 M de seus respectivos sulfatos, a 25 °C. Determine:

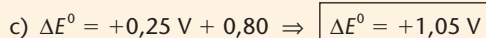
a) a equação global da pilha; b) o sentido do fluxo de elétrons; c) o valor da força eletromotriz (fem) da pilha.



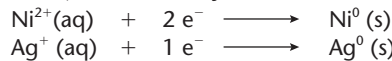
Resolução



b) Os elétrons saem do Ni^0 (anodo ou pólo negativo) e vão para o $\text{Ag}^+ | \text{Ag}^0$ (catodo ou pólo positivo).



46 (Mackenzie-SP) Nas semi-reações:



O ΔE da pilha, o cátodo e o ânodo são, respectivamente:

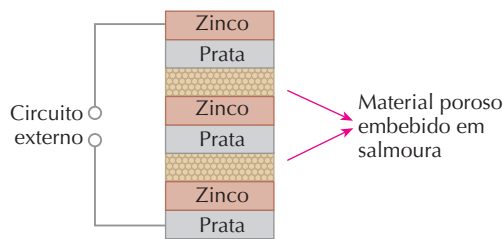
- a) +1,04 V, prata, níquel. d) -1,04 V, níquel, prata.
 b) +1,04 V, níquel, prata. e) +0,56 V, prata, níquel.
 c) -0,56 V, prata, níquel.

Dados: $E_{\text{red. Ag}}^0 = +0,80\text{ V}$;

$E_{\text{red. Ni}}^0 = -0,24\text{ V}$ (a 25 °C e 1 atm)

47 (Vunesp) Em maio de 1800, Alessandro Volta anunciou a invenção da pilha elétrica, a primeira fonte contínua de eletricidade. O seu uso influenciou fortemente o desenvolvimento da Química nas décadas seguintes.

A pilha de Volta era composta de discos de zinco e de prata sobrepostos e intercalados com material poroso embebido em solução salina, como mostrado a seguir.



Com o funcionamento da pilha, observa-se que os discos sofrem corrosão.

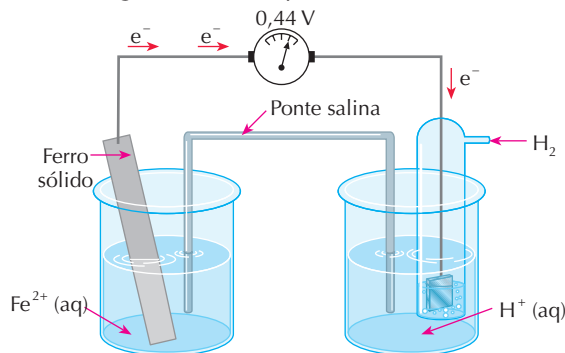
A respeito da pilha de Volta, são feitas as seguintes afirmações:

- I. Nos discos de zinco ocorre a semi-reação:
 $\text{Zn}(\text{s}) \longrightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^{-}$
 II. Os discos de prata são fontes de elétrons para o circuito externo.
 III. O aumento do diâmetro dos discos empregados na montagem não influencia na tensão fornecida pela pilha.

Das três afirmações apresentadas:

- a) apenas I é verdadeira.
 b) apenas II é verdadeira.
 c) apenas I e II são verdadeiras.
 d) apenas I e III são verdadeiras.
 e) apenas II e III são verdadeiras.

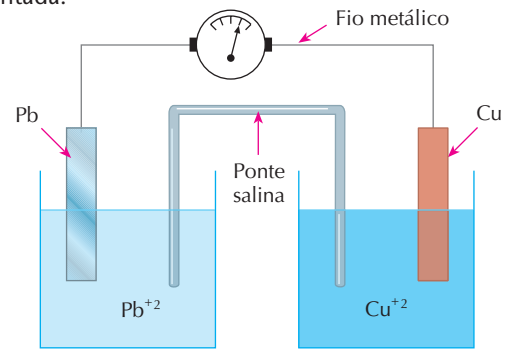
48 (Cesgranrio-RJ) O esquema abaixo representa a pilha ferro-hidrogênio (eletrodo-padrão).



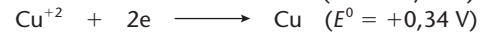
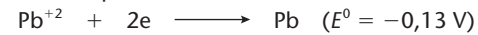
O voltímetro indica a força eletromotriz em condições-padrão. O anodo dessa pilha e o potencial-padrão de redução do ferro são, respectivamente:

- a) eletrodo de ferro e -0,44 V.
 b) eletrodo de ferro e +0,22 V.
 c) eletrodo de ferro e +0,44 V.
 d) eletrodo de hidrogênio e -0,44 V.
 e) eletrodo de hidrogênio e +0,44 V.

49 (Cesgranrio-RJ) Observe a célula eletroquímica representada:



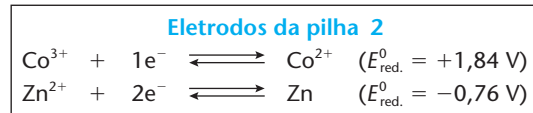
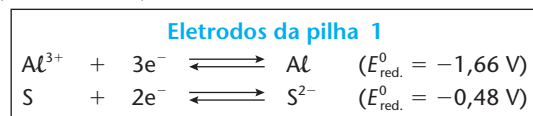
Considere os potenciais:



Podemos afirmar corretamente sobre essa célula que:

- a) o eletrodo de chumbo é o cátodo, e a ddp da pilha é -0,47 V.
 b) o eletrodo de chumbo é o anodo, e a ddp da pilha é +0,47 V.
 c) a transferência de elétrons se dá do cobre para o chumbo porque $E_{\text{Cu}}^0 > E_{\text{Pb}}^0$.
 d) a ddp da pilha é +0,21 V, e a oxidação ocorre no eletrodo Cu/Cu^{+2} .
 e) a reação global espontânea da pilha é $\text{Pb}^{+2} + \text{Cu} \longrightarrow \text{Cu}^{+2} + \text{Pb}$ ($\Delta E^0 = -0,47\text{ V}$)

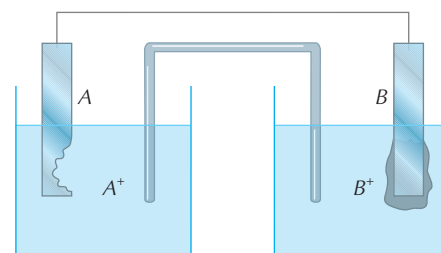
50 (Mackenzie-SP)



Nas pilhas 1 e 2, formadas pelos eletrodos dados acima, com os respectivos potenciais-padrão de redução, observa-se que:

- a) a fem da pilha 1 é menor do que a da 2.
 b) o eletrodo de alumínio é o cátodo na pilha 1.
 c) o eletrodo de cobalto é o ânodo da pilha 2.
 d) a notação química da pilha 1 é $\text{Al}^{3+} | \text{S}^{2-} || \text{Al} | \text{S}$.
 e) o zinco sofre redução na pilha 2.

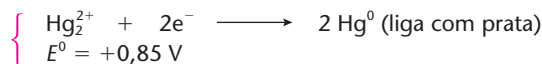
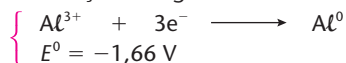
51 (Unicap-PE) Analisando a pilha abaixo, poderemos fazer as afirmações que seguem.



Identifique as alternativas corretas.

- a) A oxidação ocorre em B.
 b) A tem maior potencial de oxidação do que B.
 c) Os elétrons fluem do pólo positivo para o pólo negativo.
 d) A é o ânodo da pilha.
 e) A solução que contém o cátion A^{+} , à medida que o tempo passa, vai se tornando mais concentrada.

- 52 (PUC-RS) É possível sentir uma “dor fina” ao encostar, em uma obturação metálica (amálgama de mercúrio e prata), um talher de alumínio ou mesmo uma embalagem que contenha revestimento de alumínio. A dor sentida é o resultado de uma corrente elétrica produzida pela pilha formada pelo alumínio e a obturação. Considere as informações a seguir:



A afirmação correta é a da alternativa:

- O cátodo é o alumínio e o ânodo é o mercúrio.
- O alumínio se reduz e o mercúrio se oxida.
- O alumínio funciona como agente oxidante e o mercúrio como agente redutor.
- O potencial da pilha é $-0,81 \text{ V}$.
- O potencial da pilha é $+2,51 \text{ V}$.

EXERCÍCIOS COMPLEMENTARES

Registre as respostas em seu caderno

- 53 (PUC-MG) Considere os seguintes potenciais-padrão de redução:



A respeito desses sistemas, foram feitas as seguintes afirmações:

- Quando se mergulha uma lâmina de ferro metálico numa solução contendo íons de Cu^{+2} , ocorre deposição de cobre metálico sobre o ferro.
- Quando se mergulha um fio de cobre metálico numa solução contendo íons Ag^{+} , ocorre deposição de prata metálica sobre o fio de cobre.
- Se for montada uma pilha com os pares Fe/Fe^{+2} e Cu^{+2}/Cu nas condições-padrão, o eletrodo de ferro metálico funcionará como o anodo da pilha.

A afirmação está correta em:

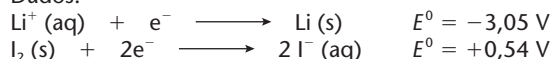
- I apenas.
- II apenas.
- III apenas.
- I e III apenas.
- I, II e III.

- 54 (Fatec-SP) Marca-passo é um dispositivo de emergência para estimular o coração. A pilha utilizada nesse dispositivo é constituída por eletrodos de lítio e iodo.

A partir dos valores dos potenciais-padrão de redução, afirma-se:

- O fluxo eletrônico da pilha irá do lítio para o iodo, pois o lítio tem o menor potencial de redução.
- A semi-reação de oxidação pode ser representada pela equação: $2 \text{Li}^{+} + 2\text{e}^{-} \longrightarrow 2 \text{Li}$
- A diferença de potencial da pilha é de $-3,05 \text{ V}$.
- O iodo, por ter maior potencial de redução que o Li, tende a sofrer redução, formando o pólo positivo da pilha.

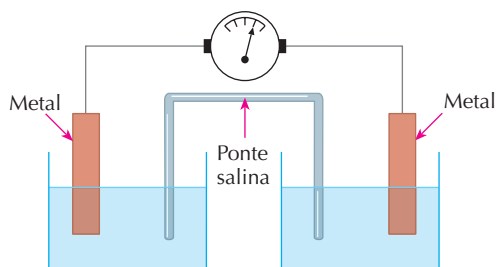
Dados:



Quanto a essas afirmações, deve-se dizer que apenas:

- I, II e III são verdadeiras.
- I, II e IV são verdadeiras.
- I e III são verdadeiras.
- II é verdadeira.
- I e IV são verdadeiras.

- 55 (Ceeteps-SP) Dois metais diferentes são colocados, cada qual numa solução aquosa de um de seus sais, e conectados a um voltímetro, que registra a diferença de potencial no sistema, conforme ilustrado abaixo.



Considere os metais e os respectivos potenciais de redução dados nesta tabela:

Metal	Semi-reação	$E^0_{\text{redução}} (\text{V})$
Prata	$\text{Ag}^{+} + \text{e}^{-} \longrightarrow \text{Ag}$	+0,8
Cobre	$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^{-} \longrightarrow \text{Cu}$	+0,3
Chumbo	$\text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^{-} \longrightarrow \text{Pb}$	-0,1
Zinco	$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^{-} \longrightarrow \text{Zn}$	-0,8

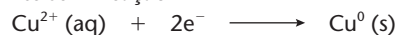
A maior diferença de potencial no sistema está registrada quando os metais utilizados forem quais?

- Prata e cobre.
 - Prata e zinco.
 - Cobre e zinco.
 - Cobre e chumbo.
 - Chumbo e zinco.
- 56 (Uece) A respeito do eletrodo-padrão de hidrogênio, é correto dizer que:

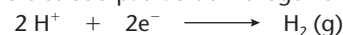
- são as seguintes as condições de padronização estabelecidas por convenção para esse eletrodo:

Temperatura	Concentração H^{+}	Pressão
$0 \text{ }^{\circ}\text{C}$	$0,1 \text{ mol/L}$	1 atm H_2

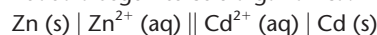
- em uma pilha que tenha um dos pólos constituído por um eletrodo-padrão de hidrogênio e o outro formado por uma lâmina de zinco metálico na qual ocorre a semi-reação: $\text{Zn}^0 (\text{s}) \longrightarrow \text{Zn}^{+2} (\text{aq}) + 2\text{e}^{-}$, o zinco funcionará como pólo negativo.
- o potencial do eletrodo-padrão, E^0 , é o ponto inicial de uma escala de valores absolutos.
- a seguinte semi-reação



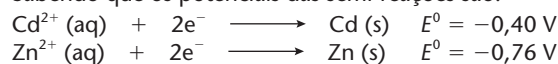
implica que a semi-reação complementar que deve ocorrer no eletrodo-padrão de hidrogênio deva ser:



- 57 (PUC-RJ) É dada a seguinte célula galvânica:



Sabendo que os potenciais das semi-reações são:



escolha a única afirmativa correta em relação à reação espontânea que ocorre na célula.

- O potencial da reação é $-1,16 \text{ V}$.
- O potencial da reação é $-0,36 \text{ V}$.
- O potencial da reação é $+1,16 \text{ V}$.
- A reação é: $\text{Cd}^{2+} (\text{aq}) + \text{Zn} (\text{s}) \longrightarrow \text{Zn}^{2+} (\text{aq}) + \text{Cd} (\text{s})$
- A reação é: $\text{Zn}^{2+} (\text{aq}) + \text{Cd} (\text{s}) \longrightarrow \text{Cd}^{2+} (\text{aq}) + \text{Zn} (\text{s})$

9 PREVISÃO DA ESPONTANEIDADE DAS REAÇÕES DE OXI-REDUÇÃO

Essa previsão segue o mesmo raciocínio feito, no item anterior, para o cálculo da força eletromotriz (fem) das pilhas. Se o ΔE^0 calculado for **positivo**, a reação **será espontânea**, caso contrário, se o ΔE^0 for **negativo**, a reação **não será espontânea**.

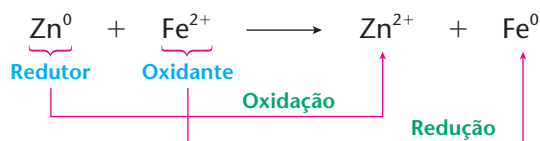
Como vimos na tabela da página 305, os elementos ou substâncias do **início da tabela** (mais acima) são os **redutores mais fortes**, enquanto os do **final da tabela** são os **oxidantes mais fortes**.

Essas idéias podem ainda ser resumidas dizendo-se que:

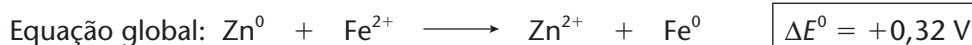
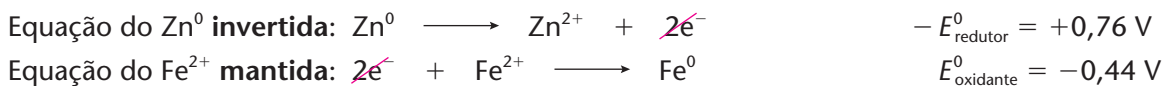
Todo elemento ou substância que está **mais acima** na tabela age como **redutor** dos que estão **mais abaixo** e portanto sofre **oxidação**.

1º exemplo — reações de deslocamento entre metais

É possível a reação $\text{Zn} + \text{FeCl}_2 \longrightarrow \text{ZnCl}_2 + \text{Fe}$, em que o Zn desloca o Fe do FeCl_2 ? Veja que, do ponto de vista da oxi-redução, essa reação corresponde a:

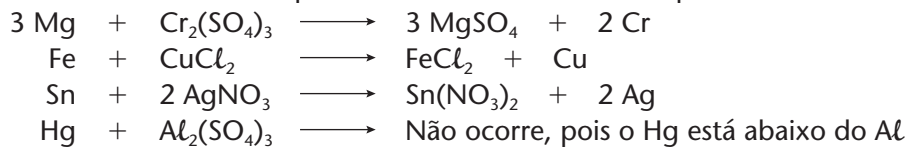


Raciocinando como nos cálculos da fem das pilhas, concluiremos que:



E, uma vez que $\Delta E^0 > 0$, concluímos que a reação é possível (espontânea).

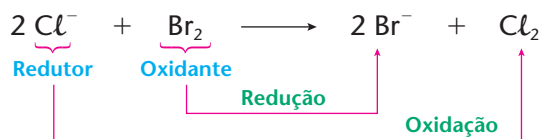
Portanto, de modo geral, podemos dizer que todo metal que está acima na tabela dos potenciais-padrão desloca o cátion de um metal que está mais abaixo. Por exemplo:



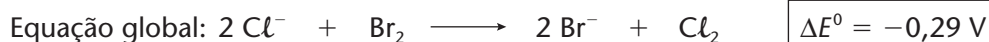
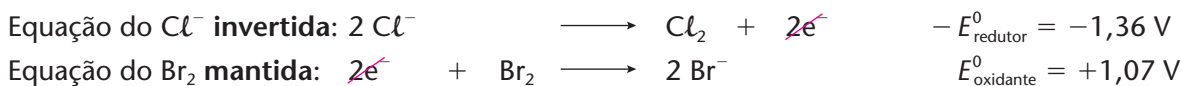
Nesse último exemplo, se calcularmos o valor de ΔE^0 , chegaremos a um **resultado negativo**.

2º exemplo — reações de deslocamento entre não-metaís

É possível a reação $2 \text{NaCl} + \text{Br}_2 \longrightarrow 2 \text{NaBr} + \text{Cl}_2$, em que o Br_2 desloca o Cl_2 do NaCl ? Veja que, do ponto de vista da oxi-redução, essa reação corresponde a:



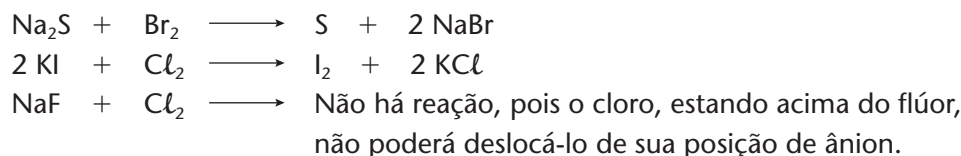
Da tabela dos potenciais-padrão de eletrodo, temos:



Uma vez que $\Delta E^0 < 0$, concluímos que a reação não é possível (não é espontânea). A reação inversa ($\text{Cl}_2 + 2 \text{Br}^- \longrightarrow 2 \text{Cl}^- + \text{Br}_2$), no entanto, será espontânea, pois terá ΔE^0 **positivo** ($\Delta E^0 = +0,29 \text{ V}$).

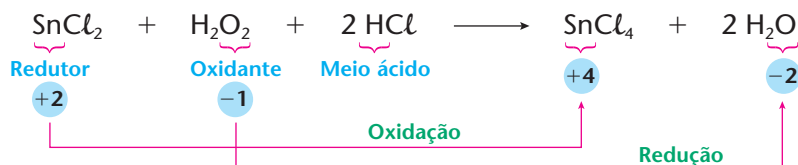


Dissemos, no primeiro exemplo que descrevemos, que um **metal** (que é redutor) pode deslocar (reduzir) o cátion de um metal que está **mais abaixo** na tabela dos potenciais-padrão. Com os não-metais (que são oxidantes) ocorre o contrário — um **não-metal** mais abaixo é que vai deslocar (oxidar) outro não-metal que está localizado **mais acima** na tabela. Por exemplo:

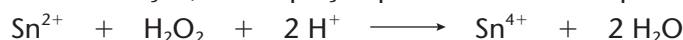


3º exemplo — reações de oxi-redução quaisquer

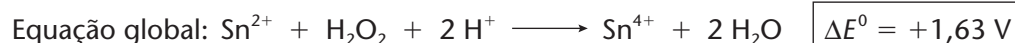
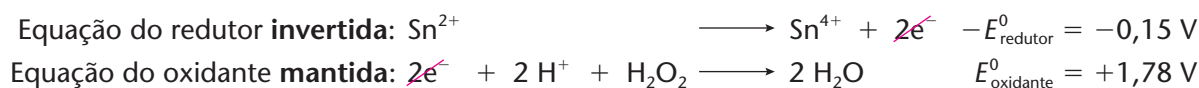
Vamos examinar a espontaneidade da seguinte reação, que ocorre em meio ácido:



Do ponto de vista da oxi-redução, essa equação pode ser abreviada para:

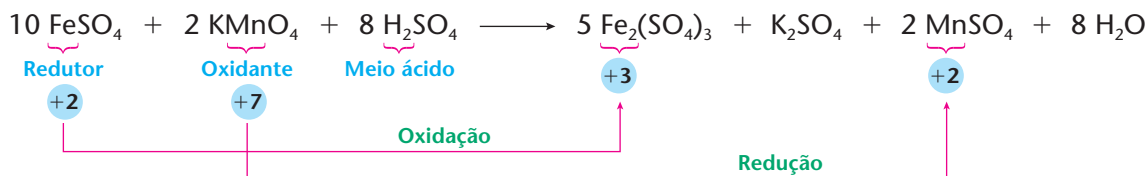


Da tabela dos potenciais-padrão, temos:



O valor positivo de ΔE^0 indica que a reação é espontânea.

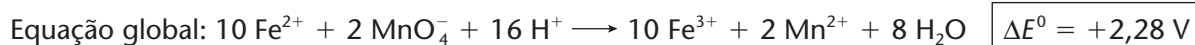
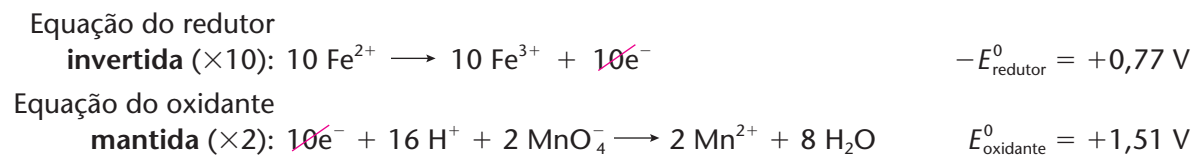
Examinemos agora a equação:



Essa equação pode ser abreviada para:



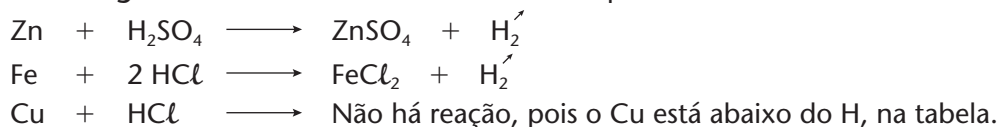
Da tabela dos potenciais-padrão, temos:



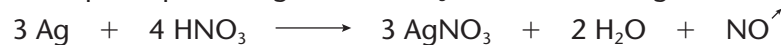
Novamente, o valor positivo de ΔE^0 indica que a reação é viável.

4º exemplo — reações de metais com ácidos

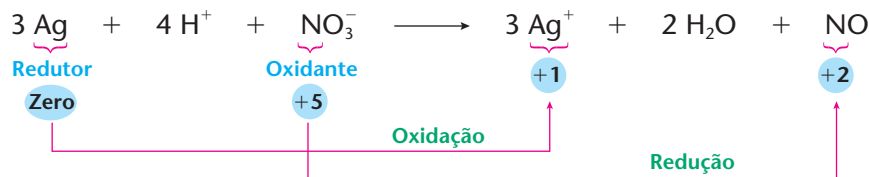
Aproveitando o que foi dito no 1º exemplo, podemos reafirmar que **todo metal acima do hidrogênio na tabela consegue deslocá-lo de um ácido**. Por exemplo:



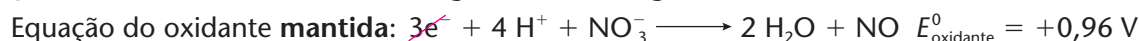
Isso não significa, contudo, que um metal abaixo do hidrogênio não possa reagir com um ácido fortemente oxidante, **segundo uma reação de oxi-redução diferente da reação de deslocamento de hidrogênio**. Por exemplo, a prata reage com HNO₃ concentrado, segundo:



Nessa oxi-redução, notamos que não há liberação do gás H₂, mas sim do gás NO. Essa reação pode ser abreviada para:



Da tabela dos potenciais-padrão, temos:



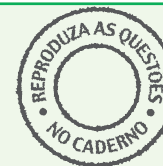
$\Delta E^0 = +0,16 \text{ V}$

O valor positivo de ΔE^0 indica que a reação é espontânea.

REVISÃO

Responda em seu caderno

- Quando uma reação de oxi-redução será espontânea?
- Onde estão localizados, na tabela dos potenciais-padrão de eletrodo, os redutores mais fortes?



EXERCÍCIOS

Registre as respostas em seu caderno

58 (UFRRJ) Baseado nos potenciais abaixo,

Semi-reações	Potenciais de redução (volts)
$\text{Al}^{+++} + 3e^- \rightleftharpoons \text{Al}$	-1,66
$\text{Zn}^{++} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Zn}$	-0,76
$\text{Sn}^{++} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Sn}$	-0,14

é correto dizer que:

- o zinco é o melhor agente oxidante.
 - o alumínio é o melhor agente redutor.
 - o zinco é o pior agente redutor.
 - o estanho é o melhor agente redutor.
 - o estanho é o pior agente oxidante.
- 59 (PUC-RS) Com base nos seguintes potenciais de redução:
- $\text{Mg}^{2+}(\text{aq}) + 2e^- \longrightarrow \text{Mg}(\text{s}) \quad E^0 = -2,37 \text{ V}$
 $\text{Ni}^{2+}(\text{aq}) + 2e^- \longrightarrow \text{Ni}(\text{s}) \quad E^0 = -0,25 \text{ V}$
 $\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + e^- \longrightarrow \text{Fe}^{2+}(\text{aq}) \quad E^0 = 0,77 \text{ V}$
 $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2e^- \longrightarrow \text{Cu}(\text{s}) \quad E^0 = 0,34 \text{ V}$
- A equação que corresponde à única reação espontânea é:
- $\text{Mg}^{2+}(\text{aq}) + \text{Ni}(\text{s}) \longrightarrow \text{Mg}(\text{s}) + \text{Ni}^{2+}(\text{aq})$
 - $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + \text{Mg}(\text{s}) \longrightarrow \text{Cu}(\text{s}) + \text{Mg}^{2+}(\text{aq})$
 - $\text{Ni}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{Fe}^{2+}(\text{aq}) \longrightarrow \text{Ni}(\text{s}) + 2 \text{Fe}^{3+}(\text{aq})$
 - $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{Fe}^{2+}(\text{aq}) \longrightarrow \text{Cu}(\text{s}) + 2 \text{Fe}^{3+}(\text{aq})$
 - $\text{Ni}^{2+}(\text{aq}) + \text{Cu}(\text{s}) \longrightarrow \text{Ni}(\text{s}) + \text{Cu}^{2+}(\text{aq})$

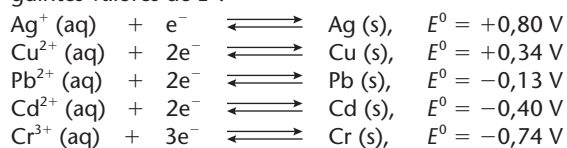
60 (Vunesp) Colocaram-se placas de zinco metálico em dois béqueres, I e II, contendo soluções aquosas de CuSO₄ e de Na₂SO₄ respectivamente (potenciais-padrão de redução: Cu = +0,34 V; Na = +2,71 V). Nesse caso, pode-se observar:

- diminuição das placas de zinco em I e em II.
- deposição de metal em I e em II.
- diminuição da placa em I e deposição de metal em II.
- apenas deposição de metal em I.
- apenas deposição de metal em II.

61 (UFMG) Um fio de ferro e um fio de prata foram imersos em um mesmo recipiente contendo uma solução de sulfato de cobre (II), de cor azul. Após algum tempo, observou-se que o fio de ferro ficou coberto por uma camada de cobre metálico, o de prata permaneceu inalterado e a solução adquiriu uma coloração amarelada.

- Com relação a essas observações, é **correto** afirmar que:
- a oxidação do ferro metálico é mais fácil que a do cobre metálico.
 - a solução ficou amarelada devido à presença dos íons Cu²⁺.
 - a substituição do sulfato de cobre (II) pelo cloreto de cobre (II) não levaria às mesmas observações.
 - o cobre metálico se depositou sobre o ferro por este ser menos reativo que a prata.

- 62 (UFU-MG) A tendência de um elemento sofrer oxidação ou redução pode ser avaliada pelo seu potencial-padrão de redução, E^0 . Esse parâmetro pode explicar como os elementos aparecem na natureza. Por exemplo, a grande maioria dos elementos metálicos é encontrada na forma oxidada (como Mn^{+}) em minérios de óxidos, sulfetos, carbonatos, sulfatos, silicatos, etc., enquanto alguns poucos elementos metálicos se encontram também na forma nativa (como metal não oxidado). Considere os seguintes valores de E^0 :

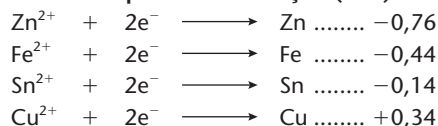


Quais são os metais que apresentam maior tendência de ser encontrados na natureza somente na forma oxidada?

- a) Ag, Cu e Pb
b) Ag e Cu
c) Cu e Pb
d) Pb, Cd e Cr
- 63 (Fuvest-SP) Quer-se guardar, a 25 °C, uma solução aquosa 1 mol/L de $SnCl_2$. Dispõe-se de recipientes de:

- I. ferro;
II. ferro galvanizado (ferro revestido de Zn);
III. lata comum (ferro revestido de Sn);
IV. cobre.

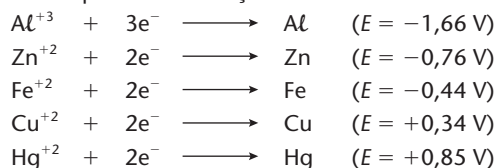
Potenciais-padrão de redução (volt)



Examinando-se a tabela dos potenciais-padrão de redução apresentada, em qual(is) recipiente(s) essa solução de $SnCl_2$ pode ser guardada sem reagir com o material do recipiente?

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

- 64 (PUC-MG) Considere os metais com seus respectivos potenciais-padrão de redução:



Analise as seguintes afirmativas:

- I. O melhor agente redutor é o Hg.
II. O Al cede elétrons mais facilmente que o Zn.
III. A reação $Cu^{+2} + Hg \longrightarrow Cu^0 + Hg^{+2}$ não é espontânea.
IV. O íon Al^{+3} recebe elétrons mais facilmente do que o íon Cu^{+2} .
V. Pode-se estocar, por longo prazo, uma solução de sulfato ferroso num recipiente à base de cobre.

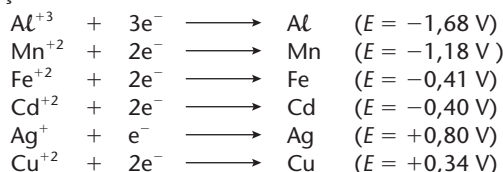
A opção que contém somente afirmativas corretas é:

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

EXERCÍCIOS COMPLEMENTARES

Registre as respostas em seu caderno

- 65 (PUC-MG) Sejam os seguintes potenciais-padrão de redução:



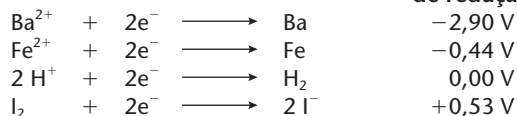
Consultando os dados acima, verifique quais reações abaixo são espontâneas. A seguir, escolha a opção correta.

- I. $Mn^{+2} + Cd \longrightarrow Mn + Cd^{+2}$
II. $Cu^{+2} + Fe \longrightarrow Cu + Fe^{+2}$
III. $2 Ag^+ + Mn \longrightarrow Mn^{+2} + 2 Ag$
IV. $Al^{+3} + 3 Ag \longrightarrow 3 Ag^+ + Al$
V. $2 Ag^+ + Cu \longrightarrow 2 Ag + Cu^{+2}$

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

- 66 (Mackenzie-SP) Comparando-se os potenciais-padrão de redução (E^0 , em volts) a 25 °C, 1 atm, e a molaridade dos íons igual a 1 M das semi-reações, tem-se o quê?

Potenciais-padrão de redução



- a) a espécie mais redutora é o hidrogênio.
b) a oxidação do íon iodeto a iodo pode ocorrer somente em presença de uma espécie de maior potencial de redução que ele.
c) o iodo (I_2) tem maior tendência em se oxidar.
d) o hidrogênio (H_2) tem maior tendência em se reduzir.
e) o bário (Ba) tem maior tendência em se reduzir.

- 67 (UFSC) Dados os potenciais de redução E^0 (em volts, em solução aquosa 1 M, a 25 °C e 1 atm) das semi-reações:

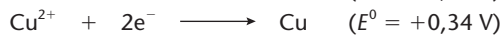
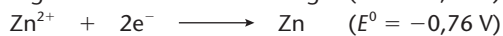
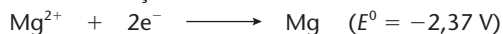
Semi-reação	E^0_{red}
$2e^- + Ca^{2+} \rightleftharpoons Ca^0$	-2,87 V
$2e^- + Ni^{2+} \rightleftharpoons Ni^0$	-0,23 V
$2e^- + Zn^{2+} \rightleftharpoons Zn^0$	-0,76 V

identifique a(s) proposição(ões) **correta(s)**.

- 01) O Ca^{2+} recebe mais facilmente elétrons.
02) O Ni^0 perde mais facilmente elétrons.
04) O Zn^{2+} perde mais facilmente elétrons.
08) O Ni^{2+} recebe mais facilmente elétrons.
16) O Ca^0 perde mais facilmente elétrons.
32) O Zn^{2+} é o melhor agente redutor.
64) O Ni^{2+} é o melhor agente oxidante.



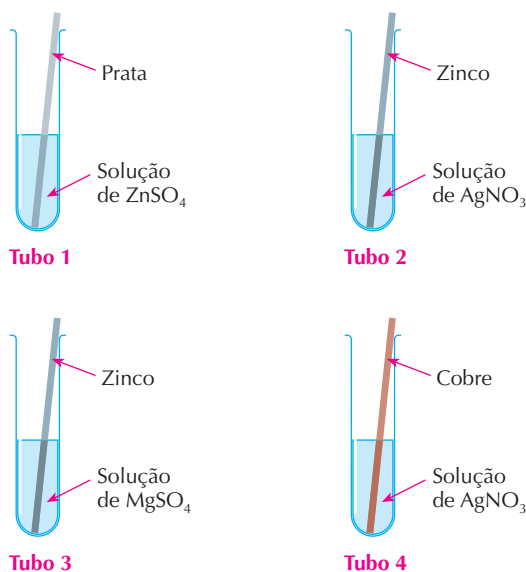
68 Considere os metais com seus respectivos potenciais-padrão de redução:



A alternativa que expressa corretamente a transferência de elétrons dos metais acima é:

- O melhor agente redutor é o Ag.
- O Pb cede elétrons mais facilmente que o Zn.
- A reação $\text{Mg}^{2+} + \text{Zn} \longrightarrow \text{Mg} + \text{Zn}^{2+}$ não é espontânea.
- O íon Mg^{2+} recebe elétrons mais facilmente do que o íon Cu^{2+} .
- Pode-se estocar, por longo prazo, uma solução de sulfato de cobre II num recipiente à base de zinco.

69 (Fatec-SP) A ilustração refere-se a um experimento em que lâminas metálicas são imersas em soluções de solutos iônicos.



Reprodução proibida. Art. 184 do Código Penal e Lei 9.610 de 19 de fevereiro de 1998.

Analisando-se os valores dos E° de redução:



pode-se concluir que não serão observados sinais de transformação química em qual(is) tubo(s)?

- No tubo 1.
- Nos tubos 2 e 3.
- No tubo 2.
- Nos tubos 1 e 3.
- No tubo 4.

70 (Vunesp) Uma solução aquosa de ácido clorídrico (HCl) dissolve ferro e zinco, mas, para dissolver cobre ou prata, é necessário usar ácido nítrico (HNO₃). Isso ocorre porque:

- cobre e prata são metais mais duros que ferro e zinco.
- HCl é um ácido fixo e HNO₃ é um ácido volátil.
- HNO₃ é um ácido mais oxidante que HCl.
- cobre e prata são metais que se oxidam mais facilmente do que ferro e zinco.
- ferro e zinco são metais mais nobres do que cobre e prata.

71 (UFPI) O metal cádmio (Cd), poluente ambiental por ser tóxico, é encontrado em águas residuárias na forma de sulfato de cádmio — CdSO₄ (aq). Sua remoção é feita através do processo de cementação, que consiste em reagir com metais mais ativos. Para a cementação do Cd, analise a tabela de potenciais de redução na condição-padrão e escolha a alternativa correta.

Semi-reação	Potencial (V)
$\text{Fe}^{+2} + 2\text{e}^{-} \longrightarrow \text{Fe}$	-0,44
$\text{Cd}^{+2} + 2\text{e}^{-} \longrightarrow \text{Cd}$	-0,40
$\text{Ni}^{+2} + 2\text{e}^{-} \longrightarrow \text{Ni}$	-0,24

- O Ni remove o Cd da solução de CdSO₄.
- O Fe remove o Cd da solução de CdSO₄.
- O processo de cementação é não espontâneo.
- A ordem crescente de força redutora é Fe, Cd e Ni.
- A pilha Fe-Cd tem maior potencial do que a pilha Cd-Ni.

10 AS PILHAS EM NOSSO COTIDIANO

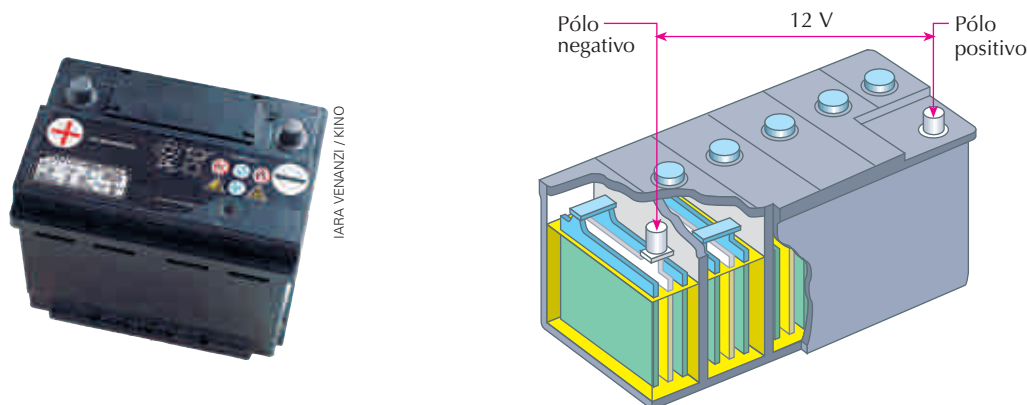
10.1. Introdução

Em todo este capítulo falamos muito da pilha de Daniell e citamos outras pilhas, formadas por dois metais mergulhados nas soluções de seus respectivos sais. Entretanto, a princípio, qualquer reação de oxi-redução serve para construir uma pilha eletroquímica. Até o final do século XIX, tinham sido inventados cerca de cem tipos de pilhas diferentes. A tendência foi a de se construírem pilhas de utilização cada vez mais prática, sem a presença de soluções líquidas que poderiam vazar, sem pontes salinas ou membranas porosas, que complicavam a construção da pilha. Apesar de a energia gerada pelas pilhas e acumuladores ser centenas de vezes mais cara do que a energia gerada, por exemplo, pelas usinas hidroelétricas, a grande vantagem reside no fato de as pilhas e acumuladores serem **portáteis**, podendo então ser usadas em aparelhos sem fio, como calculadoras e computadores portáteis, câmeras de vídeo, brinquedos, aparelhos de barbear, telefones sem fio, etc.

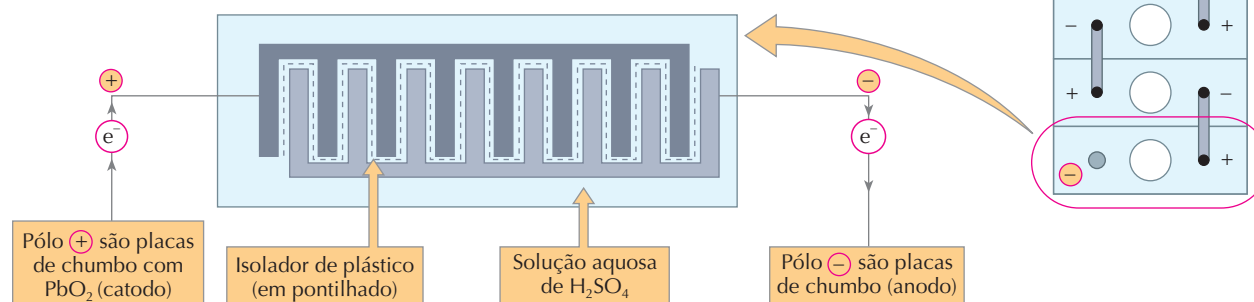
Na prática, as pilhas mais comuns são as que descrevemos a seguir.

10.2. Acumulador ou bateria de automóvel ou bateria de chumbo

O acumulador foi inventado pelo francês Gaston Planté em 1860. É uma associação (daí o nome **bateria**) de pilhas (ou elementos) ligadas em série.



A bateria de 12 volts usada nos automóveis, por exemplo, é formada por seis compartimentos (que podem ser reconhecidos pelas seis tampinhas por onde se repõe água). Cada compartimento é uma pilha (ou elemento) e produz uma fem de 2 volts (a ligação dos seis elementos em série produz, portanto, $6 \cdot 2$ volts = 12 volts). Cada pilha ou elemento obedece ao seguinte esquema:

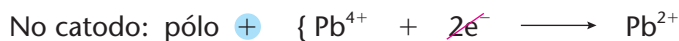
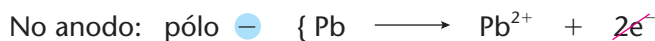


Associações com maior número de elementos dão voltagens maiores e são usadas em tratores, aviões e em instalações fixas, como centrais telefônicas, aparelhos de PABX, etc.

Durante o uso (descarga) da bateria, como acontece quando damos partida no motor do automóvel, ocorrem as seguintes reações:



Ou, resumidamente:



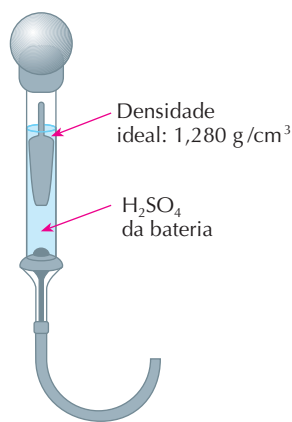
Observe, na primeira reação global, que o H_2SO_4 vai sendo consumido, o que causa a diminuição da densidade da solução; é por isso que se pode testar a carga da bateria com um densímetro, semelhante ao representado na página seguinte.



Por outro lado, para carregar a bateria, deve-se ligá-la a um gerador de corrente contínua que movimenta a corrente elétrica em sentido contrário ao do seu funcionamento normal; com isso, todas as reações acima serão invertidas. Aliás, num automóvel, o dínamo (ou o alternador) se incumbem de carregar continuamente a bateria; se assim não fosse, a vida da bateria seria muito curta.

Entre as vantagens das baterias, citamos: a) produzem corrente elétrica elevada em tempo curto, como é necessário para dar partida no motor do carro; b) são recarregáveis. Entre as desvantagens: a) têm peso elevado, em comparação com a energia total que produzem; b) contêm uma solução de ácido sulfúrico, que produz vapores tóxicos e corrosivos e oferece o risco de um eventual vazamento.

Para evitar a saída de vapores tóxicos, são construídas, atualmente, baterias blindadas (fechadas), que não necessitam da reposição periódica de água; e, para evitar o vazamento de líquidos nas pilhas comuns (empregadas em aparelhos portáteis), utiliza-se uma **pasta eletrolítica**, no lugar das **soluções eletrolíticas** usadas nas pilhas primitivas — daí a denominação **pilhas secas**. É o que vamos estudar a seguir.



EDUARDO SANTALIESTRA / CID

À esquerda, representação esquemática do densímetro utilizado para testar a carga da bateria. À direita, vemos o densímetro sendo utilizado.

Garfield



Jim Davis

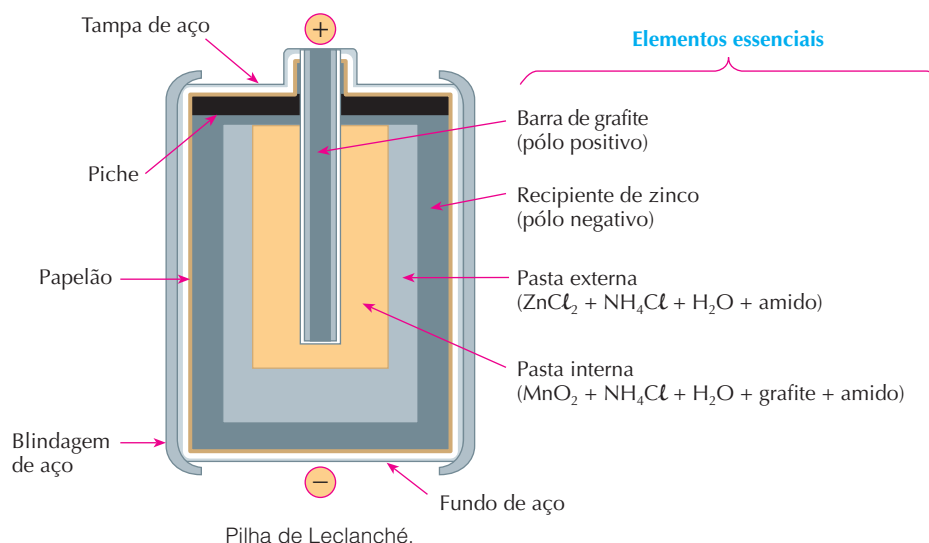


PAWS, INC. ALL RIGHTS RESERVED / DIST. BY ATLANTIC SYNDICATION

10.3. Pilha de Leclanché

A pilha seca comum, que usamos atualmente, foi inventada por George Leclanché em 1865. Pilhas desse tipo dão voltagem de 1,5 V, são relativamente baratas e, por isso, são muito usadas em lanternas, aparelhos de som portáteis, brinquedos, etc.

Um corte esquemático dessas pilhas mostra:



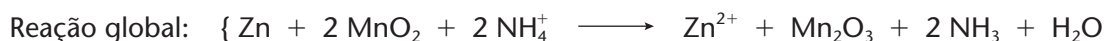
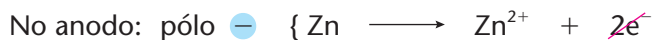


O pólo negativo é o **zinco**, que constitui o próprio corpo interno da pilha. O pólo positivo é o **MnO₂**, em pó, que está presente na pasta interna da pilha. Essa pasta tem caráter ácido, devido à presença do **NH₄Cl**. Note que a barra de grafite funciona como pólo positivo apenas na condução de corrente elétrica.

As reações são complicadas e não totalmente esclarecidas. Em linhas gerais, ocorre o seguinte:



Principais elementos de uma pilha: ①, cilindro de carvão; ②, invólucro de zinco; ③, pilha vista em corte; ④, a pilha inteira.

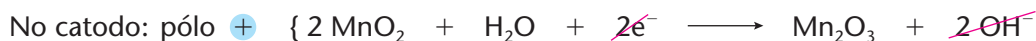


Na verdade, essas pilhas não funcionam totalmente a seco; no seu interior as pastas são úmidas, o que dificulta a migração dos íons. Por isso, só obteremos delas um rendimento máximo intercalando períodos de uso e de repouso. Além disso, considerando que suas reações são muito complexas e que a migração dos íons através da pasta é muito lenta, concluímos facilmente que essas pilhas não podem ser recarregadas como a bateria de um automóvel.

10.4. Pilhas alcalinas

As pilhas alcalinas baseiam-se no mesmo esquema e, praticamente, nas mesmas reações das pilhas secas comuns, apenas sendo trocado o eletrólito **NH₄Cl** (que é ácido) pelo **KOH** (que é alcalino) — daí o nome de **pilhas alcalinas**.

Em linhas gerais, suas reações são:



As pilhas alcalinas dão voltagem de 1,5 V, e também não são recarregáveis. Comparando-as com as pilhas secas comuns, as pilhas alcalinas duram mais, mantêm a voltagem constante por mais tempo e produzem cerca de 50% a mais de energia, porque o **KOH** é melhor condutor eletrolítico e por isso a resistência interna dessa pilha é menor.

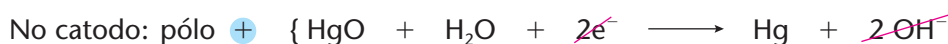
As pilhas alcalinas são também muito usadas em lanternas, rádios portáteis, máquinas fotográficas, etc.

Atualmente as pilhas dispõem de um **medidor de carga**, que funciona do seguinte modo: pressiona-se com os dedos dois pontos indicados no corpo da pilha; com isso, uma tira metálica, que está sob o rótulo da pilha, encosta nos pólos da pilha; a corrente elétrica gerada aquece a tira metálica; com o calor, um corante situado no rótulo muda de cor, mostrando, desse modo, a situação da carga da pilha.



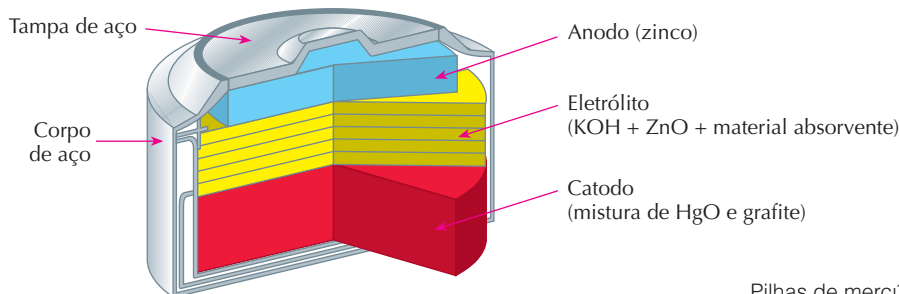
10.5. Pilha de mercúrio

A pilha de mercúrio baseia-se nas seguintes reações, em meio alcalino (**KOH**):





As pilhas de mercúrio não são recarregáveis; têm vida longa, boa capacidade de armazenar energia e apresentam voltagem de 1,35 V, que se mantém constante por longo tempo. São, em geral, construídas em tamanho diminuto — formato “botão” (foto abaixo) — e, por isso, são empregadas em aparelhos pequenos, como calculadoras portáteis, aparelhos de surdez, relógios de pulso, etc.

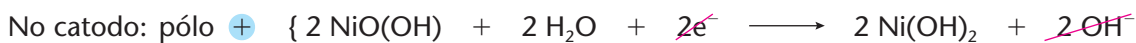


Pilhas de mercúrio.

Outra pilha semelhante é a de Zn-Ag, que emprega Ag_2O em lugar de HgO .

10.6. Pilha de níquel-cádmio

A pilha de níquel-cádmio é baseada nas seguintes reações em meio alcalino (KOH):



Essas pilhas dão voltagem de 1,4 V, que se mantém constante até a descarga e, quando fora de uso, demoram mais tempo para se descarregarem. A grande vantagem é que elas podem ser **recarregadas** até 4.000 vezes, sendo, por isso, empregadas em aparelhos elétricos sem fio, como câmeras de vídeo, barbeadores elétricos, telefones sem fio, ferramentas portáteis e em alguns modelos de telefones celulares. A desvantagem é que são muito mais caras do que as baterias de chumbo.



Pilhas de níquel-cádmio ligadas a um telefone.

Reprodução proibida. Art. 184 do Código Penal e Lei 9.610 de 19 de fevereiro de 1998.

A Legião

BILL RECHIN & DON WILDER



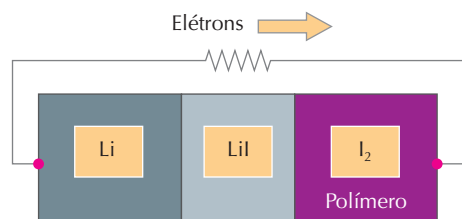
10.7. Pilha de lítio ou pilha de lítio-iodo

A pilha de lítio-iodo revolucionou a história do marca-passo cardíaco. No coração existe o chamado nódulo sinusal, que controla as batidas cardíacas por meio de impulsos elétricos. Em nosso dia-a-dia — fazendo esforços, sofrendo sustos, dormindo, etc. —, as batidas cardíacas variam, mas um coração sadio consegue regularizá-las. No entanto, com a idade, ou por motivo de doenças, infecções, etc., o coração pode se tornar lento, provocando cansaço, tonturas, palpitações, etc. Torna-se necessária, então, uma cirurgia para o implante de um marca-passo no peito do paciente. Esse aparelho é uma cápsula, em geral de titânio, de pequenas dimensões (por exemplo, $58 \times 48 \times 8$ mm), bastante leve (50 g) e que contém um sistema eletrônico gerador de impulsos elétricos de frequência fixa ou programável.



Através de um fio, que é colocado em uma grande veia e chega até o coração, o marca-passo transmite seus impulsos elétricos, que voltam a regularizar as batidas cardíacas. O primeiro marca-passo da história da medicina foi implantado em 1958. No início, o grande problema residia nas pilhas que alimentam o aparelho — se elas falham, a vida do paciente corre perigo.

Em 1967, a Catalyst Research Corporation, nos Estados Unidos, iniciou as pesquisas, que culminaram com a fabricação das pilhas de lítio-iodo. Essa pilha funciona com base na reação $2\text{Li} + \text{I}_2 \longrightarrow 2\text{LiI}$ e obedece ao esquema abaixo. O iodo é aglomerado a um polímero na proporção de 6 : 1, fica envolto pelo lítio, e o conjunto é blindado com um revestimento de níquel ou aço inoxidável. A pilha de lítio fornece uma voltagem de 2,8 V e não pesa mais que 20 g. Suas vantagens são a não-emissão de gases (o que permite fechá-la hermeticamente) e, o que é mais importante, uma duração de 5 a 8 anos, evitando assim que o paciente seja obrigado a freqüentes cirurgias para trocar o marca-passo.



LAYNE KENNEDY / CORBIS/STOCK PHOTOS

Marca-passo Medtronic.



LUIZ ANTONIO / CID

Pilha de lítio utilizada em marca-passos.

O PERIGOSO DESCARTE DAS PILHAS E BATERIAS

Nos últimos anos, o grande aumento do uso de telefones celulares, computadores, filmadoras, aparelhos de som e outros aparelhos eletrônicos portáteis provocou um crescimento extraordinário no uso de pilhas e baterias. Muitas dessas pilhas e baterias contêm metais pesados, como mercúrio, níquel, cádmio, etc. e seus compostos. Essas substâncias são altamente tóxicas e de efeito cumulativo no organismo. Dependendo da concentração, podem causar, a longo prazo, doenças no sistema nervoso, nos rins, nos ossos e até câncer. O perigo surge quando essas pilhas e baterias são descartadas de maneira inadequada e vão parar nos lixões comuns. Com o tempo, as pilhas e baterias descartadas deixam vaziar líquidos, que contaminam o solo, as águas subterrâneas, podendo chegar a rios e lagos. Algumas soluções para evitar o descarte inadequado de pilhas e baterias são reciclar esses metais e criar lixões próprios para resíduos químicos perigosos. É necessário também orientar o consumidor para devolver a pilha ou bateria usada sempre que comprar uma nova. O Conselho Nacional do Meio Ambiente (Conama), desde 2000, vem estabelecendo resoluções para solucionar esses problemas. Infelizmente, a implantação de medidas ainda está muito lenta.



HÉLVIO ROMERO / AE

Posto de coleta de pilhas e baterias.

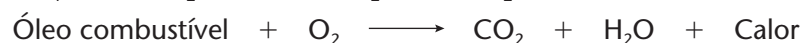
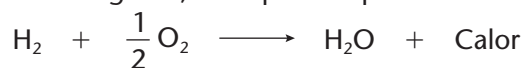
FRANK & ERNEST® by Bob Thaves



2004 UNITED MEDIA INTERCONTINENTAL PRESS

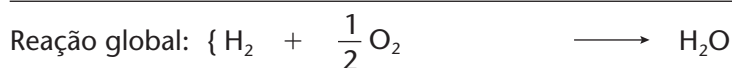
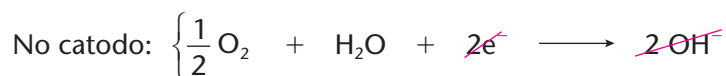
10.8. Pilha ou célula de combustível

Ao contrário das pilhas descritas anteriormente, que são dispositivos que armazenam energia elétrica, as **pilhas de combustão** são dispositivos de conversão contínua de energia química em energia elétrica. A idéia, em linhas gerais, é simples. A queima dos combustíveis produz energia; por exemplo:

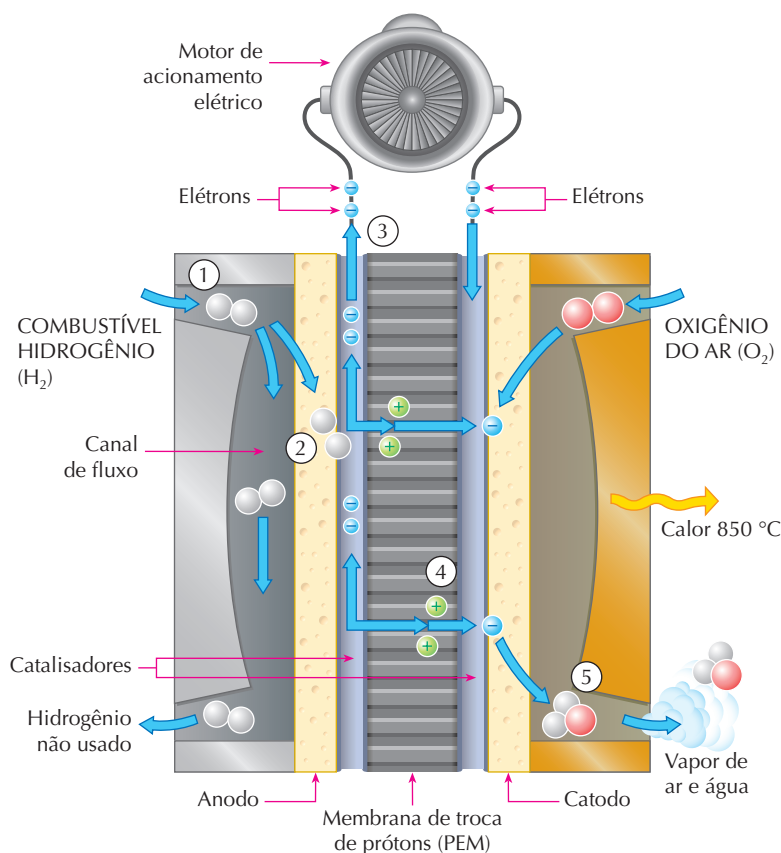


Esse calor (energia) pode ser usado numa usina termoelétrica para produzir eletricidade, quando se obtém um rendimento da ordem de 40%. Considerando que as combustões são reações de oxidação-redução, a idéia das pilhas de combustão é obter a energia liberada pela combustão já diretamente na forma de energia elétrica, o que eleva o rendimento para cerca de 55%.

Pilhas desse tipo foram usadas nas espaçonaves Gemini, Apollo e, agora, nos ônibus espaciais. Elas funcionam pela **reação de combustão** entre o hidrogênio e o oxigênio, produzindo água. As reações são:



A seguir, apresentamos um esquema desse tipo de pilha.



Uma célula de combustível é uma membrana de troca de prótons (MTP) formada por dois eletrodos delgados e porosos, um anodo e um catodo, separados por uma membrana de polímero eletrolítico que permite a passagem apenas de prótons. Catalisadores revestem um lado de cada eletrodo. Depois que o hidrogênio entra (1), o anodo catalisador o divide em elétrons e prótons (2). Os elétrons se deslocam, afastando-se para energizar um motor (3), enquanto os prótons migram através da membrana (4) para o catodo. Seu catalisador combina os prótons com os elétrons que retornam e com o oxigênio do ar, formando água (5).

Fonte: *Scientific American do Brasil*, novembro de 2002.

A grande vantagem da célula de combustível é seu **funcionamento contínuo** e a produção **apenas de água**, que não polui o meio ambiente (nas espaçonaves, essa água é usada pela tripulação). Outra vantagem é ser mais leve do que, por exemplo, as baterias de chumbo. Sua principal desvantagem ainda é seu alto custo.

REVISÃO

Responda em seu caderno

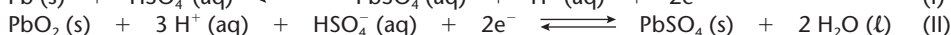
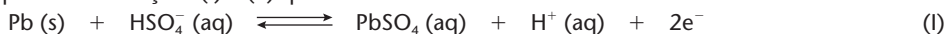
- a) Que transformações de energia geralmente estão envolvidas nas pilhas e nas baterias?
- b) De que forma a bateria comum de automóvel consegue uma voltagem mais elevada?
- c) Indique o perigo do descarte inadequado de pilhas e baterias.
- d) Indique a principal diferença e a principal semelhança entre as pilhas comuns e as células de combustível.

**EXERCÍCIOS**

Registre as respostas em seu caderno

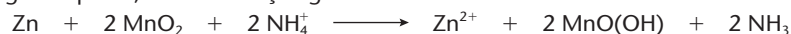
- 72 (UFRN) As baterias secundárias de ácido-chumbo, utilizadas nos automóveis, caracterizam-se por serem recarregáveis. Essas baterias consistem, fundamentalmente, de um anodo e de um catodo imersos em uma solução aquosa de ácido sulfúrico (H_2SO_4) de fração em massa (título) igual a 38%.

Sabendo-se que as semi-reações (I) e (II) que ocorrem nos eletrodos da bateria ácido-chumbo são:



- a) identificar a semi-reação que ocorre, respectivamente, no anodo e no catodo da bateria;
- b) indicar, para cada semi-reação, a direção de descarga dos eletrodos;
- c) escrever e balancear a reação global do processo de oxi-redução;
- d) justificar por que o conhecimento da densidade da solução de ácido sulfúrico permite avaliar a carga da bateria.

- 73 (UFSM-RS) Na descarga das pilhas, ocorre a reação global:

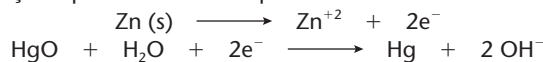


Escolha a alternativa correta em relação às espécies que constituem os pólos dessa pilha.

	Cátodo	Ânodo
a)	Zn	MnO_2
b)	NH_3	MnO(OH)
c)	Zn^{2+}	MnO(OH)
d)	MnO_2	Zn
e)	MnO_2	NH_4^+

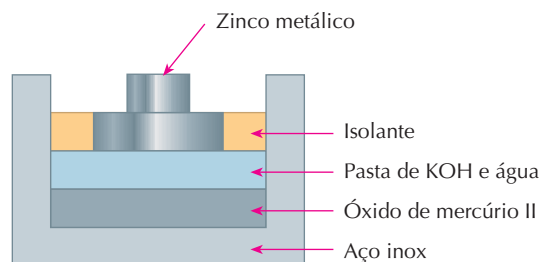
- 74 (UnB-DF) A figura ao lado representa uma pilha usada em relógios e cronômetros.

As reações que ocorrem nessa pilha são:

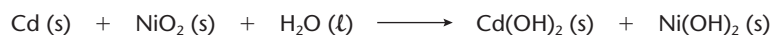


Julgue os itens a seguir.

- (0) Os elétrons partem do eletrodo de zinco, também chamado de ânodo.
- (1) Com o funcionamento da pilha, a quantidade de HgO aumenta.
- (2) O eletrodo de zinco sofre oxidação.
- (3) O mercúrio (Hg) nessa pilha é o redutor.



- 75 (UFPE) As pilhas de níquel-cádmio, que viabilizaram o uso de telefones celulares e computadores portáteis, são baseadas na seguinte reação:



Considerando esse processo, quantos mols de elétrons são produzidos por mol de cádmio consumido?

- a) 0,5 b) 1 c) 2 d) 3 e) 4
- 76 (UFPI) Os fabricantes e importadores estão obrigados, por lei, a recolher as baterias usadas em telefones celulares por conterem metais pesados como o mercúrio, o chumbo e o cádmio. Identifique a afirmativa correta.
- a) Esses três metais são classificados como elementos de transição.
- b) Esses metais são sólidos à temperatura ambiente.
- c) Os elementos de massa molar elevada são denominados de metais pesados.
- d) A pilha que não contém metais pesados pode ser descartada no lixo doméstico.
- e) A contaminação da água por metais pesados ocorre devido a sua grande solubilidade nesse solvente.



- 77 (UFC-CE) As células de combustível, capazes de converter energia das reações de oxidação-redução de reagentes químicos gasosos diretamente em eletricidade, são consideradas tecnologias prontas para substituir combustíveis derivados do petróleo. A célula de combustível hidrogênio-oxigênio baseia-se na conhecida reação de formação de água, em que os gases são oxidados e reduzidos, em compartimentos de eletrodos separados por solução eletrolítica:



Escolha a alternativa correta.

- a) Hidrogênio é reduzido no anodo, segundo a semi-reação: $\text{H}_2 (\text{g}) + 4 \text{OH}^- (\text{aq}) \longrightarrow 4 \text{H}_2\text{O} (\text{l}) + 4 \text{e}^-$
 b) Oxigênio é reduzido no catodo, segundo a semi-reação: $\text{O}_2 (\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O} (\text{l}) + 4 \text{e}^- \longrightarrow 4 \text{OH}^- (\text{aq})$
 c) Hidrogênio é oxidado no anodo, segundo a semi-reação: $2 \text{H}^+ (\text{aq}) + 4 \text{OH}^- (\text{aq}) \longrightarrow 4 \text{H}_2\text{O} (\text{l}) + 4 \text{e}^-$
 d) Oxigênio é oxidado no anodo, segundo a semi-reação: $\text{O}_2 (\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O} (\text{l}) + 4 \text{e}^- \longrightarrow 4 \text{OH}^- (\text{aq})$
 e) Oxigênio é reduzido no catodo, segundo a semi-reação: $2 \text{O}^- (\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O} (\text{l}) + 4 \text{e}^- \longrightarrow 4 \text{OH}^- (\text{aq})$

EXERCÍCIOS COMPLEMENTARES

Registre as respostas em seu caderno

- 78 (PUC-MG) Durante a descarga de uma bateria de chumbo, usada em automóveis, ocorre a seguinte reação global:



Analise as seguintes afirmativas:

- I. O chumbo metálico funciona como agente redutor.
 II. O óxido de chumbo (IV) funciona como catodo da bateria e o chumbo, como anodo.
 III. Os íons H^+ são reduzidos.
 IV. Um dos produtos da reação é o sulfato de chumbo IV.
 V. O estado de oxidação do enxofre no íon HSO_4^- é +6.

A opção que contém somente afirmativas incorretas é:

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

- 79 (UnB-DF) As pilhas vendidas no comércio para uso em lanternas, rádios e outros aparelhos elétricos constituem-se fundamentalmente de uma cápsula de zinco, uma solução aquosa de eletrólitos ($\text{ZnCl}_2 + \text{NH}_4\text{Cl}$), dióxido de manganês e um bastão de grafita. A figura ao lado representa um corte longitudinal de uma pilha de manganês.

Durante o funcionamento dessa pilha, ocorrem as seguintes reações:



no cátodo:

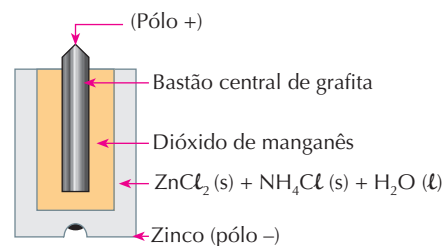


Julgue os itens que se seguem.

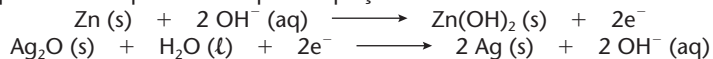
- (0) Mn^{4+} é o agente redutor.
 (1) Durante o funcionamento dessa pilha, o fluxo de elétrons ocorre no sentido grafita \longrightarrow zinco.
 (2) A reação total da pilha é:

$$\text{Zn} (\text{s}) + \text{Mn}_2\text{O}_3 (\text{s}) + 2 \text{NH}_3 (\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} (\text{l}) \longrightarrow \text{Zn}^{2+} (\text{aq}) + 2 \text{MnO}_2 (\text{s}) + 2 \text{NH}_4^+ + 4 \text{e}^-$$

 (3) A quantidade de Zn^{2+} diminui durante o funcionamento da pilha.
 (4) A pilha cessará seu funcionamento quando o MnO_2 for totalmente consumido.



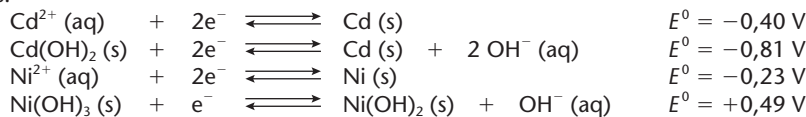
- 80 (UFU-MG) Baterias de óxido de prata-zinco tornaram-se, recentemente, de grande aplicabilidade. São utilizadas em quase tudo: relógios de pulso, calculadoras, aparelhos de escuta e muitos outros aparelhos eletrônicos. As semi-reações, durante o processo de descarga, podem ser representadas pelas equações:



Responda:

- a) Qual equação representa a semi-reação que ocorre no cátodo?
 b) Qual a equação representativa da reação global na pilha?
 c) Qual a direção do fluxo de elétrons?

- 81 (PUC-SP) Dados:



As baterias de níquel-cádmio ("ni-cd") são leves e recarregáveis, sendo utilizadas em muitos aparelhos portáteis como telefones e câmaras de vídeo. Essas baterias têm como característica o fato de os produtos formados durante a descarga serem insolúveis e ficarem aderidos nos eletrodos, permitindo a recarga quando ligada a uma fonte externa de energia elétrica.

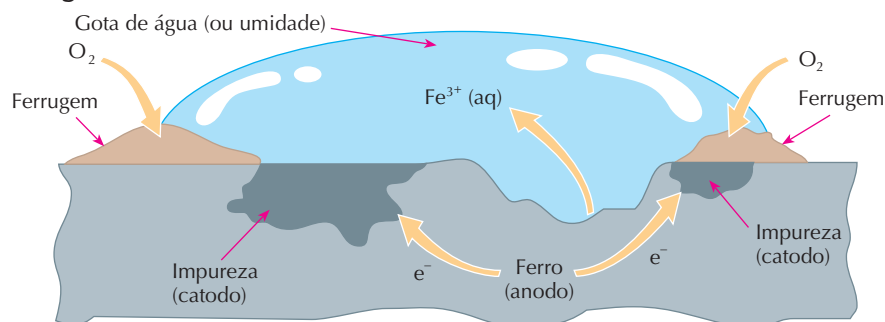
Com base no texto e nas semi-reações de redução fornecidas, qual a equação que melhor representa o processo de **descarga** de uma bateria de níquel-cádmio?

- a) $\text{Cd} (\text{s}) + 2 \text{Ni}(\text{OH})_3 (\text{s}) \longrightarrow \text{Cd}(\text{OH})_2 (\text{s}) + 2 \text{Ni} (\text{OH})_2 (\text{s})$
 b) $\text{Cd} (\text{s}) + \text{Ni} (\text{s}) \longrightarrow \text{Cd}^{2+} (\text{aq}) + \text{Ni}^{2+} (\text{aq})$
 c) $\text{Cd}(\text{OH})_2 (\text{s}) + 2 \text{Ni}(\text{OH})_2 (\text{s}) \longrightarrow \text{Cd} (\text{s}) + 2 \text{Ni} (\text{OH})_3 (\text{s})$
 d) $\text{Cd}^{2+} (\text{aq}) + \text{Ni}^{2+} (\text{aq}) \longrightarrow \text{Cd} (\text{s}) + \text{Ni} (\text{s})$
 e) $\text{Cd} (\text{s}) + \text{Ni} (\text{s}) + 2 \text{OH}^- (\text{aq}) \longrightarrow \text{Cd}(\text{OH})_2 (\text{s}) + \text{Ni}^{2+} (\text{aq})$

11 CORROSÃO

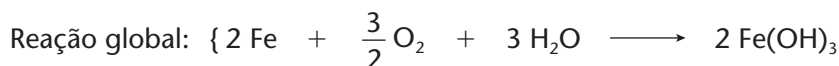
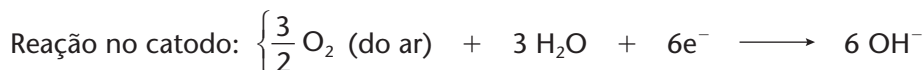
Na tarde de 19 de julho de 1992, durante a partida final do Campeonato Brasileiro de Futebol, uma parte da grade de proteção das arquibancadas do Estádio do Maracanã cedeu, sob a pressão dos torcedores, provocando a queda de muitas pessoas, com um saldo de três mortos e vinte feridos graves. A causa foi a corrosão da estrutura que prendia a grade. Diariamente a corrosão ocasiona estragos, muitas vezes invisíveis, em milhares de edifícios, navios, automóveis, etc., causando prejuízos que são calculados, em nosso país, em cerca de 10 bilhões de dólares anuais, além de colocar a população em risco durante 24 h por dia. No mundo, calcula-se que 20% do ferro produzido é para repor o que foi enferrujado.

Por que ocorre a formação da ferrugem? A corrosão é sempre uma deterioração dos metais provocada por **processos eletroquímicos** (reações de oxi-redução). O ferro, por exemplo, enferruja porque se estabelece uma diferença de potencial (ddp) entre um ponto e outro do objeto de ferro, como mostramos no esquema seguinte:



Formação de ferrugem.

O ferro sempre contém pequenas quantidades de impurezas (incluindo-se outros metais). Admite-se por isso que o ferro, de um lado, e as impurezas, de outro, funcionam como dois pólos de uma pilha, possibilitando reações do tipo:



Na verdade, as reações são mais complicadas; parte do ferro é oxidada a Fe²⁺ e parte a Fe³⁺, de sorte que a ferrugem é uma mistura de óxidos e hidróxidos hidratados de ferro II e ferro III.

Na formação da ferrugem:

- a presença do **ar** e da **umidade** são fundamentais, pois fazem parte da reação (sem água e oxigênio, o ferro não enferruja);
- a presença, no ar, de CO₂, SO₂ e outras substâncias ácidas acelera a corrosão, pois deslocam a reação catódica para a direita (princípio de Le Chatelier); a corrosão é também acelerada por várias bactérias que tornam mais ácido o meio;
- ambientes salinos, como ocorre no mar e em suas vizinhanças, aceleram a formação da ferrugem, pois aumentam a condutividade elétrica entre os pólos da pilha; é o que acontece nos cascos dos navios, em pontes como a Rio—Niterói, em tanques de gasolina enterrados nos postos à beira-mar, etc.



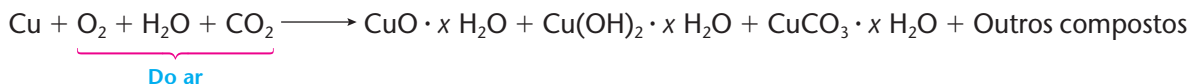
Quando não recebem pinturas freqüentes, os cascos dos navios são rapidamente corroídos pela ferrugem.



Para detectar o avanço da corrosão em oleodutos e tubulações de líquidos e gases inflamáveis, são usadas, atualmente, sondas de ultra-som ou de raios γ , que percorrem os tubos internamente.

Além do ferro e do aço, outros metais e ligas metálicas também sofrem corrosão; por exemplo:

- o cobre e algumas de suas ligas ficam, com o tempo, recobertos por uma camada esverdeada chamada **azinhavre**, que é uma mistura de óxidos e hidróxidos hidratados de cobre:



- a prata escurece com o tempo, devido à formação de uma película superficial de Ag_2S , que é de cor preta; esse fenômeno é causado pelo H_2S do ar (e também pelos compostos sulfurados existentes nos alimentos que entram em contato com talheres de prata):



- em certos casos a corrosão pode levar a situações dramáticas, como ocorre, por exemplo, quando a peça metálica é colocada dentro do organismo humano; por isso as próteses ortopédicas são feitas de aço inoxidável, platina e, atualmente, de titânio, que resistem bem aos efeitos da corrosão;
- é muito comum haver corrosão quando colocamos metais diferentes em contato — forma-se uma “pilha”, na qual o metal de potencial de oxidação mais elevado será corroído mais depressa; esse dado é muito importante, por exemplo, nas operações de **soldagem** (a solda deve ser compatível com o metal que está sendo soldado, para diminuir os riscos de corrosão).

No estudo da corrosão, é interessante constatar que objetos de alumínio (painéis, esquadrias de janelas, perfis de divisórias, etc.) não se oxidam com facilidade, apesar de o alumínio ser mais reativo do que vários dos metais comuns (veja, na tabela da página 305, que o alumínio tem potencial de oxidação elevado). Por que isso acontece? Na verdade, ocorre uma oxidação superficial do alumínio, formando uma película muito fina de Al_2O_3 , que permanece fortemente aderida à superfície do metal — é o fenômeno chamado de **apassivação do alumínio**. Essa película protege o objeto de alumínio da continuação do ataque dos agentes atmosféricos.

No caso dos objetos de ferro ou de aço, a situação é diferente: a película de ferrugem que se forma é porosa, permitindo a passagem do oxigênio e da umidade do ar; desse modo, o processo de corrosão continua até acabar com o objeto metálico. Esse fenômeno pode ocorrer até embaixo de camadas de tinta mal aplicadas; é por isso que, às vezes, notamos a existência de bolhinhas na pintura de alguns automóveis.

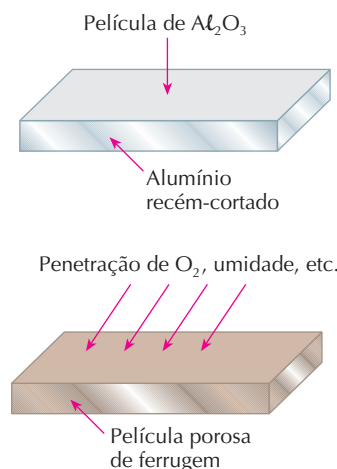
A proteção mais comum contra a corrosão é a pintura. Em portões e grades de ferro, por exemplo, é usual lixar o metal (para eliminar a película de ferrugem já formada) e aplicar, em seguida, uma ou mais demãos de tinta à base de zarcão (Pb_3O_4); e, por fim, aplicar tintas especiais, na cor desejada.

Chapas de aço podem ser protegidas por uma **película de zinco**, dando origem às chamadas **chapas galvanizadas** ou **folhas de zinco**. Essa película é obtida mergulhando-se a chapa de aço em zinco derretido ou depositando o zinco sobre o aço por meio de eletrólise. Automóveis modernos, por exemplo, saem de fábrica com 70% a 80% da carroceria protegida por galvanização.



Moeda recoberta com azinhavre.

GARCIA-PELAYO / CID



Pintor aplicando zarcão.

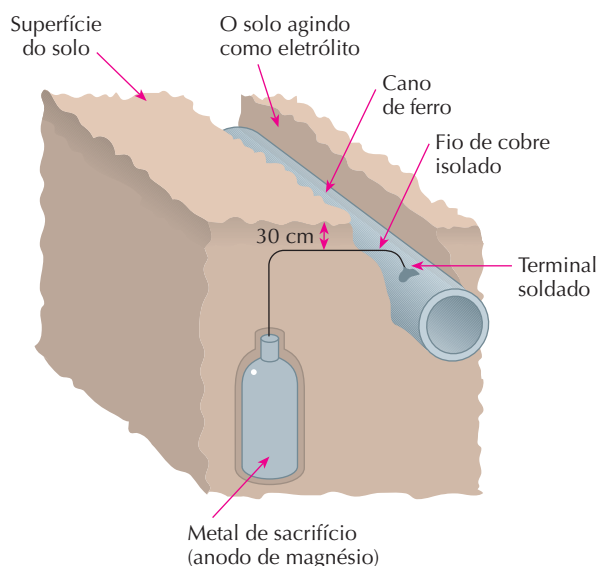
EDUARDO SANTALIÉSTRA





Chapas de aço podem ainda ser protegidas por uma **película de estanho**, dando origem à **lata comum**, com a qual são fabricadas, por exemplo, as latas de conserva.

Para retardar a corrosão do ferro ou do aço em canalizações de água, oleodutos, cascos de navios, tanques subterrâneos de combustíveis, etc. é costume ligar, a essas estruturas, blocos de outro metal mais reativo do que o ferro, como o magnésio, o zinco, etc. Tendo potencial de oxidação superior ao do ferro, o magnésio, por exemplo, será corroído mais depressa, retardando assim a corrosão do ferro ou do aço. Dizemos, nesse caso, que o magnésio funcionou como **metal de sacrifício**.



12 AS REAÇÕES DE OXI-REDUÇÃO E OS FENÔMENOS BIOLÓGICOS

A vida vegetal e animal, na água, depende do caráter oxidante ou redutor desta, que é dado pela equação:



O E^0 da água varia aproximadamente de $+0,3 \text{ V}$ (para a água aerada) a $-0,6 \text{ V}$ (para a água com pouco ar). Quanto maior for o valor de E^0 , mais oxidante será o meio aquoso.

Observe, também, que a acidez influi no caráter oxi-redutor da água: pelo princípio de Le Chatelier, um aumento da $[\text{H}^+]$ deslocará o equilíbrio no sentido do H_2O , diminuindo, pois, o teor de oxigênio na água. Além disso, devido a seu caráter oxi-redutor, a água influi nos solos e, portanto, em toda a agricultura.

No campo da odontologia, reações de oxi-redução e fenômenos de formação de pilhas também geram conseqüências importantes. O **amálgama** usado em obturações, por exemplo, é preparado misturando-se 1 parte de mercúrio com 1 parte de uma liga em pó contendo prata, estanho, cobre e zinco; em poucos segundos, o amálgama se torna suficientemente maleável para poder ser moldado na obturação e, em mais alguns minutos, ele se solidifica o suficiente para suportar a mastigação dos alimentos. Com esse tipo de obturação, se mordermos acidentalmente um pedaço de papel de alumínio (usado para embrulhar bombons e chocolates), poderemos sentir um choque no dente. Mas por que isso acontece? Porque o alumínio fecha o circuito de uma pilha, provocando reações do tipo:



Nessa reação, o alumínio é o anodo, o amálgama é o catodo e a saliva funciona como solução eletrolítica. A corrente elétrica assim gerada atinge o nervo do dente, provocando a sensação de choque.

O uso de metais ou ligas metálicas diferentes em dentes vizinhos pode também causar a formação de pilhas; nesse caso, não só o paciente poderá sentir choques na boca, mas também a corrosão das próprias restaurações odontológicas poderá ser mais rápida.



ATIVIDADES PRÁTICAS

ATENÇÃO: Nunca cheire nem experimente substância alguma utilizada nesta atividade. Os experimentos desta atividade devem ser realizados com a supervisão de um adulto.

1ª

Materiais

• $K_4[Fe(CN)_6]$ (s)* • solução alcoólica de fenolftaleína • gel ágar-ágar • 1 béquer • 1 pires • 1 alfinete de costura • água quente

Procedimento

• Dissolva em água quente um pouco de ferrocianeto de potássio, algumas gotas de fenolftaleína e um pouco de gel ágar-ágar. • Despeje essa solução em um pires e deixe esfriar. • Coloque sobre essa gelatina um alfinete e deixe o sistema em repouso por vários dias. • Observe o que ocorre e anote no caderno.

Pergunta

1) Explique o que ocorreu.

2ª

Materiais

• 6 pregos novos de ferro • 6 tubos de ensaio • 1 rolha para tubo de ensaio • 1 estante para tubos de ensaio • $CaCl_2$ (s) (anidro)* • 1 chumaço de algodão • água • água recém-fervida e resfriada • óleo de cozinha • sal de cozinha • 1 caneta de retroprojektor ou fita adesiva ou etiqueta

Procedimento

• Coloque seis pregos de ferro em seis tubos de ensaio diferentes e etiquete-os como: 1, 2, 3, 4, 5 e 6. O tubo 1

ficará aberto. No tubo 2, coloque um pouco de cloreto de cálcio anidro (sólido) e feche-o com uma rolha. No tubo 3, coloque um chumaço de algodão umedecido com água, sem tocar o prego. No tubo 4, cubra o prego com água de torneira. No tubo 5, cubra o prego com água fervida (e resfriada) e coloque uma camada de óleo de cozinha. No tubo 6, cubra o prego com solução aquosa de sal de cozinha. • Após duas ou três semanas observe os resultados e anote no caderno.

Pergunta

1) O que ocorreu? Explique.

3ª

Materiais

• 4 pregos novos de ferro • 4 tubos de ensaio • 1 fita de zinco • 1 fita de magnésio* • 1 fita de cobre • água • 1 caneta de retroprojektor ou fita adesiva ou etiqueta

Procedimento

• Pegue quatro tubos de ensaio diferentes e etiquete-os como: 1, 2, 3 e 4. No tubo 1, coloque apenas um prego. No tubo 2, coloque um prego parcialmente enrolado por uma fita de zinco. No tubo 3, coloque um prego parcialmente enrolado por uma fita de magnésio. No tubo 4, coloque um prego parcialmente enrolado por uma fita de cobre. • Cubra todos os pregos com água de torneira e aguarde. • Após duas ou três semanas, observe os resultados e anote no caderno.

Pergunta

1) O que ocorreu? Explique.

REVISÃO

Responda em seu caderno

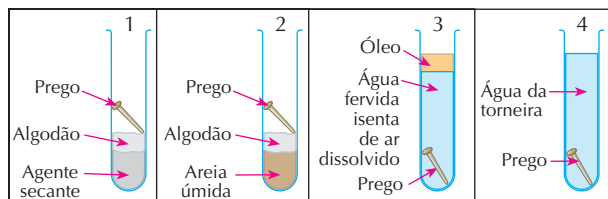
- No processo de formação da ferrugem, qual é o agente oxidante? E qual é o agente redutor?
- O que é necessário estar presente para a formação da ferrugem? Que tipos de substâncias aceleram esse processo?
- Por que o alumínio, apesar de ser reativo, não se oxida facilmente com o ar?
- O que faz a água dos rios e dos lagos serem mais ou menos oxidante?



EXERCÍCIOS

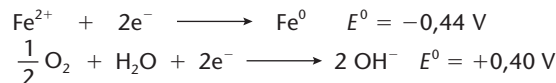
Registre as respostas em seu caderno

- 82 (Fatec-SP) Para investigar os agentes de corrosão do ferro e surgimento de ferrugem, pregos limpos e polidos foram sujeitos a diferentes condições, como ilustrado a seguir.



Após um período de mais ou menos 8 dias, onde se observou surgimento de ferrugem apenas?

- Nos tubos 1 e 3.
 - Nos tubos 2 e 3.
 - Nos tubos 2 e 4.
 - No tubo 1.
 - II e III.
 - I, II e IV.
 - I e III.
- 83 (Ufes) A corrosão do ferro ocorre espontaneamente, podendo o processo ser representado pela soma adequada das semi-reações:



Acerca do processo, são feitas as seguintes afirmativas:

- A reação global para a corrosão é

$$Fe^{2+} + 2 OH^{-} \longrightarrow Fe^0 + H_2O + \frac{1}{2} O_2$$
 - A corrosão do ferro pode ser minimizada, colocando-o em contato com um pedaço de zinco metálico ($E^0 = -0,760 \text{ V}$).
 - O ferro, assim como o oxigênio, sofre redução no processo.
 - O ferro sofre uma reação anódica, ou seja, igual às que-las que ocorrem nos anodos das pilhas.
- São verdadeiras as afirmativas:



84 (UFSCar-SP) Filtros de piscinas, construídos de ferro, são muito afetados pela corrosão. No processo de corrosão, ocorre a dissolução lenta do metal, com a formação de íons Fe^{2+} em solução aquosa.

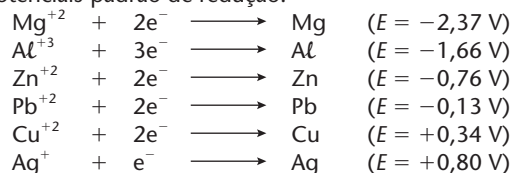
Para a proteção dos filtros, são utilizados os chamados eletrodos de sacrifício. Esses eletrodos são barras de metais convenientemente escolhidos, que, colocados em contato com o filtro, sofrem corrosão no lugar do ferro. Com base nos dados tabelados a seguir

Semi-reação	E^0 (volt)
$\text{Mg}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Mg}^0$	-2,37
$\text{Fe}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Fe}^0$	-0,44
$\text{Ni}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Ni}^0$	-0,26
$\text{Cu}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Cu}^0$	+0,34

pode-se prever que são eletrodos de sacrifício adequados barras de quê?

- a) Magnésio, apenas. d) Cobre e níquel, apenas.
b) Cobre, apenas. e) Cobre, níquel e magnésio.
c) Níquel, apenas.

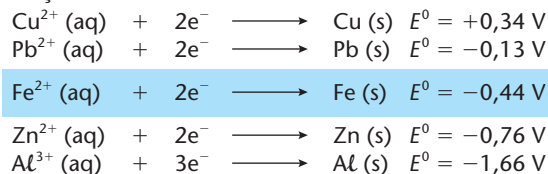
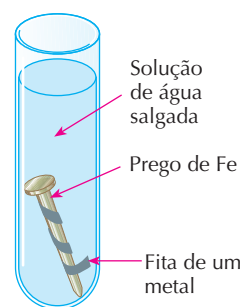
85 (PUC-MG) Considere os metais com seus respectivos potenciais-padrão de redução:



Para proteção de certas peças metálicas, podem-se colocar pedaços do outro metal usado como metal de sacrifício. Se a peça em questão for de alumínio, qual é o metal de sacrifício?

- a) Ag c) Pb e) Mg
b) Zn d) Cu

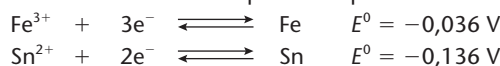
86 (Ceeteps-SP) Uma fita de um determinado metal (que pode ser cobre, chumbo, zinco ou alumínio) foi enrolada em torno de um prego de ferro, e ambos mergulhados numa solução de água salgada. Observou-se, após algum tempo, que o prego de ferro foi bastante corroído. Dados os potenciais-padrão de redução



conclui-se que o metal da fita deve ser qual?

- a) Cu ou Pb. d) Zn ou Al.
b) Al ou Pb. e) Zn ou Pb.
c) Al ou Cu.

87 (UFRJ) Evite comprar conserva cuja lata esteja amassada, porque a lata de folha-de-flandres (uma liga de ferro e carbono) tem uma proteção de estanho que se pode romper quando a lata sofre um impacto. Nesse caso, formar-se-á uma pilha e haverá contaminação da conserva. Considerando os valores dos potenciais-padrão de eletrodo



- a) escreva a equação de funcionamento dessa pilha;
b) diga, apresentando justificativa, se está certo ou errado o conteúdo da seguinte frase:
"São os íons Sn^{2+} que contaminam a conserva na situação descrita no texto acima".

LEITURA

O CARRO ELÉTRICO

Um dos grandes projetos da engenharia automobilística moderna é o da construção de automóveis, ônibus e caminhões movidos a **baterias elétricas** que alcancem uma velocidade razoável e que possam percorrer grandes distâncias até a necessidade de novo reabastecimento (recarga das baterias). Além disso, seria diminuída a poluição da atmosfera, com a eliminação da combustão da gasolina e do óleo *diesel*. Esse ideal é bastante antigo; em 1920, Clara Ford, esposa de Henry Ford, já dirigia um modelo rudimentar de carro elétrico.



OSWALDO PALERMO / JAE

No entanto, até hoje, a grande dificuldade reside nas próprias baterias elétricas. No estágio atual de desenvolvimento tecnológico, um carro elétrico equipado com baterias de chumbo teria custo relativamente alto (em torno de 100 mil dólares) e seria pesado demais (pois necessitaria de 500 kg de baterias). Aliás, devemos lembrar que uma bateria com 15 kg de chumbo armazena a mesma quantidade de energia que 60 mL de gasolina. Além disso, o carro elétrico teria aceleração fraca e desenvolveria velocidade máxima de 100 km/h em estrada plana, com pouca potência em subidas. E, o que é pior, **percorreria apenas de 150 a 200 quilômetros** e já seria necessário recarregar suas baterias, operação que **poderia demorar de 1 a 8 h** (contra uns 3 ou 4 min para reabastecer um carro convencional a gasolina ou a álcool).





Devido a todos esses inconvenientes, o uso de baterias de chumbo tem-se limitado apenas à movimentação de empilhadeiras elétricas, cadeiras de roda, carrinhos de golfe, etc.

Há, sem dúvida, muitas pesquisas buscando novos tipos de baterias, usando outros metais ou compostos químicos. Não é fácil, porém, reunir as qualidades do que seria uma bateria ideal — relativamente leve, de baixo custo e com capacidade para armazenar bastante energia e suportar milhares de cargas e descargas.

Um caminho bastante promissor para os carros elétricos é o uso das chamadas **pilhas ou células de combustível**, ao contrário das baterias comuns, que **armazenam** energia elétrica, as células de combustível **produzem** eletricidade de forma contínua, por meio da reação de combustão (oxidação) do hidrogênio.

De todos os combustíveis, o único que realmente não causa poluição é o **hidrogênio (H₂)**, pois reage com o oxigênio do ar segundo a reação: $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}$. Assim, usando-se o hidrogênio, somente vapor de água sairia do escapamento de um automóvel. No entanto, um dos grandes problemas no uso do hidrogênio é a sua armazenagem; armazená-lo no estado gasoso, em pressões elevadas, exige tanques resistentes e pesados; armazená-lo no estado líquido exige temperaturas baixíssimas (o H₂ se liquefaz a -253 °C) e, portanto, impraticáveis. Uma possibilidade é, também, “guardar” o hidrogênio na forma de um hidreto metálico (por exemplo, hidreto de ferro ou de titânio), do qual o H₂ pode ser recuperado por meio de um leve aquecimento; todavia o peso desses hidretos dificulta o seu uso nos automóveis comuns. Novas pesquisas para a estocagem do hidrogênio se dirigem para a aplicação de ligas leves de magnésio, nanotubos de carbono, compostos organometálicos, etc.



Ônibus movido a hidrogênio.

Tudo o que acabamos de expor envolve, sem dúvida, uma quantidade enorme de pesquisas científicas e tecnológicas, além de grandes investimentos financeiros, que demandam bilhões de dólares.

Mesmo assim, acredita-se que os carros movidos a células de combustível só estejam prontos para uso em 2010 ou 2020.

FRANK & ERNEST ® by Bob Thaves



Questões sobre a leitura

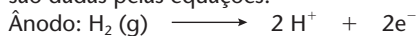
Responda em seu caderno

- 88 Quais são as dificuldades do uso de baterias de chumbo para movimentar veículos em geral?
- 89 Qual é a reação fundamental de funcionamento de uma célula de combustível movida a hidrogênio?
- 90 Quais são as principais dificuldades do armazenamento do hidrogênio, a ser usado nas células de combustível?

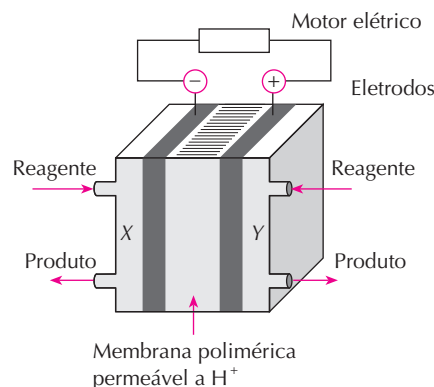
91 (Unicamp-SP) Há quem afirme que as grandes questões da humanidade simplesmente restringem-se às necessidades e à disponibilidade de energia. Temos de concordar que o aumento da demanda de energia é uma das principais preocupações atuais. O uso de motores de combustão possibilitou grandes mudanças, porém seus dias estão contados. Os problemas ambientais pelos quais esses motores podem ser responsabilizados, além de seu baixo rendimento, têm levado à busca de outras tecnologias.

Uma alternativa promissora para os motores de combustão são as células de combustível que permitem, entre outras coisas, rendimentos de até 50% e operação em silêncio. Uma das mais promissoras células de combustível é a de hidrogênio, mostrada no esquema ao lado.

Nessa célula, um dos compartimentos é alimentado por hidrogênio gasoso e o outro, por oxigênio gasoso. As semi-reações que ocorrem nos eletrodos são dadas pelas equações:



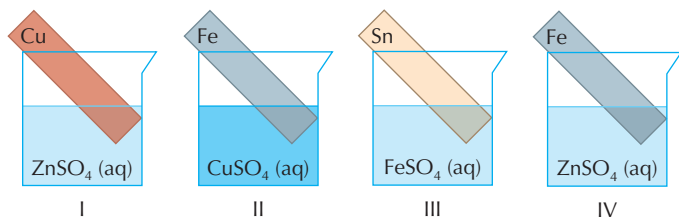
- Por que se pode afirmar, do ponto de vista químico, que essa célula de combustível é "não poluente"?
- Qual dos gases deve alimentar o compartimento X? Justifique.
- Que proporção de massa entre os gases você usaria para alimentar a célula de combustível? Justifique.



DESAFIOS

Registre as respostas em seu caderno

92 (UFRRJ) Os quatro frascos apresentados a seguir contêm soluções salinas de mesma concentração molar, a 25 °C. Em cada frasco, encontra-se uma placa metálica mergulhada na solução.

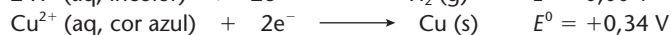
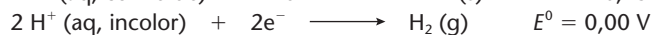
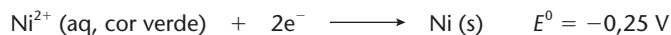


	E^0 redução (V)
$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Zn}$	-0,76
$\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Fe}$	-0,44
$\text{Sn}^{2+} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Sn}$	-0,14
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Cu}$	+0,34

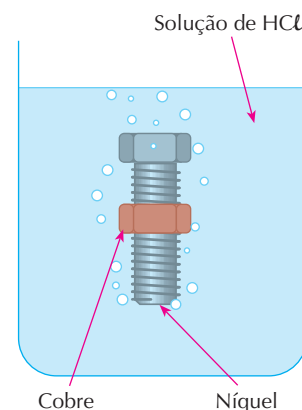
- Identifique o frasco em que ocorre reação química espontânea e escreva a respectiva equação.
- Sabendo que o frasco III contém 304 gramas de FeSO_4 em 2 litros de solução, determine a concentração, em g/L, da solução de ZnSO_4 no frasco I.

93 (UFMG) Um parafuso de níquel prende uma porca de cobre. Esse sistema foi colocado em um recipiente que contém uma solução diluída de ácido clorídrico (HCl), conforme a figura ao lado.

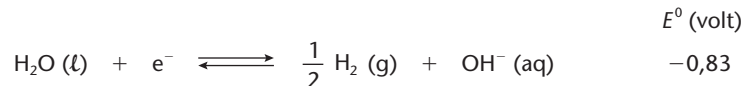
Nesse recipiente ocorre uma reação de oxidação/redução. Para decidir quais são as semi-reações apropriadas, consulte a série eletroquímica:



- Escreva a equação balanceada da reação global que está ocorrendo no recipiente.
- Calcule o valor da força eletromotriz dessa reação. Deixe seus cálculos registrados, de modo a explicitar seu raciocínio.
- Cite duas evidências experimentais que indicam a ocorrência de reação química no processo descrito acima.



94 (Fuvest-SP) Com base nas seguintes equações de semi-reações, dados os respectivos potenciais-padrão de redução,

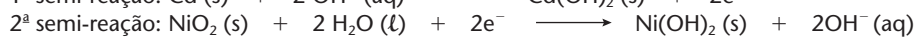
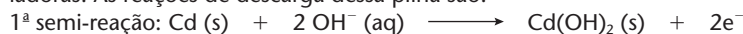


responda:

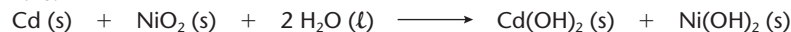
- Objetos de alumínio e objetos de cobre podem ser lavados com solução aquosa alcalina sem que ocorra a corrosão do metal? Justifique, escrevendo as equações químicas adequadas.
- Qual dos metais, cobre ou alumínio, é melhor redutor em meio alcalino? Explique.



- 95 (UFRGS-RS) Um tipo comum de célula galvânica recarregável é a bateria “nicad” utilizada em pequenos aparelhos e calculadoras. As reações de descarga dessa pilha são:



A reação global da pilha é:



Os hidróxidos insolúveis de níquel e cádmio depositam-se nos eletrodos e por essa razão as semi-reações são facilmente revertidas no recarregamento da bateria. O potencial-padrão de cada semi-reação acima, quando escrita na forma de redução, é:

1ª semi-reação: potencial-padrão de redução = $-0,815 \text{ V}$

2ª semi-reação: potencial-padrão de redução = $+0,490 \text{ V}$

Escolha a alternativa correta.

	Reação do ânodo	Espécie que reage no ânodo	Reação do cátodo	Espécie que reage no cátodo	Potencial-padrão da pilha
a)	1ª semi-reação: redução	Cd	2ª semi-reação: oxidação	Ni	+1,305 V
b)	2ª semi-reação: oxidação	NiO ₂	1ª semi-reação: redução	Cd	-1,305 V
c)	1ª semi-reação: oxidação	Cd	2ª semi-reação: redução	NiO ₂	+1,305 V
d)	1ª semi-reação: oxidação	Cd	2ª semi-reação: redução	NiO ₂	-0,325 V
e)	2ª semi-reação: redução	NiO ₂	1ª semi-reação: oxidação	Cd	+0,325 V

- 96 (UFRRJ) O contato com certos metais (como o cobre e o estanho) pode acelerar a corrosão do ferro e torná-la mais intensa, enquanto o contato com metais (como o zinco e o magnésio) pode impedir ou retardar a formação de ferrugem. Levando-se em conta os valores dos potenciais (E^0) das semi-reações abaixo:

$\text{Mg}^{++} \text{ (aq)} + 2 \text{ e}^{-}$	Mg (s)	$-2,37 \text{ V}$
$\text{Zn}^{++} \text{ (aq)} + 2 \text{ e}^{-}$	Zn (s)	$-0,76 \text{ V}$
$\text{Fe}^{++} \text{ (aq)} + 2 \text{ e}^{-}$	Fe (s)	$-0,44 \text{ V}$
$\text{Sn}^{++} \text{ (aq)} + 2 \text{ e}^{-}$	Sn (s)	$-0,14 \text{ V}$
$\text{Cu}^{++} \text{ (aq)} + 2 \text{ e}^{-}$	Cu (s)	$+0,36 \text{ V}$
$\frac{1}{2} \text{ O}_2 \text{ (g)} + 2 \text{ e}^{-} + \text{ H}_2\text{O (l)}$	$2 \text{ OH}^{-} \text{ (aq)}$	$+0,41 \text{ V}$

- a) calcule o E^0 da pilha formada de ferro e oxigênio em meio aquoso e o E^0 da pilha formada por ferro e zinco em meio aquoso;
b) explique o fato de o oxigênio ser o oxidante mais forte da série apresentada.

- 97 (Fuvest-SP) Três metais foram acrescentados a soluções aquosas de nitratos metálicos, de mesma concentração, conforme indicado na tabela. O cruzamento de uma linha com uma coluna representa um experimento. Um retângulo escurecido indica que o experimento não foi realizado; o sinal (-) indica que não ocorreu reação e o sinal (+) indica que houve dissolução do metal acrescentado e precipitação do metal que estava na forma de nitrato.

	Cd	Co	Pb
Cd(NO ₃) ₂		-	-
Co(NO ₃) ₂	+		-
Pb(NO ₃) ₂	+	+	

Cada um dos metais citados, mergulhado na solução aquosa de concentração 0,1 mol/L de seu nitrato, é um eletrodo, representado por $\text{Me} \mid \text{Me}^{2+}$, em que Me indica o metal e Me^{2+} , o cátion de seu nitrato. A associação de dois desses eletrodos constitui uma pilha. A pilha com maior diferença de potencial elétrico e polaridade correta de seus eletrodos, determinada com um voltímetro, é representada por:

- a) $\text{Cd} \mid \text{Cd}^{2+} \parallel \text{Pb}^{2+} \mid \text{Pb}$
 b) $\text{Pb} \mid \text{Pb}^{2+} \parallel \text{Cd}^{2+} \mid \text{Cd}$
 c) $\text{Cd} \mid \text{Cd}^{2+} \parallel \text{Co}^{2+} \mid \text{Co}$
 d) $\text{Co} \mid \text{Co}^{2+} \parallel \text{Pb}^{2+} \mid \text{Pb}$
 e) $\text{Pb} \mid \text{Pb}^{2+} \parallel \text{Co}^{2+} \mid \text{Co}$

Observação:
 || significa ponte salina
 ⊕ significa pólo positivo
 ⊖ significa pólo negativo

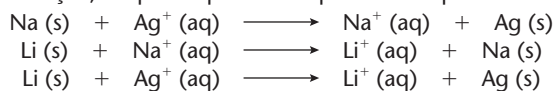
- 98 (Fuvest-SP) Considere três metais A, B e C, dos quais apenas A reage com ácido clorídrico diluído, liberando hidrogênio. Varetas de A, B e C foram espetadas em uma laranja, cujo suco é uma solução aquosa de pH = 4. A e B foram ligados externamente por um resistor (formação da pilha 1). Após alguns instantes, removeu-se o resistor, que foi então utilizado para ligar A e C (formação da pilha 2). Nesse experimento, quais são, respectivamente, o pólo positivo e o metal corroído na pilha 1 e o pólo positivo e o metal corroído na pilha 2?

	Pilha 1		Pilha 2	
	Pólo positivo	Metal corroído	Pólo positivo	Metal corroído
a)	B	A	A	C
b)	B	A	C	A
c)	B	B	C	C
d)	A	A	C	A
e)	A	B	A	C





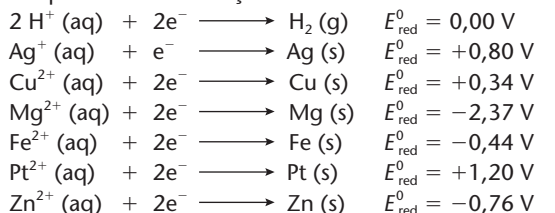
99 (UFC-CE) Considere as seguintes reações de oxidação-redução, as quais representam processos espontâneos:



Identifique a alternativa que contém as relações corretas de ordem de grandeza dos potenciais de redução (E^0) para os processos acima relacionados.

- $E^0 (\text{Na}^+/\text{Na}) > E^0 (\text{Ag}^+/\text{Ag}) > E^0 (\text{Li}^+/\text{Li})$
- $E^0 (\text{Ag}^+/\text{Ag}) > E^0 (\text{Na}^+/\text{Na}) > E^0 (\text{Li}^+/\text{Li})$
- $E^0 (\text{Li}^+/\text{Li}) > E^0 (\text{Na}^+/\text{Na}) > E^0 (\text{Ag}^+/\text{Ag})$
- $E^0 (\text{Li}^+/\text{Li}) > E^0 (\text{Ag}^+/\text{Ag}) > E^0 (\text{Na}^+/\text{Na})$
- $E^0 (\text{Ag}^+/\text{Ag}) > E^0 (\text{Li}^+/\text{Li}) > E^0 (\text{Na}^+/\text{Na})$

100 (PUC-SP) Dados: semi-reações de redução e respectivos potenciais de redução:



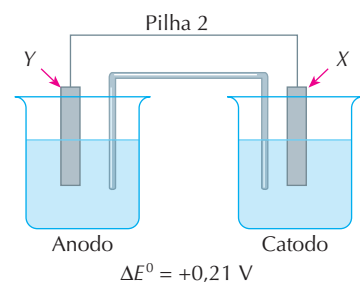
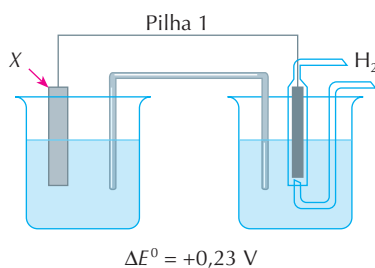
Quatro metais, aqui designados por M_A , M_B , M_C e M_D , apresentam as seguintes propriedades:

- somente M_A e M_C são corroídos por solução aquosa de ácido clorídrico (HCl) 1 mol/L, liberando gás hidrogênio (H_2);
- se M_C é colocado em contato com as três soluções de cada cátion dos demais metais, são obtidos M_A , M_B e M_D na forma metálica;
- o metal M_D reduz M_B^{n+} , formando M_B e M_D^{x+} .

Considerando as informações acima, os metais M_A , M_B , M_C e M_D podem ser, respectivamente:

- Zn, Cu, Fe e Ag.
- Fe, Cu, Mg e Zn.
- Zn, Ag, Mg e Cu.
- Cu, Ag, Mg e Pt.
- Ag, Fe, Pt e Zn.

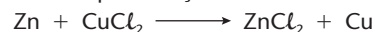
101 (UFRJ) Duas pilhas são apresentadas esquematicamente a seguir; os metais X e Y são desconhecidos.



A tabela a seguir apresenta alguns potenciais-padrão de redução:

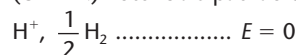
Potenciais-padrão de redução	Volts
$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Zn}^0$	-0,76
$\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Fe}^0$	-0,44
$\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Ni}^0$	-0,23
$\text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Pb}^0$	-0,13
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Cu}^0$	+0,34
$\text{Ag}^+ + 1\text{e}^- \longrightarrow \text{Ag}^0$	+0,80

- Utilizando as informações da tabela, identifique o metal Y da pilha 2. Justifique sua resposta.
- De acordo com os potenciais de redução apresentados, verifica-se que a reação



é espontânea. Indique o agente oxidante dessa reação. Justifique sua resposta.

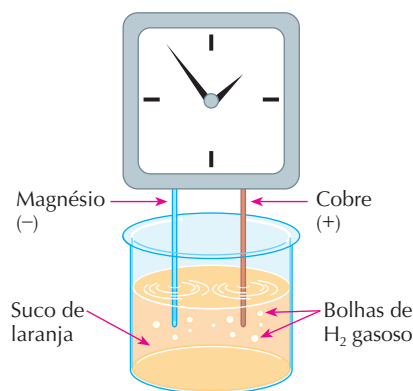
102 (UEL-PR) Potenciais-padrão de redução:



Se em vez do par $\text{H}^+, \frac{1}{2} \text{H}_2$, escolhido como tendo potencial-padrão de redução igual a zero, fosse escolhido o par $\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}$ como padrão, fixando-se a este o valor zero, nessa nova escala, os potenciais-padrão de redução, dos pares $\text{Cu}^{2+}, \text{Cu}$ e $\text{H}^+, \frac{1}{2} \text{H}_2$, seriam, respectivamente, em volt:

- +0,10 e +0,34
- 0,10 e -0,34
- 0,78 e -0,44
- 0,78 e +0,44
- +0,78 e +0,44

103 (Fuvest-SP) Um relógio de parede funciona normalmente, por algum tempo, se substituirmos a pilha original por dois terminais metálicos mergulhados em uma solução aquosa ácida (suco de laranja), conforme esquematizado abaixo.



Durante o funcionamento do relógio:

- o pH do suco de laranja aumenta;
- a massa do magnésio diminui;
- a massa do cobre permanece constante.

Dessas afirmações:

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

Tópicos do capítulo

- 1 Introdução
- 2 Eletrólise ígnea
- 3 Eletrólise em solução aquosa com eletrodos inertes
- 4 Prioridade de descarga dos íons
- 5 Eletrólise em solução aquosa com eletrodos ativos (ou reativos)
- 6 Comparando o funcionamento das pilhas com a eletrólise
- 7 Aplicações da eletrólise
- 8 A estequiometria das pilhas e da eletrólise

Leitura: *A história do alumínio*



Muitos objetos recebem camadas de níquel ou cromo para ficarem mais brilhantes e atrativos.

Apresentação do capítulo

Neste capítulo vamos completar os estudos relativos à Eletroquímica. Estudaremos como a corrente elétrica pode provocar uma reação de oxidação-redução. Esse processo tem, por exemplo, enorme importância industrial, porque permite a produção de vários metais e compostos de grande interesse econômico. A produção do alumínio, por si só, já justificaria a importância industrial da Eletroquímica. Além disso, a deposição eletrolítica de películas metálicas (Ni, Cr, Ag, Au, etc.) sobre superfícies metálicas ou não-metálicas tende a embelezar e valorizar muitos objetos de uso diário.

Iremos estudar também a estequiometria das pilhas e da eletrólise, ou seja, a relação existente entre a quantidade de produto químico transformado e o gasto de energia elétrica — relação que se reflete na economia apresentada pelo processo eletroquímico.

1 INTRODUÇÃO

Vamos estudar neste item o fenômeno inverso àquele que ocorre numa pilha, isto é, a corrente elétrica provocando uma reação de oxi-redução: a **eletrólise** (do grego: *elektron*, “eletricidade”, e *lysis*, “decomposição”).

Eletrólise é a reação de oxi-redução provocada pela corrente elétrica.

A eletrólise tem muitas aplicações práticas. Entre as mais importantes, citamos: a produção de metais, como Na, K, Mg, Al, etc., de não-metais, como Cl₂ e F₂, e de outras substâncias úteis, como o NaOH, e a deposição de finas películas de metais sobre peças metálicas ou plásticas. Essa técnica tem o nome genérico de **galvanização**, e os casos mais comuns são os de deposição de cromo (cromagem), de níquel (niquelagem) ou de prata (prateação). Com isso, as peças tornam-se mais brilhantes, bonitas e valiosas, além de resistirem melhor à corrosão.



JAVIER JAIME / CID

Para entendermos melhor o processo de eletrólise, vamos considerar, por exemplo, a seguinte reação:



Trata-se de uma reação **espontânea**, extremamente fácil e violenta, pois permite ao sódio e ao cloro atingirem a configuração eletrônica estável:



Como sempre, o fenômeno poderá também ser traduzido por duas semi-reações:

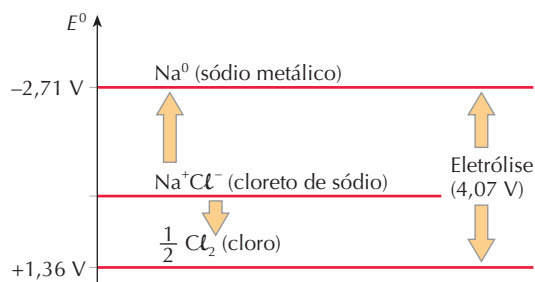
- o sódio perde um elétron { $\text{Na} \longrightarrow \text{Na}^+ + e^-$ (oxidação do Na);
- o cloro ganha esse elétron { $\text{Cl} + e^- \longrightarrow \text{Cl}^-$ (redução do Cl);

A espontaneidade dessa reação pode ser confirmada pelo cálculo de sua fem, com o auxílio da tabela dos potenciais-padrão de eletrodo: $\Delta E^0 = 4,07 \text{ V}$.

Evidentemente, a reação inversa **não será espontânea**:



A reação inversa só irá ocorrer “à força”, gastando-se energia para “arrancar” um elétron do Cl⁻ e levá-lo “de volta” ao Na⁺; isso significa forçar o elétron a “subir” na tabela dos potenciais (página 305), desde o cloro até o sódio, o que evidentemente exigirá uma voltagem superior a 4,07 V; é o que está esquematizado na figura abaixo.





E como podemos fazer essa eletrólise?

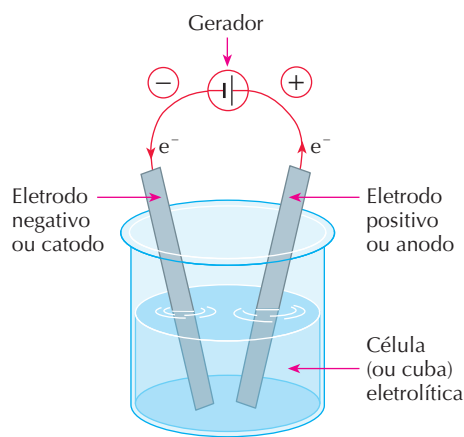
Com o auxílio de um circuito elétrico, composto de um gerador elétrico, que fornecerá a energia, e um recipiente denominado **célula** (ou **cuba**) **eletrolítica**.

É importante notar que o **gerador não pode criar nem destruir elétrons**; ele apenas “injeta” elétrons no circuito por seu pólo negativo e “aspira” **igual número de elétrons** por seu pólo positivo. Desse modo:

- se na célula não existir um eletrólito, a corrente elétrica não irá passar;
- pelo contrário, existindo um eletrólito, cada um de seus íons migrará para o eletrodo de sinal contrário ao seu e lá irá perder ou ganhar elétrons; esse fato causará:
 - passagem de corrente elétrica;
 - alterações químicas nos íons.

Para que tudo isso aconteça, é importante que:

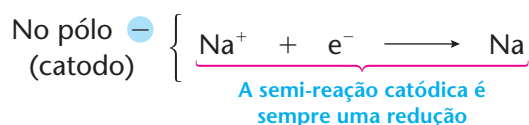
- a **corrente elétrica** seja **contínua** e a **voltagem suficiente** para provocar a eletrólise;
- os íons tenham “liberdade de movimento”:
 - seja por fusão (**eletrólise ígnea**);
 - seja por dissolução em um “solvente ionizante”, que, em geral, é a água (**eletrólise em solução**).



2 ELETRÓLISE ÍGNEA

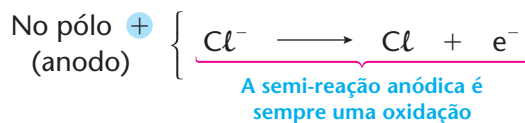
Chama-se **eletrólise ígnea** aquela que é realizada com o **eletrólito fundido**. Voltemos ao exemplo do NaCl . Aquecendo-o a $808\text{ }^\circ\text{C}$, ele se funde e, no estado líquido, os íons Na^+ e Cl^- passam a ter liberdade de movimento. Passando corrente elétrica contínua através da célula eletrolítica, é fácil perceber o que acontece.

Os cátions Na^+ são atraídos pelo pólo negativo (catodo); chegando a esse pólo, eles ganham elétrons e são descarregados, de acordo com a seguinte semi-reação:



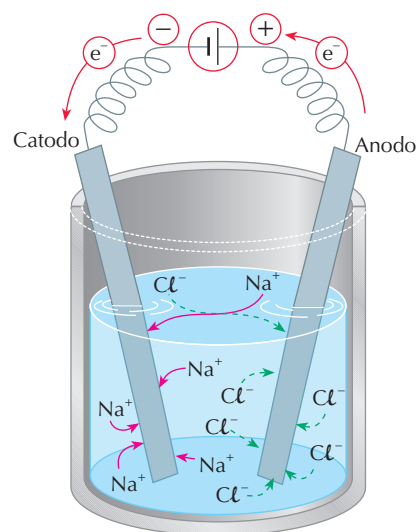
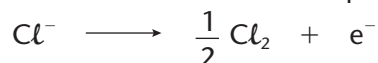
O cátion sempre vai para o catodo.

Ao contrário, os ânions Cl^- são atraídos pelo pólo positivo (anodo), no qual perdem elétrons e se descarregam:

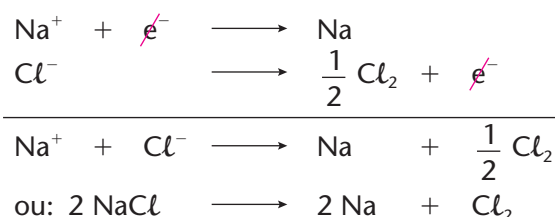


O ânion sempre vai para o anodo.

Evidentemente, os átomos de cloro formados na última reação se agrupam, formando as moléculas de Cl_2 . Desse modo, a melhor forma de escrever a última equação seria:



Somando as duas semi-reações, teremos a equação global da eletrólise (para o balanceamento correto, é indispensável cancelar os elétrons):



Tome cuidado com os **nomes** e os **sinais** dos eletrodos:

	Catodo	Anodo
Nas pilhas	É o pólo \oplus (aqui ocorrem reduções)	É o pólo \ominus (aqui ocorrem oxidações)
Na eletrólise	É o pólo \ominus (aqui ocorrem reduções)	É o pólo \oplus (aqui ocorrem oxidações)

Verifique que os sinais \oplus e \ominus atribuídos ao catodo e ao anodo das pilhas são inversos aos atribuídos aos eletrodos na eletrólise, pois as reações que ocorrem nas pilhas são **inversas** às que ocorrem na eletrólise. Note porém que:

- no **catodo**, sempre ocorrem **reduções**;
- no **anodo**, sempre ocorrem **oxidações**.

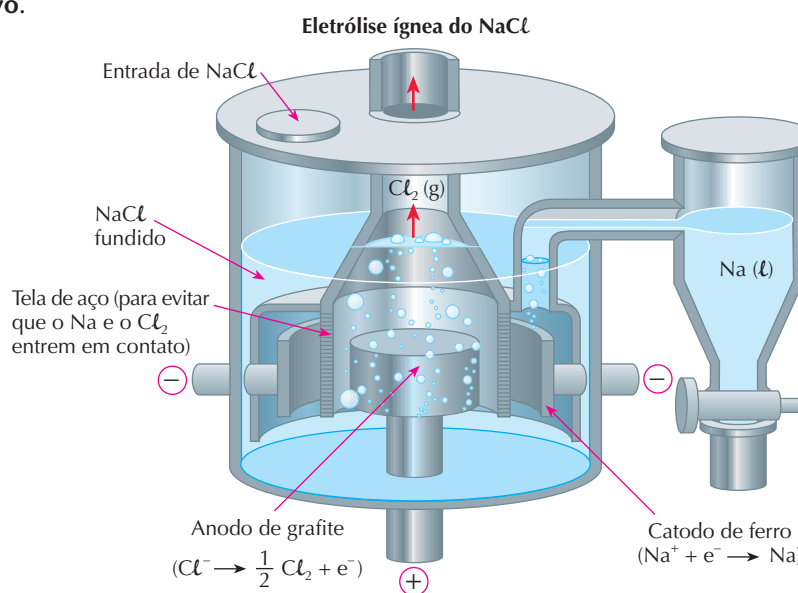
Voltando ao exemplo da eletrólise ígnea do NaCl, é claro que ela só ocorrerá se o gerador fornecer uma voltagem superior a 4,07 V, isto é, maior do que o ΔE^0 calculado por meio da tabela dos potenciais-padrão, apresentada na página 305:

$$\Delta E^0 = E_{\text{Cl}}^0 - E_{\text{Na}}^0 = +1,36 \text{ V} - (-2,71 \text{ V}) \Rightarrow \Delta E^0 = 4,07 \text{ V}$$

Na prática, a voltagem deve ser superior a 4,07 V, para vencer as resistências elétricas do circuito; não deve ser, contudo, muito superior a esse valor, para não produzir correntes elétricas muito intensas — que gerariam grande dissipação de energia, em forma de calor (efeito Joule).

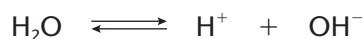
OBSERVAÇÕES

- 1ª Os eletrodos usados devem apresentar grande resistência ao calor, aos eletrólitos presentes e à passagem da corrente elétrica. Um eletrodo que, nessas condições, não sofre alteração alguma é chamado de **eletrodo inerte**; os eletrodos inertes mais comuns são a **grafite** e a **platina**. Caso contrário, temos um **eletrodo ativo** ou **reativo**.
- 2ª É muito comum ocorrerem **reações secundárias** logo após a eletrólise. No exemplo da página anterior, o sódio poderá pegar fogo se exposto ao ar; o sódio e o cloro poderiam recombinar-se, etc. Isso nos obriga a construir células eletrolíticas com desenhos apropriados a cada caso; no exemplo citado, da eletrólise ígnea do NaCl, temos:



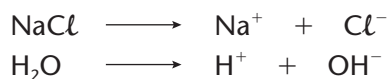
3 ELETRÓLISE EM SOLUÇÃO AQUOSA COM ELETRODOS INERTES

Vamos supor, agora, que a eletrólise do NaCl fosse feita em solução aquosa. O resultado será totalmente diferente, pois a própria água da solução está ionizada segundo:



É verdade que essa ionização é extremamente fraca; sabemos que a água pura praticamente não conduz a corrente elétrica. Vimos também, no capítulo 6 (Equilíbrios iônicos em soluções aquosas) que na água pura $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7}$, e isso significa que, em cada 555 milhões de moléculas de H_2O , apenas uma se ioniza.

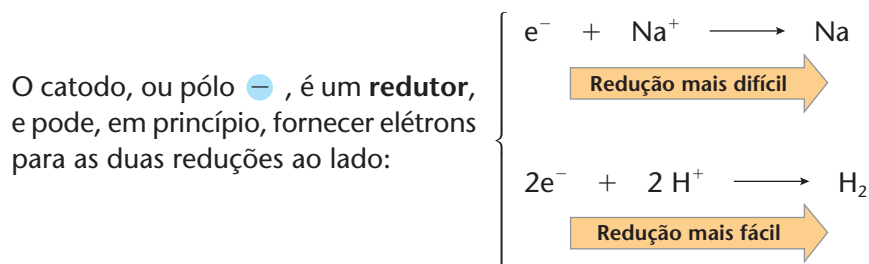
Entretanto, apesar de muito fraca, a ionização da água não pode ser desprezada, pois os íons que dela se formam vão “competir” com os íons provenientes da dissociação do NaCl:



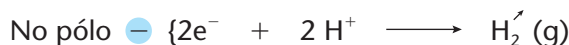
De fato, verifica-se experimentalmente que:

- entre o Na^+ e o H^+ , o pólo negativo “prefere” descarregar o H^+ ;
- entre o Cl^- e o OH^- , o pólo positivo “prefere” descarregar o Cl^- ;

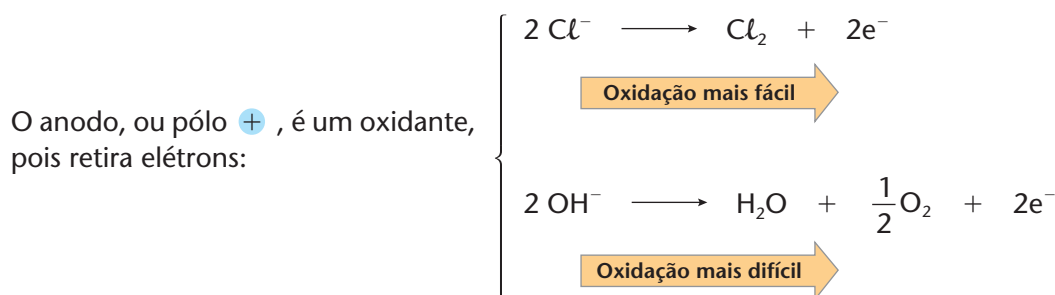
Essa “preferência” ou “prioridade” de descarga dos íons é dada pela própria tabela dos potenciais-padrão de eletrodo, que por esse motivo é também chamada de **fila das tensões eletrolíticas**. Na tabela, o sódio aparece antes do hidrogênio; ocorre então a seguinte competição:



Sendo assim, o pólo \ominus **descarrega o H^+ , cuja redução é mais fácil**. Teremos então:



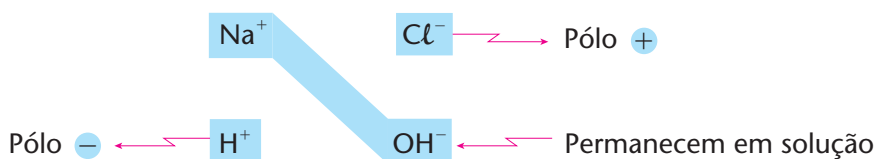
Analogamente:



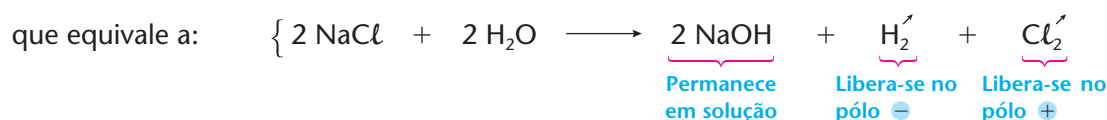
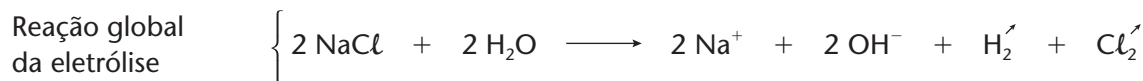
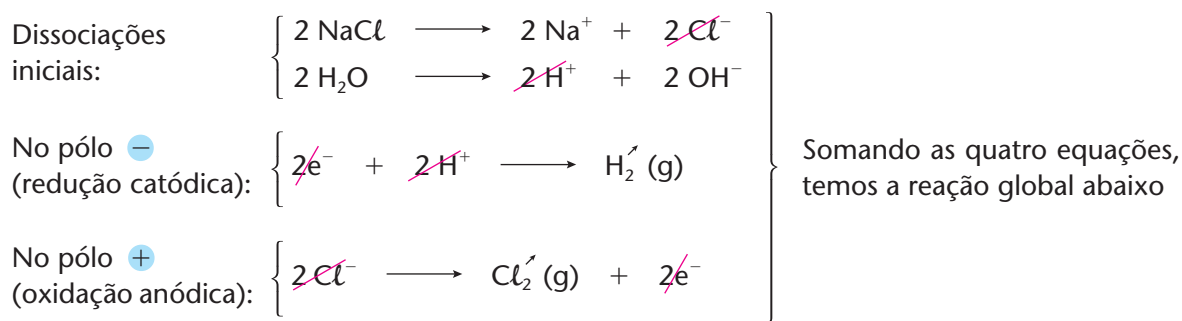
Desse modo, o Cl^- terá prioridade para descarregar. Portanto:



Resumidamente, podemos adotar o seguinte esquema:

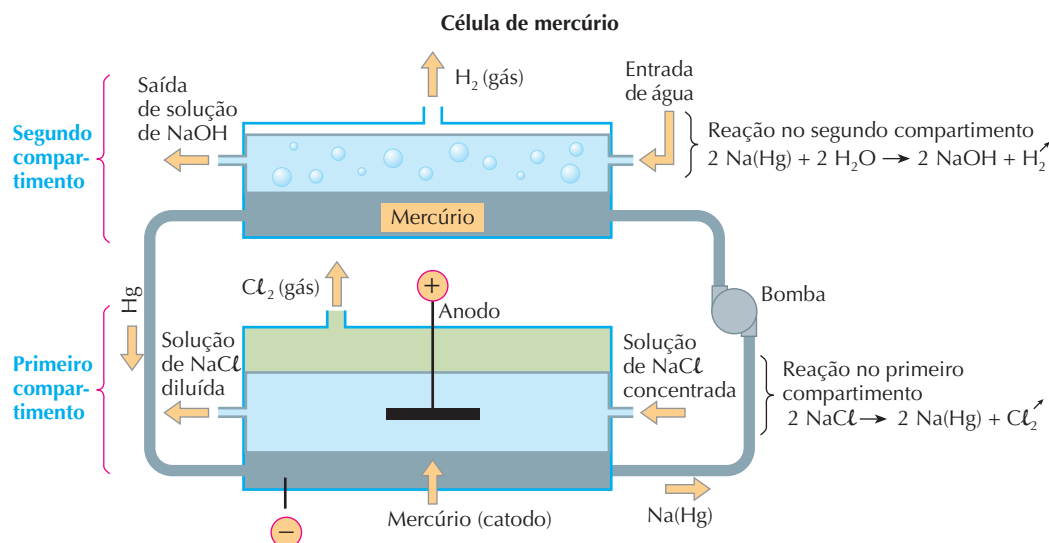


O processo global da eletrólise do NaCl, em solução aquosa, pode então ser assim equacionado (lembre-se de que para o balanceamento correto é indispensável **cancelar os elétrons**):



Essa eletrólise tem, atualmente, grande importância industrial, pois, a partir de uma substância abundante e barata, que é o NaCl extraído da água do mar, ela nos permite produzir três substâncias de grande valor comercial: NaOH e os gases H₂ e Cl₂.

A célula eletrolítica deve ter uma estrutura especial, para evitar que os produtos formados venham a reagir entre si. Uma célula muito utilizada é a **célula de mercúrio**, dividida em dois compartimentos: no primeiro ocorre a eletrólise, com o mercúrio funcionando como catodo; aí, o sódio liberado fica amalgamado com o mercúrio — Na(Hg) —, enquanto o cloro é liberado; simultaneamente, o amálgama — Na(Hg) — é bombeado para o segundo compartimento, no qual entra em contato com a água, produzindo NaOH e H₂. Por fim, o mercúrio retorna ao primeiro compartimento, e o ciclo é retomado.



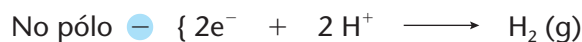
4 PRIORIDADE DE DESCARGA DOS ÍONS

Pelo exemplo de eletrólise em solução aquosa dado no item anterior (2 NaCl + 2 H₂O → 2 NaOH + H₂ + Cl₂), podemos verificar como é importante saber quais íons irão se descarregar com maior ou menor facilidade durante a eletrólise.



Embora a tabela dos potenciais-padrão de eletrodo nos dê uma boa previsão da descarga dos **cátions**, mesmo nesse caso o uso direto da tabela não é fácil por vários motivos, como por exemplo:

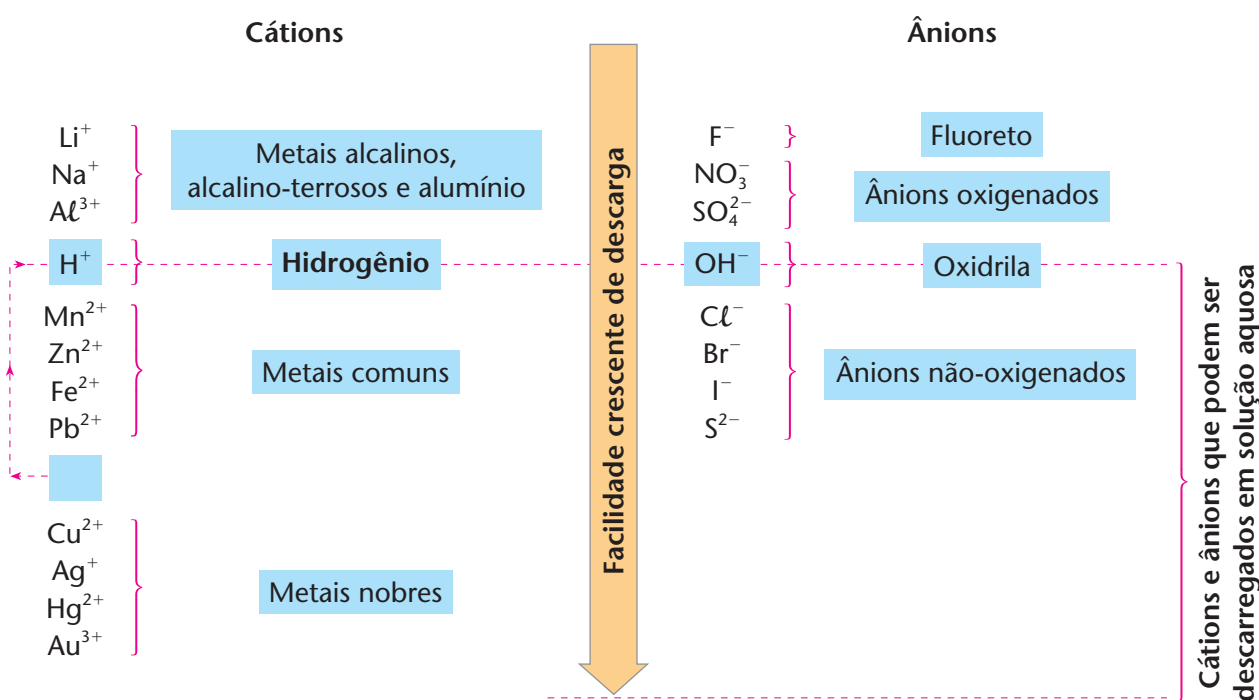
- a tabela foi estabelecida para concentrações de 1 mol/L dos íons correspondentes (o que, em geral, não ocorre nas soluções submetidas à eletrólise) e, mudando-se as concentrações, mudam os valores de E^0 ;
- em certos casos, o potencial de descarga do íon se afasta do E^0 , devido a outros fenômenos; um exemplo clássico é a própria descarga de H^+ :



O gás H_2 formado fica, em parte, aderido ao pólo \ominus , dificultando a passagem da corrente elétrica. Torna-se necessário, portanto, aplicar uma **sobrevoltagem** (ou **sobretensão**) para continuar executando a reação acima. Em consequência, o H^+ apresenta uma **dificuldade extra** para sua descarga (redução) no pólo negativo e acaba se comportando como se tivesse subido de posição na tabela dos potenciais-padrão, situando-se então entre o Al^{3+} e o Mn^{2+} .

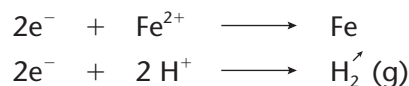
Para os **ânions** verificações experimentais comprovaram que os ânions não-oxigenados (Cl^- , Br^- , I^- , S^{2-} , etc.) se descarregam mais facilmente que o OH^- , enquanto o F^- e os ânions oxigenados (NO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , etc.) são de descarga mais difícil que o OH^- .

Todas essas observações podem ser resumidas no seguinte esquema:

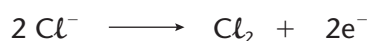


Vamos, agora, aplicar essas considerações a mais alguns exemplos, lembrando ainda o seguinte:

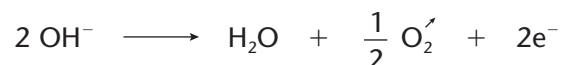
- a descarga de um cátion produz o metal correspondente ou o hidrogênio gasoso:



- a descarga de um ânion simples libera o próprio elemento:



- a descarga da oxidrila libera água e oxigênio gasoso:

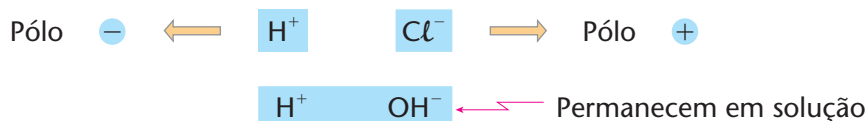


1º exemplo — eletrólise de HCl em solução aquosa diluída, com eletrodos inertes

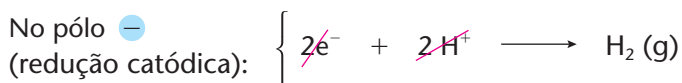
Nesse caso, temos duas ionizações:



Dos íons formados (H^+ , Cl^- , OH^-), quais serão descarregados durante a eletrólise? Essa resposta é dada pelo esquema da página anterior, que podemos então resumir do seguinte modo:



Portanto, nesse caso, **apenas o HCl sofrerá eletrólise:**



Somando as três equações, temos a reação global abaixo



Havendo eletrólise apenas do HCl, a solução vai se tornando cada vez mais diluída em HCl e, portanto, cada vez menos ácida (o pH aumenta).

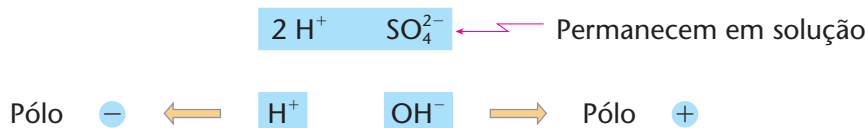
No exemplo que acabamos de expor, **há eletrólise apenas do soluto.**

2º exemplo — eletrólise de H_2SO_4 em solução aquosa diluída, com eletrodos inertes

Temos agora as seguintes ionizações:

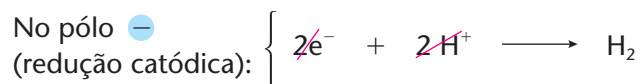
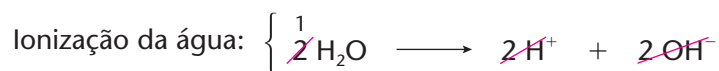


Os íons formados (H^+ , SO_4^{2-} , OH^-) **serão descarregados na seqüência do esquema da página anterior;** podemos então resumir:

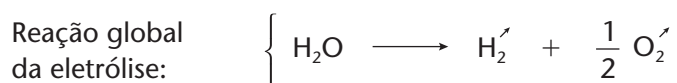


Evidentemente, o pólo negativo não pode distinguir os H^+ provenientes do H_2SO_4 daqueles que provêm do H_2O , uma vez que todos os H^+ são iguais entre si. Isso não tem importância; o que importa é respeitar o balanceamento dos elétrons, no processo global.

Nesse caso, apenas a água sofrerá a eletrólise:



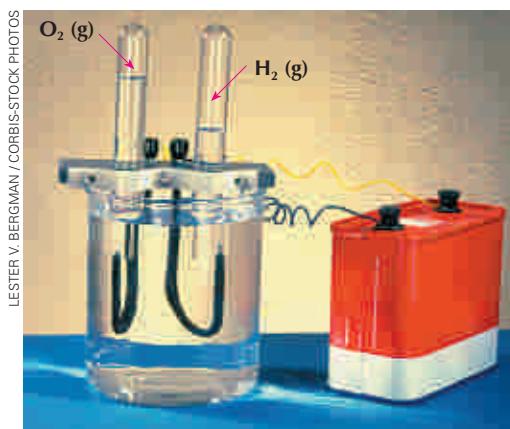
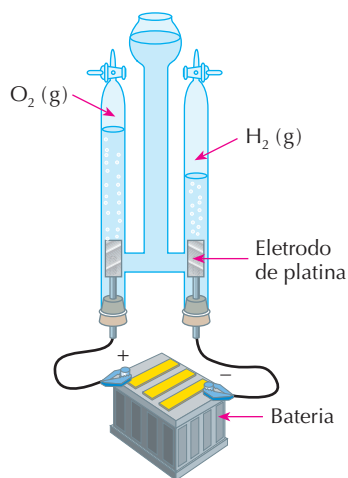
Somando as três equações, temos a reação global abaixo



Havendo eletrólise apenas da água, a solução vai se concentrando e, portanto, tornando-se cada vez mais ácida (o pH diminui).

No exemplo que acabamos de expor, há eletrólise apenas do solvente.

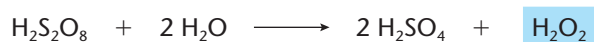
Esse é um caso particular importante — a **eletrólise da água**. A água pura não pode ser eletrolisada, pois sua condutividade elétrica é muito baixa; basta, porém, adicionarmos um pouco de H_2SO_4 ou de NaOH à água para torná-la suficientemente condutora, a fim de sofrer a eletrólise.



Esquema e foto de um eudiômetro, aparelho em que se realiza a eletrólise de água acidulada com H_2SO_4 . Essa experiência mostra que o volume de H_2 (g) liberado corresponde ao dobro do volume de O_2 (g).

OBSERVAÇÃO

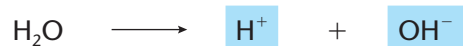
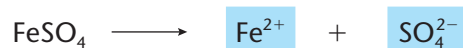
Em soluções aquosas concentradas de H_2SO_4 (cerca de 50% de H_2SO_4), o anodo irá oxidar o H_2SO_4 a $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$, o qual, por hidrólise, produzirá H_2O_2 :



Esse é, aliás, um processo industrial de produção de água oxigenada.

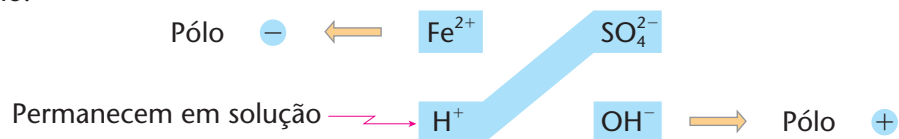
3º exemplo — eletrólise de FeSO_4 em solução aquosa diluída, com eletrodos inertes

Temos as seguintes ionizações:



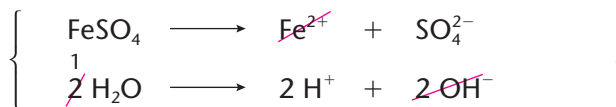
Os íons formados (Fe^{2+} , SO_4^{2-} , H^+ , OH^-) serão descarregados na ordem que obedeça ao esquema da facilidade de descarga (página 339).

Em resumo:

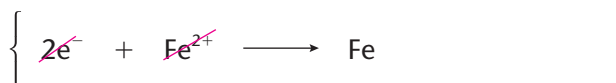


As reações serão:

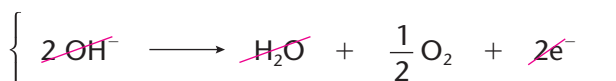
Ionizações iniciais:



No pólo $-$ (redução catódica):

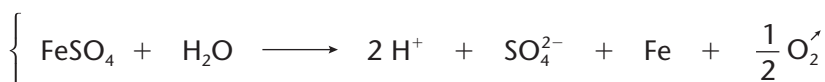


No pólo $+$ (oxidação anódica):

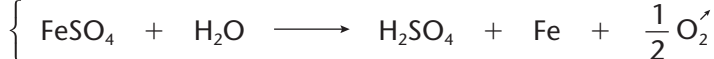


Somando as quatro equações, temos a reação global abaixo

Reação global da eletrólise:



Equivalente a:



Nesse exemplo sofrem eletrólise **em parte o soluto e em parte o solvente**; além disso, a solução vai se tornando cada vez mais ácida, devido à formação de H_2SO_4 .

Conclusão

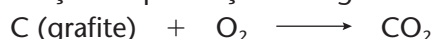
Pelos três exemplos vistos, podemos concluir que, dependendo da solução, **pode haver eletrólise só do soluto, só do solvente (água) ou de ambos**.

Por outro lado, analisando a reação final, podemos ver se a solução sofre diluição ou concentração; se a solução vai se tornando ácida ou básica; etc.

5 ELETRÓLISE EM SOLUÇÃO AQUOSA COM ELETRODOS ATIVOS (OU REATIVOS)

Em qualquer eletrólise, os eletrodos devem, evidentemente, ser bons condutores de eletricidade; isso nos obriga a utilizar eletrodos metálicos ou de grafite. Por outro lado, o eletrodo pode sofrer corrosão devido à passagem da corrente elétrica ou devido às substâncias formadas na eletrólise.

O eletrodo de grafite, por exemplo, resiste a quase tudo, exceto ao oxigênio, pois, sendo uma variedade de carbono, ele sofre oxidação na presença de oxigênio:



Os eletrodos metálicos funcionam bem na posição de catodo. **Na posição de anodo**, porém, o metal pode ser rapidamente corroído, ou melhor, pode participar da própria eletrólise, uma vez que:

- o anodo é um oxidante poderoso;
- os metais (Me) têm uma tendência natural de perder elétrons (oxidação):



Chega-se então a uma situação extrema, na qual o **anodo ou pólo positivo "prefere" retirar elétrons do próprio metal que o constitui, em vez de descarregar os ânions existentes em solução**; desse modo, o próprio anodo vai sendo desgastado ou corroído.

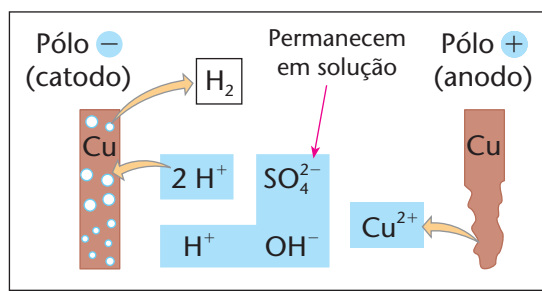
Aliás, essa situação é bastante comum; **praticamente todos os metais acima do cobre** ($E^0 = +0,34 \text{ V}$) na tabela dos potenciais-padrão de eletrodo **irão sofrer oxidação eletrolítica** se forem colocados como anodo em uma célula eletrolítica. Nesses casos, diremos que o eletrodo é **não inerte** ou **ativo**, uma vez que ele está tomando parte na reação de eletrólise.

1º exemplo — eletrólise de H₂SO₄ em solução aquosa diluída, com eletrodos de cobre

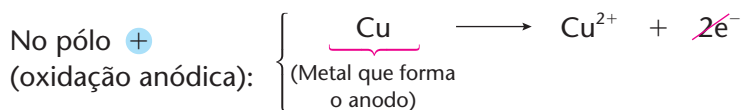
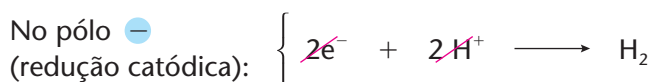
Na solução aquosa, temos as seguintes ionizações:



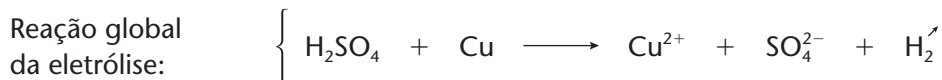
O pólo \ominus tem, como única opção, a descarga do H^+ . O pólo \oplus , porém, poderia optar por retirar elétrons do SO_4^{2-} ou do OH^- ou, agora, do próprio anodo (que é o metal cobre), segundo a equação $\text{Cu}^0 \longrightarrow \text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^-$. Como essa última oxidação é mais fácil, ela será, sem dúvida, a preferida. Teremos, então, o esquema:



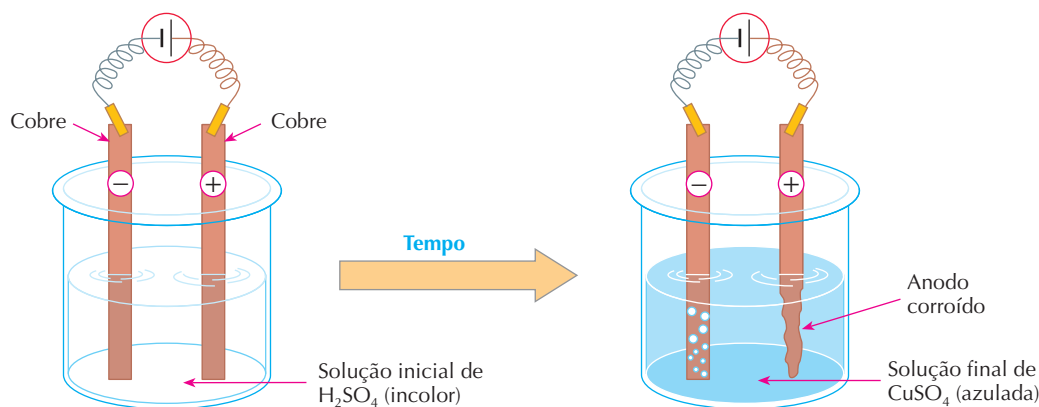
Reações da eletrólise:



Somando as três equações, temos a reação global abaixo



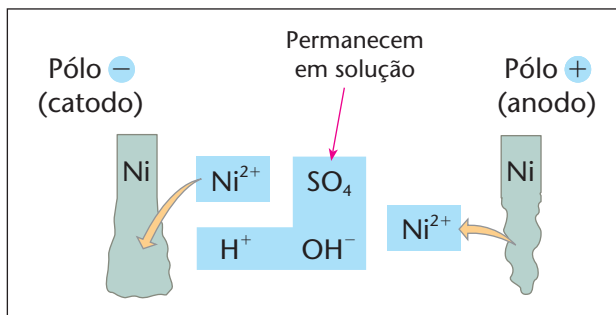
Esquemáticamente:



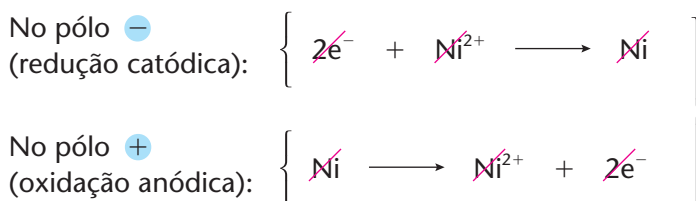
É interessante notar que a reação $\text{Cu} + \text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow \text{CuSO}_4 + \text{H}_2$ não é espontânea. O Cu, estando abaixo do H na tabela de potenciais-padrão de eletrodo, não pode deslocar o H^+ dos ácidos; no entanto aqui a reação se efetuou, pois foi forçada a isso pela passagem da corrente elétrica.

2º exemplo — eletrólise de NiSO₄ em solução aquosa diluída, com anodo de níquel

Vamos raciocinar como no exemplo anterior. Lembrando que agora o pólo $-$ tem duas opções (descarregar o H^+ ou o Ni^{2+}), concluímos, pela tabela de potenciais-padrão, que a descarga do Ni^{2+} é a mais fácil, e chegamos ao esquema:

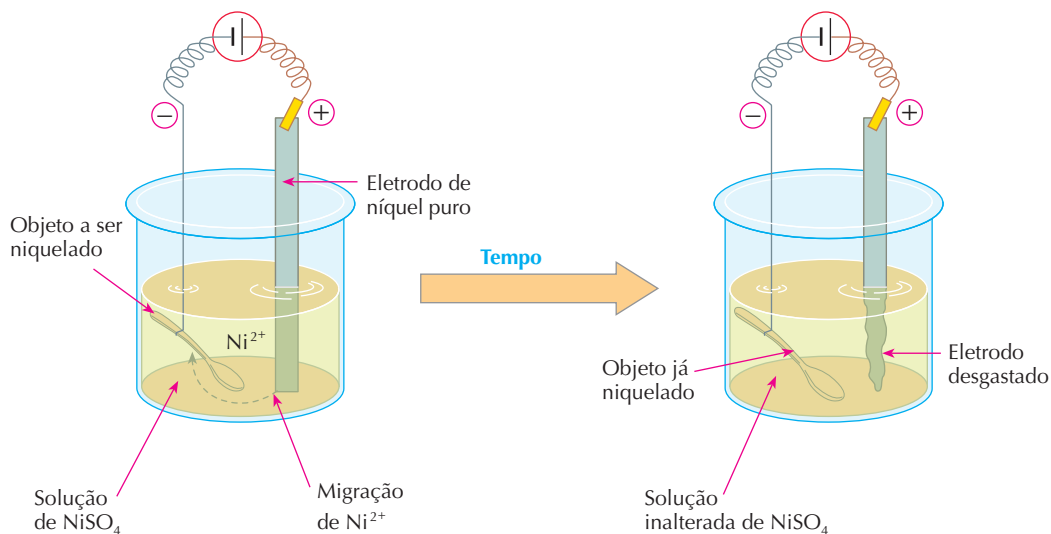


Reações da eletrólise:



Soma: { Zero

Nesse caso, a soma é zero, porque a eletrólise não altera a solução; a corrente elétrica apenas transporta o níquel do anodo para o catodo. Esquemáticamente:



Como podemos ver, se o catodo é um objeto metálico, ligado ao pólo $-$, ele será recoberto com níquel metálico; esse é o processo usual de **niquelagem**. De modo idêntico podem ser feitas a cromagem, a prateação ou a douração eletrolítica dos objetos metálicos; esses processos recebem o nome genérico de **galvanização** ou **eletrólise**.

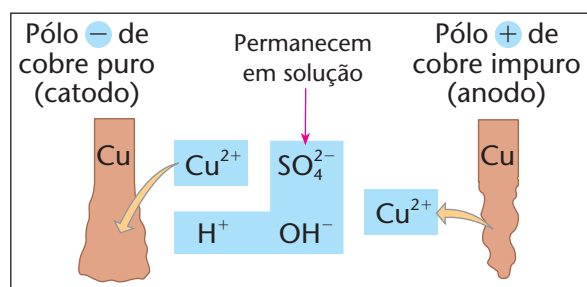
Outro exemplo semelhante é a fabricação eletrolítica da folha-de-flandres ou lata comum (para a fabricação de latas de óleos, de conservas, de doces, etc.); nesse caso, uma chapa de aço recebe um depósito eletrolítico de estanho.

OBSERVAÇÃO

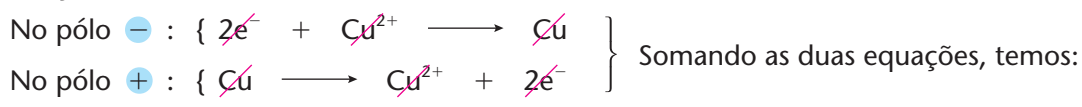
Para uma galvanização ser perfeita, dando uma película metálica uniforme e bem aderida ao objeto, muitos cuidados são necessários: a composição da solução deve ser mais complexa; deve-se controlar a concentração, o pH e a temperatura da solução, bem como a intensidade da corrente elétrica. Caso contrário, o metal não adere bem ao objeto, isto é, a película metálica acaba se soltando. Em casos extremos, o metal nem chega a aderir ao objeto, caindo no fundo da célula eletrolítica, sob forma de pó metálico (note que esse resultado interessa na fabricação eletrolítica de **metais em pó**).

3º exemplo — eletrólise de CuSO_4 em solução aquosa, com anodo de cobre impuro e catodo de cobre puro

No que diz respeito às reações, esse exemplo é idêntico ao anterior:

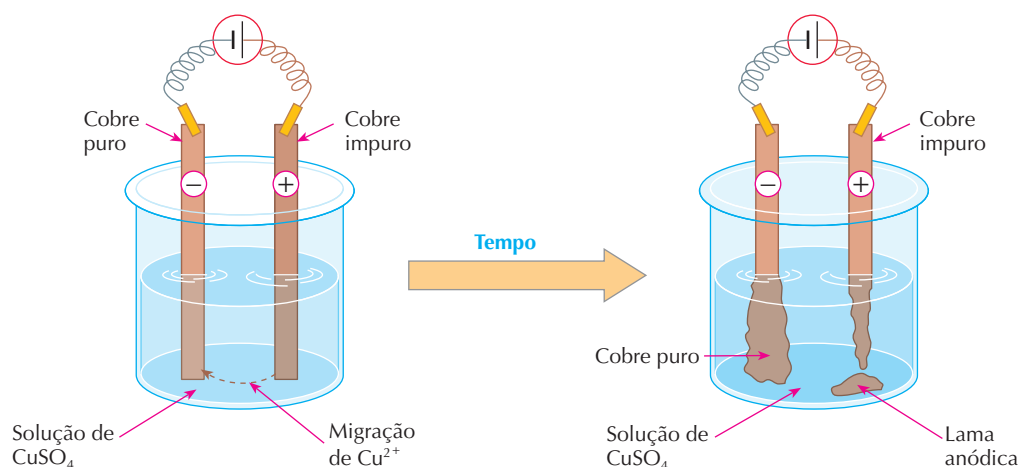


Reações da eletrólise:



Soma: { Zero

Esquema:



Nesse caso, a corrente elétrica apenas transporta cobre **puro** do anodo para o catodo; as impurezas existentes no anodo ou ficam em solução, ou precipitam, formando a chamada **lama anódica**. Esse processo é chamado **refino eletrolítico** e permite obter cobre com pureza da ordem de 99,9%, que é chamado **cobre eletrolítico** e é indispensável à fabricação de fios elétricos (as impurezas diminuem exageradamente a condutividade elétrica dos metais).

Embora dispendioso, o refino eletrolítico é o melhor método de purificação dos metais. Além do cobre, também o zinco, o chumbo e outros metais são, atualmente, purificados por esse processo.

6

COMPARANDO O FUNCIONAMENTO DAS PILHAS COM A ELETRÓLISE

Pilhas e eletrólise são processos opostos:

No tocante ao funcionamento e às reações:

NA PILHA { Funcionamento espontâneo

Fluxo espontâneo de elétrons

Reação espontânea

$$\text{Zn} + \text{Cu}^{2+} \longrightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{Cu}$$

Pólo $-$ = Anodo \Rightarrow Oxidação
Pólo $+$ = Catodo \Rightarrow Redução

NA ELETRÓLISE { Funcionamento forçado

Fluxo de elétrons forçado pelo gerador

Reação forçada

$$\text{Zn} + \text{Cu}^{2+} \longleftarrow \text{Zn}^{2+} + \text{Cu}$$

Pólo $+$ = Anodo \Rightarrow Oxidação
Pólo $-$ = Catodo \Rightarrow Redução

Observe os dois casos: no anodo, ocorre uma oxidação e no catodo, uma redução; os sinais $+$ e $-$, contudo, são invertidos.

No tocante à tabela dos potenciais-padrão de eletrodo:

Zn ($E^0 = -0,76 \text{ V}$)

Os elétrons descem espontaneamente do Zn ao Cu^{2+} , resultando daí:

Cu²⁺ ($E^0 = +0,34 \text{ V}$) $\Delta E^0 = 1,10 \text{ V}$

Zn²⁺

Os elétrons sobem do Cu para o Zn^{2+} "empurrados" pelo gerador, que deve ter fem $> 1,10 \text{ V}$

Cu

ATIVIDADES PRÁTICAS

ATENÇÃO: O material marcado com asterisco (*) deve ser preparado PELO PROFESSOR em solução adequadamente diluída.

Nunca cheire nem experimente substância alguma utilizada nestas atividades.

1ª

Materiais

- 1 tubo em "U"
- 3 pilhas comuns de lanterna
- 2 pedaços de fios condutores
- KI (aq) 0,2 mol/L*
- solução de fenolftaleína
- suspensão de amido

Procedimento

- Monte a aparelhagem como indicado no esquema.
- Observe os resultados e anote-os no caderno.

Pergunta

- 1) Explique o que ocorreu.

2ª

Materiais

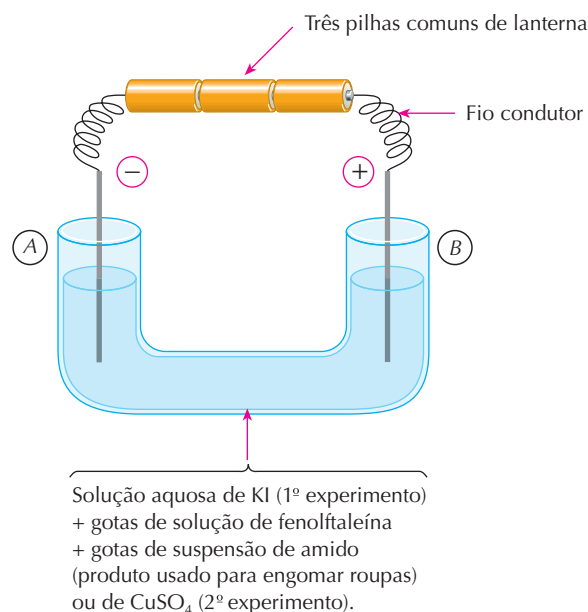
- 1 tubo em "U"
- 3 pilhas comuns de lanterna
- 2 pedaços de fios condutores
- CuSO_4 (aq) 0,2 mol/L*
- 1 moeda limpa

Procedimento

- Monte a aparelhagem como indicado no esquema anterior.
- Observe os resultados e anote no caderno.

Pergunta

- 1) O que ocorreu? Explique.



REVISÃO

Responda em seu caderno

- a) O que é eletrólise?
- b) Em que situação ocorrerá uma eletrólise?
- c) Que eletrólito é utilizado na eletrólise ígnea?
- d) Na eletrólise, como é denominado o pólo positivo e o que ele provoca? E como é denominado o pólo negativo e o que ele provoca?
- e) Que decomposições podem ocorrer na eletrólise em solução aquosa?
- f) Na eletrólise em solução aquosa, como varia a descarga dos cátions e dos ânions na tabela dos potenciais-padrão de eletrodo?

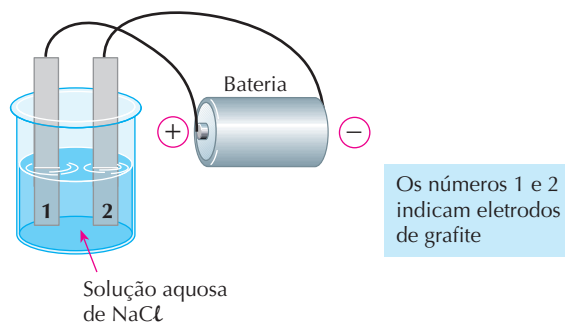


EXERCÍCIOS

Registre as respostas em seu caderno

Exemplos de eletrólise

- (UFPE) A eletrólise do cloreto de sódio fundido produz sódio metálico e gás cloro. Nesse processo, cada íon:
 - sódio recebe dois elétrons.
 - cloreto recebe dois elétrons.
 - sódio recebe um elétron.
 - cloreto perde dois elétrons.
 - sódio perde um elétron.
- (PUC-SP) Para obter potássio e cloro a partir de KCl sólido, deve-se fazer uma eletrólise com eletrodos inertes. Qual a alternativa incorreta?
 - Para que a eletrólise ocorra, é preciso fundir a amostra de KCl .
 - O ânion Cl^- será oxidado no ânodo.
 - O cátion K^+ será reduzido no cátodo.
 - O potássio obtido deverá ser recolhido em recipiente contendo água, para evitar o seu contato com o ar.
 - Se os eletrodos fossem de cobre, o cloro formado reagiria com ele.
- (UFRGS-RS) Um estudante apresentou um experimento sobre eletrólise na feira de ciências de sua escola. O esquema do experimento foi representado pelo estudante em um cartaz como o reproduzido abaixo.



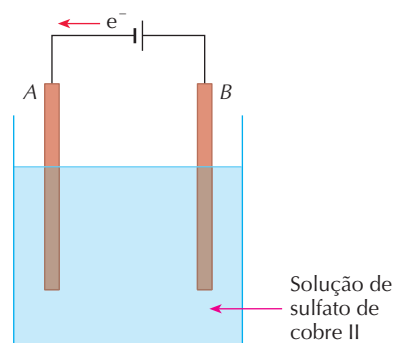
Em outro cartaz, o aluno listou três observações que realizou e que estão transcritas abaixo.

- Houve liberação de gás cloro no eletrodo 1.
 - Formou-se uma coloração rosada na solução próxima ao eletrodo 2, quando se adicionaram gotas de solução de fenolftaleína.
 - Ocorreu uma reação de redução do cloro no eletrodo 1. Quais observações são corretas?
 - Apenas I.
 - Apenas II.
 - Apenas III.
 - Apenas I e II.
 - I, II e III.
- 4 (PUC-SP) Dados
- $$2 H^+ (aq) + 2e^- \rightleftharpoons H_2 (g) \quad E^0 = 0,0 V$$
- $$Na^+ (aq) + e^- \rightleftharpoons Na (s) \quad E^0 = -2,7 V$$
- A produção industrial de gás cloro (Cl_2) ocorre a partir da eletrólise de uma solução aquosa de cloreto de sódio. Sobre esse processo foram feitas algumas afirmações:
- O ânion cloreto é oxidado no anodo (pólo positivo) da cuba eletrolítica.
 - No catodo, o cátion sódio é reduzido, produzindo sódio metálico.
 - Nesse processo, também são produzidos gás hidrogênio (H_2) e solução aquosa de soda cáustica ($NaOH$). As afirmações corretas são:
 - apenas I.
 - apenas I e II.
 - apenas II e III.
 - apenas I e III.
 - todas.

- (FEI-SP) Em relação à eletrólise de uma solução aquosa concentrada de $CuCl_2$, qual a afirmativa errada?
 - Há deposição de cobre metálico no eletrodo negativo.
 - Há formação de cloro gasoso no eletrodo positivo.
 - Os íons Cu^{2+} são reduzidos.
 - Os íons Cl^- são oxidados.
 - A reação que se passa na eletrólise pode ser representada pela equação:

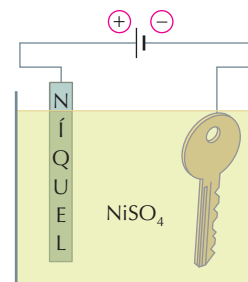
$$Cu(s) + Cl_2 \rightleftharpoons Cu^{2+}(aq) + 2Cl^-(aq)$$

- (Unicamp-SP) Um processo de purificação de cobre metálico consiste em passar uma corrente elétrica por uma solução aquosa de sulfato de cobre II, de cor azul, durante determinado intervalo de tempo. Nessa solução são mergulhados dois eletrodos de cobre metálico, sendo um de cobre impuro. No transcorrer do processo, o cobre metálico vai se depositando sobre um dos eletrodos, ficando livre das impurezas. O desenho abaixo mostra esquematicamente a situação no início do processo.



- Em qual dos eletrodos, A ou B, se depositará cobre metálico? Justifique.
- A intensidade da cor azul é diretamente proporcional à concentração de Cu^{2+} na solução. Com base nessa informação e no processo de purificação acima descrito, responda se ao final do experimento a intensidade da cor azul terá aumentado, permanecido igual ou diminuído em relação à cor inicial. Justifique.

- (UFV-MG) O processo de galvanização consiste no revestimento metálico de peças condutoras que são colocadas como eletrodos negativos, em um circuito de eletrólise (observe o esquema ao lado).



Considere as seguintes afirmativas:

- Na chave, ocorre a reação

$$Ni^{2+} + 2e^- \longrightarrow Ni^0.$$
 - No pólo positivo, ocorre oxidação do níquel.
 - No pólo positivo, ocorre a reação:

$$Ni^0 \longrightarrow Ni^{2+} + 2e^-.$$
 - O eletrodo positivo sofre corrosão durante a eletrólise.
 - A chave é corroída durante o processo.
- A alternativa que contém apenas as afirmativas corretas é:
- I, II, III, IV e V.
 - I, II, III e IV.
 - I, II e III.
 - II e III.
 - I, II, III e V.

Comparando pilhas e eletrólise — o problema da recarga das baterias

Exercício resolvido

- 8 (UFC-CE) Observe o sistema eletroquímico indicado na figura 1, em que ocorre a reação espontânea:
- $$\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + \text{Ag}^+(\text{aq}) \longrightarrow \text{Ag}(\text{s}) + \text{Fe}^{3+}(\text{aq})$$
- $$E^0 = +0,028 \text{ V}$$
- a) Explique o que acontece após instalar uma fonte externa de potencial elétrico maior que 0,028 V (figura 2).
- b) Na reação espontânea, quem é o agente oxidante e por quê?

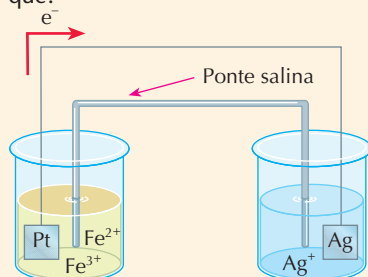


Figura 1

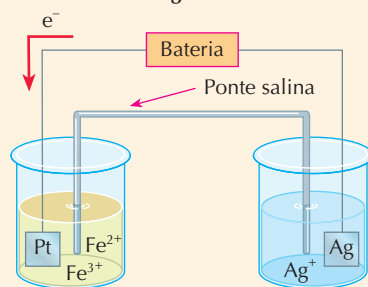


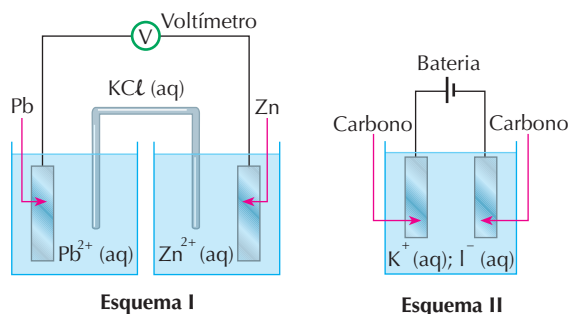
Figura 2

Resolução

- a) A fonte externa, de potencial elétrico maior que 0,028 V, irá **inverter** o fluxo de elétrons, invertendo, como decorrência, a equação dada no enunciado. Assim, na figura 2, teremos:
- $$\text{Ag}(\text{s}) + \text{Fe}^{3+}(\text{aq}) \longrightarrow \text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + \text{Ag}^+(\text{aq})$$
- b) A reação espontânea é a da pilha (figura 1), na qual a equação:
- $$\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + \text{Ag}^+(\text{aq}) \longrightarrow \text{Ag}(\text{s}) + \text{Fe}^{3+}(\text{aq})$$
- indica que o agente oxidante é o Ag^+ — que recebe elétrons e oxida o $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$ a $\text{Fe}^{3+}(\text{aq})$.

Reprodução proibida. Art.184 do Código Penal e Lei 9.610 de 19 de fevereiro de 1998.

- 9 (UFF-RJ) Os esquemas I e II ilustram transformações químicas:



Esquema I

Esquema II

- Observando-se os esquemas, pode-se assegurar que:
- no esquema I, ocorre uma reação não espontânea de oxi-redução.
 - no esquema I, a energia elétrica é convertida em energia química.
 - no esquema II, os eletrodos de carbono servem para manter o equilíbrio iônico.
 - no esquema II, a energia elétrica é convertida em energia química.
 - no esquema II, ocorre uma reação espontânea de oxi-redução.

- 10 (U. São Judas-SP) As baterias alcalinas de Ni-Cd usadas em celulares, filmadoras, calculadoras, relógios, telefones sem fio e flashes apresentam uma voltagem (diferença de potencial) sempre constante. Elas são seqüências de células de pólos negativos de cádmio e pólos positivos de óxido de níquel (III), com solução de hidróxido de potássio, KOH, como eletrólito. Nelas, ocorrem as seguintes reações:



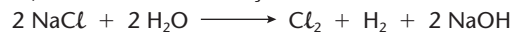
As baterias param de funcionar quando os hidróxidos insolúveis se depositam nos eletrodos. Para que elas voltem a funcionar, devemos fornecer energia elétrica de uma fonte externa, fazendo com que:

- a reação ocorra no sentido dos produtos, acumulando corrente elétrica.
- a reação ocorra no sentido dos reagentes, reduzindo o anodo.
- a reação ocorra no sentido dos produtos, oxidando o catodo.
- a reação ocorra no sentido dos reagentes, reduzindo o catodo.
- a reação ocorra no sentido dos reagentes, oxidando o anodo.

EXERCÍCIOS COMPLEMENTARES

Registre as respostas em seu caderno

- 11 (UFPR) O hidróxido de sódio, NaOH, o álcali industrialmente mais importante, é utilizado, entre outras aplicações, no tratamento da celulose para a fabricação da viscosa e do celofane. A preparação industrial de NaOH se dá através da eletrólise em solução aquosa do NaCl, de acordo com a reação abaixo:



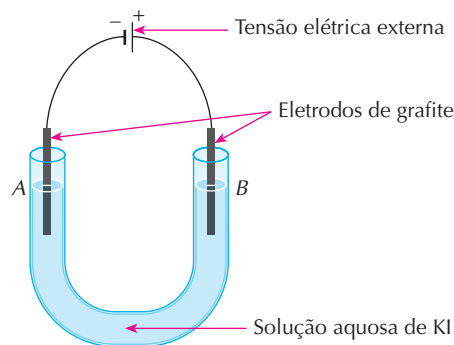
Em relação à eletrólise do NaCl, é correto afirmar:

- Na eletrólise, a oxidação ocorre no catodo.
- A eletrólise é uma reação não espontânea, exigindo a passagem de uma corrente elétrica para se processar.
- Somente compostos iônicos, como o NaCl, conduzem a corrente elétrica quando dissolvidos em água.
- O hidróxido de sódio apresenta tanto ligação iônica como covalente.
- O gás hidrogênio (H_2) é produzido durante a eletrólise pela redução preferencial do íon H^+ , em relação ao íon Na^+ . O cátion H^+ presente na solução aquosa se origina da ionização da água.

Dê como resposta a soma dos números das proposições corretas.

12 (EEM-SP) Uma solução aquosa diluída de cloreto de sódio é eletrolisada. No início, o gás produzido, no anodo, é esverdeado; depois, a mistura gasosa torna-se cada vez mais clara e, por fim, após exaustiva eletrólise, o produto gasoso é incolor. Explique o que ocorre e dê nomes aos gases formados em cada etapa.

13 (Fuvest-SP) Uma solução aquosa de iodeto de potássio (KI) foi eletrolisada, usando-se a aparelhagem esquematizada na figura. Após algum tempo de eletrólise, adicionaram-se algumas gotas de solução de fenolftaleína na região do eletrodo A e algumas gotas de solução de amido na região do eletrodo B. Verificou-se o aparecimento da cor rosa na região de A e da cor azul (formação de iodo) na região de B. Nessa eletrólise:



I. no pólo negativo, ocorre redução da água com formação de OH^- e de H_2 .

II. no pólo positivo, o iodeto ganha elétrons e forma iodo.

III. a grafite atua como condutora de elétrons.

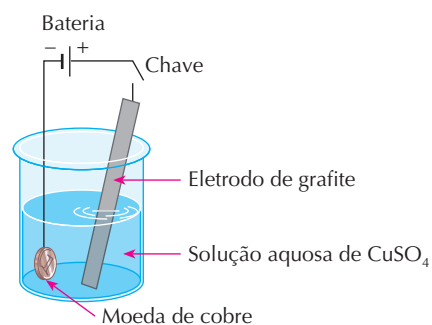
Dessas afirmações, apenas a:

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

14 (UFMG) A figura ao lado mostra um esquema utilizado para recuperar moedas de cobre antigas, parcialmente oxidadas.

Qual é o processo que ocorre na superfície da moeda?

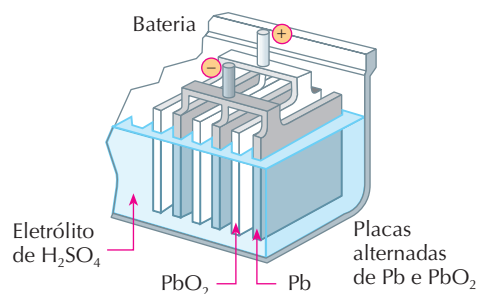
- $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Cu}(\text{s})$
- $\text{Cu}(\text{s}) \longrightarrow \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^-$
- $2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \longrightarrow \text{O}_2(\text{g}) + 4\text{H}^+(\text{aq}) + 4\text{e}^-$
- $4\text{OH}^-(\text{aq}) \longrightarrow \text{O}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 4\text{e}^-$
- $\text{O}_2(\text{g}) + 4\text{H}^+(\text{aq}) + 4\text{e}^- \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$



15 (Vunesp) "Piscina sem Química" é um anúncio envolvendo tratamento de água. Sabe-se, no entanto, que o tratamento consiste na adição de cloreto de sódio na água e na passagem dessa água por um recipiente dotado de eletrodos de cobre e de platina ligados a uma bateria de chumbo de automóvel.

- Com base nessas informações, discutir se a mensagem do anúncio é correta.
- Considerando os eletrodos inertes, escrever as equações das reações envolvidas que justificam a resposta anterior.

16 (UFBA) A bateria chumbo/ácido, utilizada na geração de energia elétrica para automóveis, pode ser recarregada pelo próprio dínamo do veículo.



Semi-reação	Potencial-padrão de redução E^0 (V)
$\text{PbO}_2(\text{s}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq}) + 4\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{PbSO}_4(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	-0,36
$\text{PbSO}_4(\text{s}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Pb}(\text{s}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$	+1,69

Associando-se as informações da tabela e da figura, é correto afirmar:

- O eletrodo de óxido de chumbo é o ânodo da bateria.
 - A diferença de potencial de 6 pilhas associadas em série é 12,30 V.
 - Uma semi-reação que ocorre na bateria é: $\text{Pb}(\text{s}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq}) \longrightarrow \text{PbSO}_4(\text{s}) + 2\text{e}^-$.
 - No processo de recarga, a placa de chumbo é o ânodo da bateria.
 - Quando ocorre a descarga da bateria, a densidade da solução diminui, devido ao consumo de íons sulfato e à formação de água.
 - Durante o processo de descarga da bateria, são envolvidos 4 elétrons.
- Dê como resposta a soma dos números das proposições corretas.

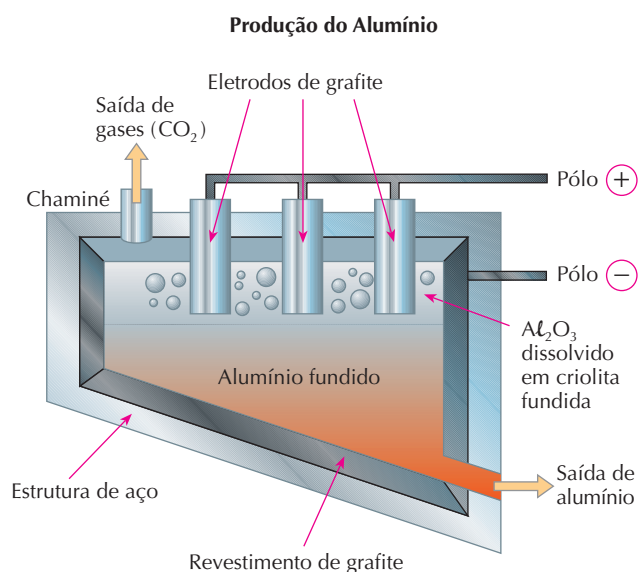
7 APLICAÇÕES DA ELETRÓLISE

Os processos de eletrólise são amplamente utilizados, tanto em laboratórios como nas indústrias químicas. Em laboratórios, é comum o uso de eletrólises em processos de **análise química** — por exemplo, quando avaliamos a quantidade de um certo cátion existente em uma solução, eletrolisando-o e pesando o metal resultante que fica depositado no catodo.

As aplicações industriais dos processos eletroquímicos são também muito importantes, apesar do grande problema representado pelo alto consumo de energia elétrica. Podemos então citar:

1ª) A **produção de elementos químicos** de alta reatividade — que, por isso mesmo, não podem ser obtidos por reações químicas comuns —, tais como metais alcalinos (Na e K), metais alcalino-terrosos (Ca e Mg), alumínio, halogênios (F_2 e Cl_2), etc.;

A eletrólise ígnea do Al_2O_3 , por exemplo, é uma das mais importantes atualmente; nessa reação, o Al_2O_3 é fundido com auxílio da criolita ($3 NaF \cdot AlF_3$) e produz **alumínio metálico**, segundo a reação $2 Al_2O_3 \longrightarrow 4 Al + 3 O_2$, no forno esquematizado abaixo.



Alumínio fundido escorre para o molde em uma indústria em São Paulo, SP.

Com base no exemplo da produção do alumínio, é interessante ressaltar que quase todos os metais, usados em nosso dia-a-dia, aparecem “oxidados” na natureza, principalmente na forma de óxidos ou sulfetos. Sendo assim, a maior parte dos processos metalúrgicos deve “reduzir” o metal, libertando-o em sua forma metálica. Com metais menos reativos que o alumínio ($E^0 > -1,66 V$), a redução é feita, em geral, com carvão (ou CO), que são **redutores baratos**. É o que acontece na produção do ferro ($Fe_2O_3 + 3 CO \longrightarrow 2 Fe + 3 CO_2$). Com metais mais reativos que o alumínio, porém, devemos dispor de um agente redutor mais enérgico — é aí que entra o poder redutor do pólo negativo (catodo) das células eletrolíticas.



Interior da Companhia Brasileira de Alumínio, Alumínio-SP.

2ª) A **produção de compostos químicos** de grande importância comercial, como NaOH (veja página 338), H_2O_2 , etc.

3ª) A **purificação ou refino eletrolítico** de vários metais, como o cobre (veja página 345), o zinco, o chumbo, etc.

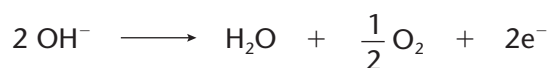
4ª) Os processos de **eletrodeposição de metais (galvanização)**, como a niquelagem, a cromagem, a prateação, a douração, etc. (é interessante notar que, atualmente, não só peças metálicas mas também peças de plástico podem ser cromadas, sendo usadas como grades, emblemas e calotas em automóveis, como peças de geladeiras e aparelhos de som, etc.).



Peça sendo cromada.

5ª) Os processos de **anodização**, que consistem em uma "oxidação forçada" da superfície de um metal, de modo a aumentar sua resistência à corrosão.

O exemplo mais comum de anodização é a que se faz com o alumínio. Já explicamos (página 325) que, sobre a superfície do alumínio, forma-se espontaneamente uma fina película de Al_2O_3 , que o protege da corrosão (é o fenômeno chamado de apassivação do alumínio). No caso da anodização, essa película protetora é reforçada por via eletroquímica. A peça de alumínio a ser anodizada é colocada como anodo (pólo positivo) em uma célula eletrolítica contendo solução aquosa diluída de H_2SO_4 . Com a passagem da corrente elétrica, teremos, no anodo, a reação:

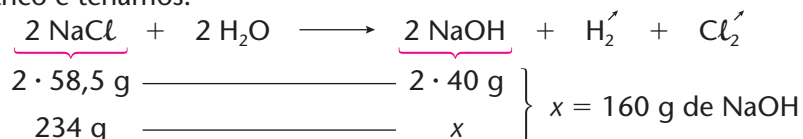


O oxigênio assim formado irá oxidar a superfície da peça de alumínio, anodizando-a. Adicionando-se corantes especiais à solução eletrolítica, inclusive, é possível colorir a peça de alumínio, como é feito, por exemplo, na fabricação de tampas coloridas de painéis.

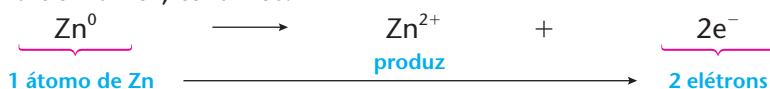


8 A ESTEQUIOMETRIA DAS PILHAS E DA ELETRÓLISE

Passemos agora ao estudo quantitativo das reações que ocorrem nas pilhas e nas eletrólises. Considerando que essas reações são reações como outras quaisquer, podemos concluir que elas obedecem a todos os critérios já vistos no cálculo estequiométrico. Assim, por exemplo, vamos supor que fosse perguntado: "qual é a massa, em gramas, de NaOH produzida pela eletrólise de 234 g de NaCl, em solução aquosa?". Escrita e balanceada a equação (veja página 338), resolveríamos o problema pelo cálculo estequiométrico e teríamos:



No entanto, é muito importante relacionar a **quantidade da substância** transformada com a **quantidade de eletricidade** associada a essa transformação. Assim, por exemplo, na oxidação que ocorre no anodo de uma pilha de Daniell, teríamos:



Portanto: 1 mol de átomos de Zn \longrightarrow 2 mols de elétrons

Ou ainda: massa molar (65,3 g) de Zn \longrightarrow Quantidade de eletricidade?

Como podemos resolver esse problema e chegar à quantidade de eletricidade mencionada na relação acima?

UM POUCO DE FÍSICA

Na eletricidade, a **quantidade de elétrons** que passa por um circuito elétrico corresponde à ideia de **quantidade de eletricidade (Q)** e é medida em **coulombs** (símbolo **C**).

A **intensidade da corrente elétrica (i)** é o quociente entre a quantidade de eletricidade (Q) que passou por um circuito e o intervalo de tempo (Δt) correspondente a essa passagem. Temos então:

$$i = \frac{Q}{\Delta t} \Rightarrow Q = i \cdot \Delta t$$

A intensidade de corrente elétrica é medida em **ampères (A)**, sendo que 1 ampère corresponde à passagem de 1 coulomb por segundo, em um dado ponto do circuito elétrico. Na prática, a intensidade de corrente elétrica é medida com o auxílio de um **amperímetro**.

Voltando ao problema mencionado, podemos dizer que o **primeiro passo** para sua resolução foi dado por Faraday, em 1834, quando verificou experimentalmente que, nas eletrólises:

A massa da substância eletrolisada é **diretamente proporcional** à quantidade de eletricidade que atravessa a solução.

Essa conclusão é chamada de **lei de Faraday** para a eletrólise e pode ser comprovada facilmente com uma célula eletrolítica, como mostramos ao lado:

Medimos a intensidade de corrente (i) no amperímetro, o intervalo de tempo (Δt) de passagem da corrente com um cronômetro e determinamos o aumento da massa (m) sofrido pelo catodo, devido à deposição de prata durante a eletrólise. Verificamos, então, que à proporção que aumentam i e Δt , aumentará também a massa m .

Um segundo passo importante para a estequiometria dos processos eletroquímicos foi dado por Millikan, em 1913, quando determinou a **carga de 1 elétron**, encontrando o valor de $1,6023 \cdot 10^{-19}$ coulomb. Com esse valor e com a constante de Avogadro ($6,023 \cdot 10^{23}$), podemos calcular a **carga elétrica de 1 mol de elétrons**:

$$\left. \begin{array}{l} 1 \text{ elétron} \text{ — } 1,6023 \cdot 10^{-19} \text{ coulomb} \\ 1 \text{ mol de elétrons} = 6,023 \cdot 10^{23} \text{ elétrons} \text{ — } x \end{array} \right\} x = 96.506 \text{ coulomb/mol}$$

Esse valor, que iremos usar como aproximadamente 96.500 coulomb/mol, é a chamada **constante de Faraday**.

Constante de Faraday é a carga elétrica de **1 mol** de elétrons e vale 96.500 coulomb/mol.

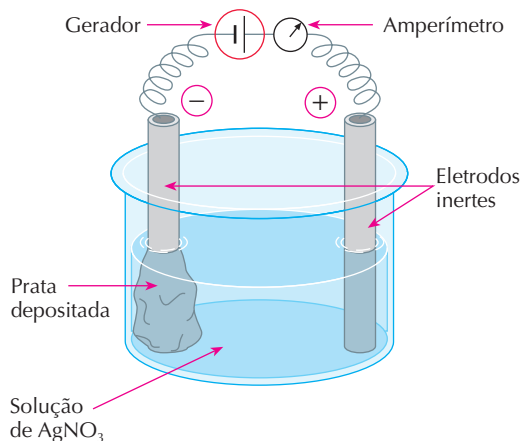
Michael Faraday

Físico e químico inglês, nasceu em 1791 e faleceu em 1867. Muitas pesquisas de Faraday foram importantes para o desenvolvimento da Física e da Química. Descobriu várias substâncias e isolou o benzeno. Na Física, foi um dos pioneiros da eletricidade e do eletromagnetismo, tendo descoberto a indução eletromagnética, o princípio da blindagem eletrostática (gaiola de Faraday) e a lei da eletrólise.



Robert Andrews Millikan

Físico norte-americano, nasceu em 1868 e faleceu em 1953. Realizou importantes pesquisas no campo da Mecânica Quântica e sobre os raios cósmicos. Durante cinco anos, efetuou medições cuidadosas para determinar a carga do elétron, em experimentos que consistiam em retardar (ou impedir) a queda de gotículas de óleo eletrizadas pela ação de um campo eletrostático. Por seus trabalhos, Millikan recebeu o Prêmio Nobel de Física de 1923.



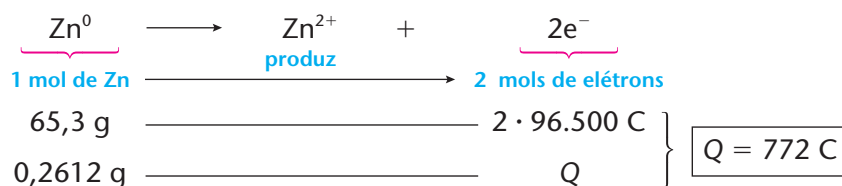
Aplicando os conceitos anteriores, podemos exemplificar dois tipos de cálculos de grande importância na Eletroquímica.

1º exemplo

Qual é a quantidade de eletricidade obtida em uma pilha de Daniell pela oxidação de 0,2612 g de zinco? (Massa atômica do Zn = 65,3.) E qual é a intensidade da corrente produzida, sabendo-se que a pilha funcionou durante 25 minutos e 44 segundos?

Resolução:

Este é um problema de **estequiometria das pilhas**, no qual retomamos a questão que ficou incompleta na página 352. Nesse caso, teremos o seguinte cálculo da quantidade de eletricidade:



Lembrando que o intervalo de tempo dado (25 minutos e 44 segundos) corresponde a:

$$\Delta t = 25 \cdot 60 + 44 = 1.544 \text{ s}$$

calculamos a intensidade da corrente que foi pedida:

$$i = \frac{Q}{\Delta t} = \frac{772}{1.544} \Rightarrow i = 0,5 \text{ A}$$

2º exemplo

Calcule a massa de cobre metálico depositada por uma corrente elétrica de 1,93 A que atravessa uma solução de sulfato cúprico durante 10 minutos (massa atômica do Cu = 63,5).

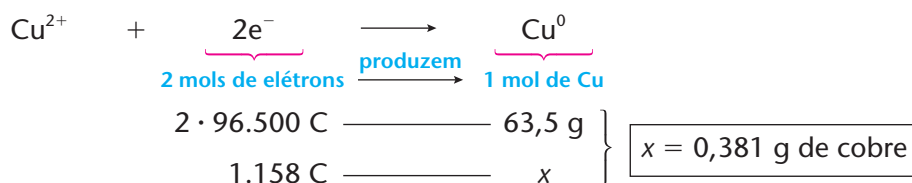
Resolução:

Agora, o problema é de **estequiometria de uma eletrólise**; sua resolução é, porém, idêntica à do exercício anterior.

$$\text{São dados no enunciado: } \left\{ \begin{array}{l} i = 1,93 \text{ A} \\ \Delta t = 10 \text{ min} = 10 \cdot 60 \Rightarrow \Delta t = 600 \text{ s} \end{array} \right.$$

$$\text{Portanto: } Q = i \cdot \Delta t = 1,93 \cdot 600 \Rightarrow Q = 1.158 \text{ C}$$

Na eletrólise do sulfato de cobre — CuSO_4 —, teremos deposição de cobre no catodo, segundo a equação:



REVISÃO

Responda em seu caderno

- Para que tipo de metais é utilizada a produção eletrolítica?
- O que é galvanização?
- Segundo Faraday, qual a relação entre a massa da substância eletrolisada e a quantidade de eletricidade que atravessa a célula eletrolítica?
- O que é constante de Faraday e qual o seu valor em coulombs?

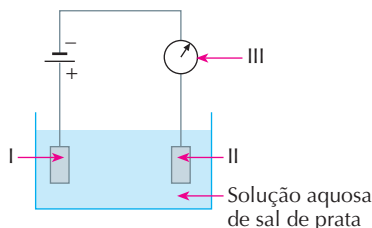


EXERCÍCIOS

Registre as respostas em seu caderno

O processo de eletrólise

- 17 (Fuvest-SP) O alumínio é produzido a partir do minério bauxita, do qual é separado o óxido de alumínio, que, em seguida, junto a um fundente, é submetido à eletrólise. A bauxita contém cerca de 50%, em massa, de óxido de alumínio. De modo geral, desde que o custo de energia elétrica seja o mesmo, perto de onde as indústrias de alumínio procuram se estabelecer?
- Zonas litorâneas, pela necessidade de grandes quantidades de salmoura para a eletrólise.
 - Centros consumidores de alumínio, para evitar o transporte de material muito dúctil e maleável e, portanto, facilmente deformável.
 - Grandes reservatórios de água, necessária para separar o óxido de alumínio da bauxita.
 - Zonas rurais, onde a chuva ácida, que corrói o alumínio, é menos freqüente.
 - Jazidas de bauxita, para não se ter de transportar a parte do minério (mais de 50%) que não resulta em alumínio.
- 18 (Enem-MEC) O alumínio se funde a 666 °C e é obtido à custa de energia elétrica, por eletrólise — transformação realizada a partir do óxido de alumínio a cerca de 1.000 °C. “A produção brasileira de alumínio, no ano de 1985, foi da ordem de 550.000 toneladas, tendo sido consumidos cerca de 20 kWh de energia elétrica por quilograma do metal. Nesse mesmo ano, estimou-se a produção de resíduos sólidos urbanos brasileiros formados por metais ferrosos e não-ferrosos em 3.700 t/dia, das quais 1,5% estima-se corresponder ao alumínio.” (Dados adaptados de FIGUEIREDO, P. J. M. *A sociedade do lixo: resíduos, a questão energética e a crise ambiental*. Piracicaba: Unimep, 1994.) Suponha que uma residência tenha objetos de alumínio em uso cuja massa total seja de 10 kg (panelas, janelas, latas, etc.). O consumo de energia elétrica mensal dessa residência é de 100 kWh. Sendo assim, na produção desses objetos utilizou-se uma quantidade de energia elétrica que poderia abastecer essa residência por um período de:
- 1 mês
 - 2 meses
 - 3 meses
 - 4 meses
 - 5 meses
- 19 (Fuvest-SP) Para pratear eletroliticamente um objeto de cobre e controlar a massa de prata depositada no objeto, foi montada a aparelhagem esquematizada na figura abaixo.



Nessa figura, I, II e III são o que, respectivamente?

- O objeto de cobre, uma chapa de platina e um amperímetro.
- Uma chapa de prata, o objeto de cobre e um volímetro.
- O objeto de cobre, uma chapa de prata e um volímetro.
- O objeto de cobre, uma chapa de prata e um amperímetro.
- Uma chapa de prata, o objeto de cobre e um amperímetro.

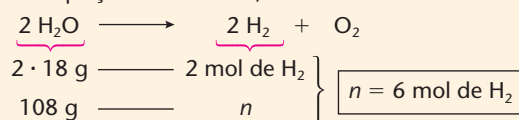
A estequiometria da eletrólise

Exercício resolvido

- 20 (Fuvest-SP) Quantos mols de hidrogênio se obtêm por eletrólise de 108 g de água?
- 1
 - 2
 - 4
 - 6
 - 8

Resolução

Já dissemos que a eletrólise é uma reação química como outra qualquer, de modo que os cálculos estequiométricos correspondentes seguem os esquemas habituais. Nesta questão, por exemplo, é necessário apenas um cálculo estequiométrico direto. Da equação da eletrólise, temos:



Alternativa d.

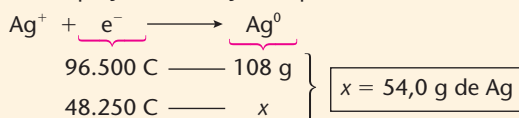
- 21 (UFRO) Para a produção de alumínio, partimos da bauxita, que, após uma “lavagem”, é processada para formar a alumina (Al_2O_3), a qual sofre decomposição eletrolítica para formar o Al. Se considerarmos 102 toneladas de alumina, a que corresponderá o alumínio produzido?
- 13,5 toneladas no cátodo da cuba eletrolítica.
 - 27,0 toneladas no ânodo da cuba eletrolítica.
 - 27,0 toneladas no cátodo da cuba eletrolítica.
 - 54,0 toneladas no ânodo da cuba eletrolítica.
 - 54,0 toneladas no cátodo da cuba eletrolítica.
- 22 (PUC-PR) Na eletrólise aquosa, com eletrodos inertes, de uma base de metal alcalino, obtêm-se 8,00 g de O_2 (g) no ânodo. Qual é o volume de H_2 (g), medido nas CNTP, liberado no cátodo? (Dados: $M_{\text{O}} = 1,00 \text{ g/mol}$; $M_{\text{H}} = 16,00 \text{ g/mol}$; volume molar = 22,4 L)
- 22,4 L
 - 5,6 L
 - 11,2 L
 - 33,6 L
 - 7,50 L

Exercício resolvido

- 23 (UFS-SE) Numa célula eletrolítica contendo solução aquosa de nitrato de prata flui uma corrente elétrica de 5,0 A durante 9.650 s. Nessa experiência, quantos gramas de prata metálica são obtidos?
- 108
 - 100
 - 54,0
 - 50,0
 - 10,0

Resolução

A quantidade de eletricidade que fluiu pela célula foi:
 $Q = i \cdot \Delta t = 5,0 \cdot 9\,650 = 48.250 \text{ C}$
 Pela equação de redução da prata, temos:



Alternativa c.



- 24 (FMTM-MG) O magnésio é um metal leve, prateado e maleável. Dentre as diversas aplicações desse metal, destacam-se as ligas metálicas leves para a aviação, rodas de magnésio para automóveis e como metal de sacrifício em cascos de navios e tubulações de aço. Industrialmente, o magnésio é obtido por eletrólise de $MgCl_2$ fundido. Qual a massa de magnésio metálico produzida quando uma corrente elétrica de 48.250 A atravessa uma cuba eletrolítica contendo cloreto de magnésio fundido durante 5 horas de operação em kg?
 Dados: $Mg^{2+} + 2e^- \longrightarrow Mg$
 massa molar do Mg = 24 g/mol
 96.500 C = carga elétrica transportada por um mol de elétrons
 1 coulomb (C) = 1 ampère (A) \times 1 segundo (s)
- a) 108,0 b) 81,0 c) 30,0 d) 22,5 e) 12,0
- 25 (Faap-SP) Uma peça de ferro constitui o catodo de uma célula eletrolítica, que contém uma solução aquosa de íons níquel (Ni^{2+}). Para niquelar a peça, faz-se passar pela célula uma corrente de 19,3 A. Calcule o tempo, em segundos, necessário para que seja depositada, na peça, uma camada de níquel de massa 0,59 g (dado: $A_{Ni} = 59$).
 (Dado: massa atômica do níquel = 59 g/mol.)
- 26 (FEI-SP) A deposição eletrolítica de 2,975 g de um metal de peso atômico 119 requereu 9.650 coulombs. Qual o número de oxidação desse metal?
- 27 (Cesgranrio-RJ) Na composição química da célula estão presentes sais minerais que desempenham importantes papéis. As espécies Na^+ e K^+ , por exemplo, respondem pelas cargas elétricas que provocam o potencial de ação responsável pelo impulso nervoso, como ocorre com os neurônios.
 Para a espécie Na^+ ganhar 1 mol de elétrons e se reduzir a Na^0 , a quantidade de eletricidade, em coulomb, será aproximadamente igual a:
 (Dado: carga do elétron = $1,602 \times 10^{-19}$ C)
- a) 19.300 b) 38.600 c) 57.900 d) 77.200 e) 96.500

Exercício resolvido

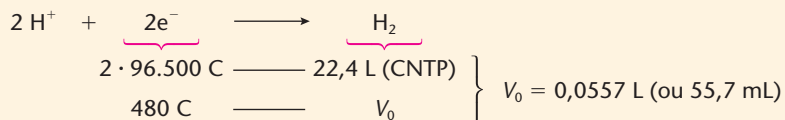
- 28 (FEI-SP) Calcule o volume de hidrogênio liberado a 27 °C e 700 mmHg pela passagem de uma corrente de 1,6 A durante 5 min por uma cuba contendo hidróxido de sódio.

Resolução

- Cálculo da quantidade de eletricidade usada:

$$Q = i \cdot \Delta t \Rightarrow Q = 1,6 \cdot 5 \cdot 60 \Rightarrow Q = 480 \text{ C}$$

- Cálculo do volume de hidrogênio liberado nas CNTP:



- Cálculo do volume de hidrogênio nas condições pedidas ($T = 300 \text{ K}$ e $P = 700 \text{ mmHg}$):

$$\frac{P_0 V_0}{T_0} = \frac{PV}{T} \Rightarrow \frac{760 \cdot 55,7}{273} = \frac{700 \cdot V}{300} \Rightarrow V = 66,45 \text{ mL}$$

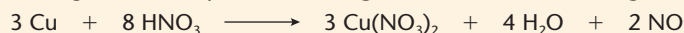
- 29 (FMI-MG) Submetem-se à eletrólise duas soluções: uma de $NaCl$ e outra de HBr . A carga utilizada é de 1 faraday. Quais são os volumes liberados de Cl_2 e Br_2 , nas CNTP?
- a) 12,1 L e 12,1 L c) 11,2 L e 11,2 L e) 15,2 L e 13,2 L
 b) 15,4 L e 15,4 L d) 16,5 L e 16,5 L

Exercício resolvido

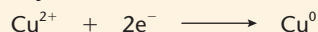
- 30 (Vunesp) 0,5 g de cobre comercial foi "dissolvido" em ácido nítrico, e a solução resultante foi eletrolisada até deposição total do cobre, com uma corrente de 4,0 A em 5 min. Qual a pureza desse cobre comercial?

Resolução

Este é um exemplo de cálculo estequiométrico envolvendo a pureza da amostra inicial. Dizer que o cobre comercial foi "dissolvido" em ácido nítrico significa dizer que o cobre reagiu com o ácido nítrico, segundo a equação:



Em seguida, devido à eletrólise, ocorre a redução:

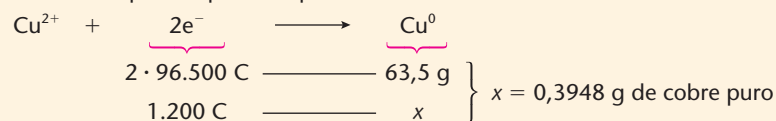


- Cálculo da quantidade de eletricidade usada na eletrólise:

$$Q = i \cdot \Delta t \Rightarrow Q = 4,0 \cdot 5 \cdot 60 \Rightarrow Q = 1.200 \text{ C}$$



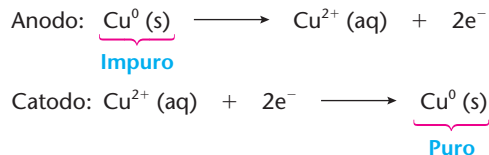
- Cálculo da massa de cobre puro depositada pela eletrólise:



- Cálculo da porcentagem de pureza do cobre comercial:

$$\left. \begin{array}{r} 0,5 \text{ g de cobre comercial} \longrightarrow 100\% \\ 0,3948 \text{ g de cobre puro} \longrightarrow P \end{array} \right\} P = 78,96\% \text{ de pureza}$$

- 31 (PUC-RJ) A massa de uma barra de cobre contendo impurezas é de 100 g. Para separar tais impurezas do cobre metálico, utilizou-se a seguinte célula eletrolítica:

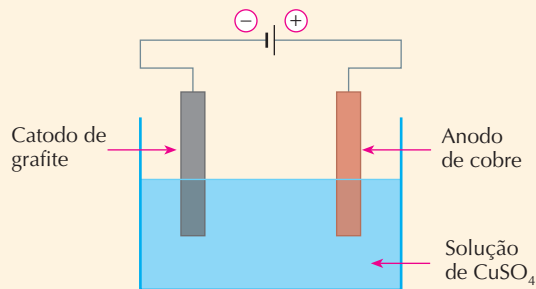


Após cerca de 5 h e 22 min (19.320 s) sob corrente de 10 A, todo cobre havia sido purificado. Qual a massa correspondente às impurezas que havia na barra não tratada?

Exercício resolvido

- 32 (Uerj) Considere a célula eletrolítica ao lado. Eletrolisando-se, durante 5 minutos, a solução de CuSO_4 com uma corrente elétrica de 1,93 A, verificou-se que a massa de cobre metálico depositada no catodo foi de 0,18 g. Em função dos valores apresentados acima, o rendimento do processo foi igual a:

- 94,5%
- 96,3%
- 97,2%
- 98,5%



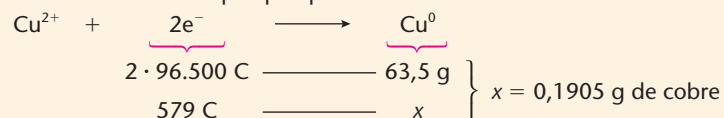
Resolução

Este é um exemplo de cálculo estequiométrico envolvendo o rendimento da reação.

- Cálculo da quantidade de eletricidade usada na eletrólise:

$$Q = i \cdot \Delta t \Rightarrow Q = 1,93 \cdot 5 \cdot 60 \Rightarrow Q = 579 \text{ C}$$

- Cálculo da massa de cobre que seria depositada no catodo se o rendimento da eletrólise fosse total (100%), o que equivaleria a ter uma eletrólise sem qualquer perda:



- Considerando que, no catodo, foi depositado apenas 0,18 g de cobre (dado do problema), concluímos que:

$$\left. \begin{array}{r} \text{com } 0,1905 \text{ g de Cu} \longrightarrow 100\% \text{ de rendimento} \\ \text{com } 0,18 \text{ g de Cu} \longrightarrow R \end{array} \right\} R = 94,48\% \approx 94,5\%$$

Alternativa a.

- 33 (Ufes) Uma célula eletrolítica industrial, para produzir alumínio, utiliza uma corrente de 19.300 A. Admitindo uma eficiência de 90% no processo industrial, pode-se afirmar que em um dia são produzidos aproximadamente:
- 420 kg
 - 500 kg
 - 210 kg
 - 350 kg
 - 140 kg

A concentração das soluções nas questões de eletrólise

Exercício resolvido

- 34 (Cesgranrio-RJ) Em uma cuba eletrolítica, utilizou-se uma corrente de 3 A para depositar toda a prata existente em 400 mL de uma solução 0,1 M de AgNO_3 (Dados: 1 F = 96.500 C; massas atômicas: Ag = 108; N = 14; O = 16). Com base nesses dados, podemos afirmar que o tempo necessário para realizar a operação foi próximo de:
- 21 min
 - 10 min
 - 5 min
 - 3 min
 - 2 min

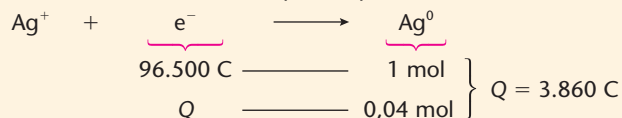
Resolução

- Cálculo da quantidade de AgNO_3 (e de Ag) existente na solução:

$$\left. \begin{array}{l} 1 \text{ L (1.000 mL) de solução} \text{ ————— } 0,1 \text{ mol de } \text{AgNO}_3 \\ 400 \text{ mL de solução} \text{ ————— } n \end{array} \right\} n = 0,04 \text{ mol de } \text{AgNO}_3$$

Conseqüentemente, 0,04 mol de AgNO_3 encerra 0,04 mol de Ag .

- Cálculo da quantidade de eletricidade necessária para depositar esse 0,04 mol de Ag :



- Cálculo do tempo necessário a essa eletrólise:

$$Q = i \cdot \Delta t \Rightarrow 3.860 = 3 \cdot \Delta t \Rightarrow t = 1.286,66 \text{ s}$$

Esse último valor, dividido por 60 segundos, nos dá 21,44 minutos, que é aproximadamente 21 minutos.

Alternativa a.

- 35 (UFSCar-SP) Para decompor totalmente o NaCl presente em 0,2 L de uma solução, usando uma corrente de 6 A, o tempo necessário foi de 2 h 40 min 50 s. Qual a molaridade da solução?
- 36 Através de 100 mL de uma solução contendo 2,841 g de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, fizeram-se passar 965 coulombs. Qual é a concentração mol/L de Zn^{2+} , na solução, após a eletrólise? (Dados: massas atômicas: N = 14; O = 16; Zn = 65,4)

Células eletrolíticas ligadas em série

Exercício resolvido

- 37 (ITA-SP) Uma cuba eletrolítica com eletrodos de cobre e contendo solução aquosa de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ é ligada em série com outra provida de eletrodos de prata e contendo solução aquosa de AgNO_3 . Esse conjunto de cubas em série é ligado a uma fonte durante certo intervalo de tempo. Nesse intervalo de tempo, um dos eletrodos de cobre teve um incremento de massa de 0,64 g. O incremento de massa em um dos eletrodos da outra célula deve ter sido:

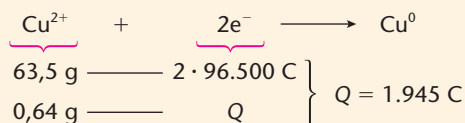
- a) 0,32 g b) 0,54 g c) 0,64 g d) 1,08 g e) 2,16 g

Resolução

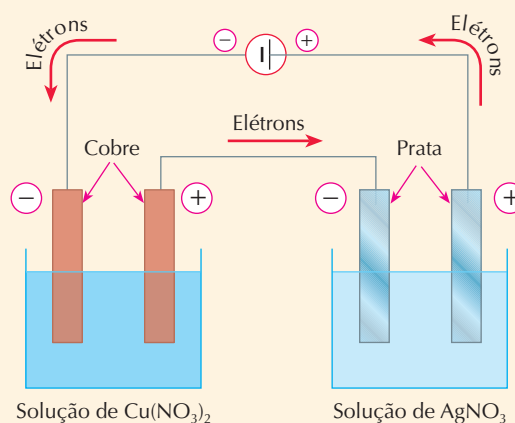
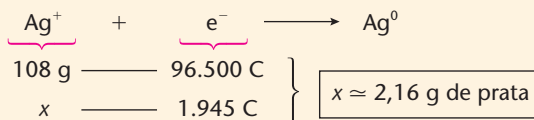
As células ou cubas eletrolíticas estão **ligadas em série**. Conseqüentemente serão percorridas pela **mesma quantidade de eletricidade**, como mostramos ao lado.

Seja então Q a quantidade de eletricidade que passa pelas duas cubas. Temos então:

- na 1ª cuba:



- na 2ª cuba (por onde também passarão os 1.945 coulombs):



- 38 (FEI-SP) Duas cubas eletrolíticas dotadas de eletrodos inertes, ligados em série, contêm respectivamente solução aquosa de AgNO_3 e solução aquosa de KI . Certa quantidade de eletricidade acarreta a deposição de 108 g de prata na primeira cuba (massas atômicas: H = 1; I = 127; Ag = 108; N = 14; O = 16; K = 39). Em relação às quantidades e à natureza das substâncias liberadas, respectivamente, no cátodo e no ânodo da segunda, pode-se dizer:

- a) 11,2 L (CNPT) H_2 e 5,6 L (CNPT) O_2 c) 11,2 L (CNPT) H_2 e 127 g de I_2 e) 11,2 L (CNPT) H_2 e 63,5 g de I_2
 b) 5,6 L (CNPT) O_2 e 63,5 g de I_2 d) 5,6 L (CNPT) O_2 e 127 g de I_2

- 39 (UEL-PR) Considere duas soluções aquosas, uma de nitrato de prata (AgNO_3) e outra de um sal de um metal X, cuja carga catiônica não é conhecida. Quando a mesma quantidade de eletricidade passa através das duas soluções, 1,08 g de prata e 0,657 g de X são depositados (massas molares: Ag = 108 g/mol; X = 197 g/mol).

Com base nessas informações, é correto afirmar que a carga iônica de X é:

- a) -1 b) +1 c) +2 d) +3 e) +4

A estequiometria das pilhas elétricas

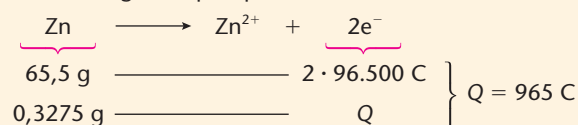
Exercício resolvido

- 40 (EEM-SP) Um rádio de pilha ficou ligado durante a partida de um jogo de futebol. Nesse período sua cápsula de zinco sofreu um desgaste de 0,3275 g, tendo originado uma corrente de 0,3216 A. Qual foi a duração da narração do jogo, em minutos? (Dados: massa atômica do Zn = 65,5; 1 F = 96.500 C.)

Resolução

Não há nenhuma diferença entre a estequiometria das pilhas elétricas e a estequiometria dos processos eletrolíticos, uma vez que as duas se baseiam no mesmo princípio, que são as reações de oxi-redução. Sendo assim, teremos:

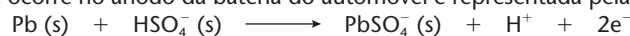
- Cálculo da quantidade de eletricidade gerada pela pilha:



- Cálculo do tempo de funcionamento da pilha (isto é, a duração do jogo):

$$Q = i \cdot \Delta t \Rightarrow 965 = 0,3216 \cdot \Delta t \Rightarrow t = 3.000 \text{ s ou } t = 50 \text{ min}$$

- 41 (Cesgranrio-RJ) A reação que ocorre no anodo da bateria do automóvel é representada pela equação:



Ou seja:



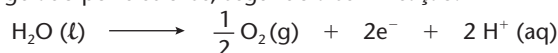
Verifica-se que 0,207 g de chumbo no anodo é convertido em PbSO₄, quando a bateria é ligada por 1 s. Qual a corrente fornecida pela bateria?

- a) 48,3 A b) 193 A c) 193.000 A d) 96,5 A e) 96.500 A
- 42 (Fatec-SP) A reação que ocorre no catodo de uma pilha seca (pilha de lanterna) é:
- $$2 \text{MnO}_2 (\text{s}) + 2 \text{NH}_4^+ (\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow 2 \text{MnO(OH)} (\text{s}) + 2 \text{NH}_3 (\text{aq})$$
- Se um catodo contiver 4,35 g de MnO₂ e a pilha fornecer uma corrente de 2 mA, durante quanto tempo ela funcionará até que se esgotem seus reativos? (Dados: massa molar do MnO₂ = 87 g/mol; 1 F = 96.500 C; 1 A = 10³ mA)

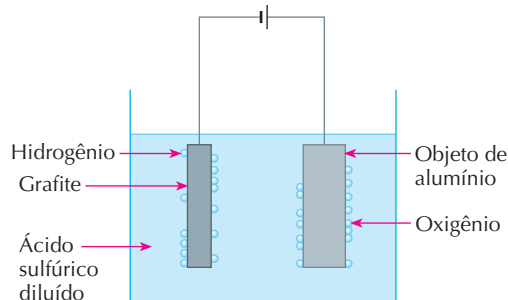
EXERCÍCIOS COMPLEMENTARES

Registre as respostas em seu caderno

- 43 (UFMG) O alumínio é o segundo metal mais utilizado no mundo. Sua resistência à corrosão é devida à camada aderente e impermeável de óxido que se forma sobre a superfície do metal. Essa camada protetora pode ser tornada mais espessa através de um processo denominado anodização (figura abaixo). Nesse processo, oxigênio é gerado por eletrólise, segundo a semi-reação:



O oxigênio reage, em seguida, com o alumínio, formando o óxido correspondente.



Com referência ao exposto, qual a afirmativa falsa?

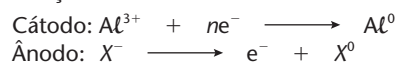
- a) A anodização aumenta a resistência do alumínio à corrosão.
b) O fluxo de elétrons, pelo circuito externo, ocorre na direção do objeto de alumínio.

- c) O objeto de alumínio constitui o anodo da célula eletroquímica.
d) O processo de anodização consome energia elétrica.

- 44 (Vunesp) Um químico quer extrair todo o ouro contido em 68,50 g de cloreto de ouro (III) di-hidratado, AuCl₃ · 2 H₂O, através da eletrólise de solução aquosa do sal. Identifique a massa de ouro obtida, após redução de todo o metal (Dados: massas molares: AuCl₃ · 2 H₂O = 342,5 g/mol; Au = 200,0 g/mol).

- a) 34,25 g c) 44,70 g e) 100,0 g
b) 40,00 g d) 68,50 g

- 45 (Uespi) Na eletrólise de um certo composto de alumínio (AlX_n), as reações nos eletrodos foram:



Eletrolisando-se uma certa massa de AlX_n, encontraram-se no cátodo 5,4 gramas de alumínio e no ânodo 0,6 mol do elemento X (dado: massa atômica do Al = 27).

Qual deve ser o valor de n?

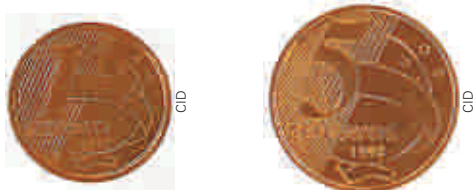
- a) 1 b) 3 c) 2 d) 4 e) 5

- 46 (PUC-SP) Passando-se 2,4 · 10²⁰ elétrons através da célula eletrolítica contendo sal cúprico, a massa do metal liberada será, aproximadamente, igual a:

- a) 6,3 mg c) 25,4 mg e) 63,5 mg
b) 12,7 mg d) 31,7 mg



- 47 (EEM-SP) Numa solução aquosa de $\text{Me}(\text{NO}_3)_3$ circula, durante 30 min, uma corrente de 1,072 A, depositando 1,400 g do metal. Qual a massa atômica desse metal? (Dados: 1 faraday = 96.500 C)
- 48 (Univali-SC) Em um processo eletrolítico, 10 pilhas são necessárias para depositar 0,025 mol de cobre metálico, a partir de uma solução de Cu^{+2} . Qual é o número de mols de elétrons que uma pilha é capaz de fornecer antes de se esgotar?
- a) $5,0 \cdot 10^{-2}$
 b) $2,5 \cdot 10^{-2}$
 c) $5,0 \cdot 10^{-3}$
 d) $2,5 \cdot 10^{-4}$
 e) $5,0 \cdot 10^{-4}$
- 49 (Uerj) As novas moedas de centavos, que começaram a circular no mercado, apresentam uma tonalidade avermelhada obtida por eletrodeposição de cobre a partir de uma solução de sulfato de cobre II.



Para recobrir um certo número de moedas, foi efetuada a eletrólise, com uma corrente elétrica de 5 ampères, em 1 L de solução $0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ em CuSO_4 , totalmente dissociado.

- a) Escreva a equação química que representa a dissociação do sulfato de cobre II e calcule a concentração dos íons sulfato, em $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, na solução inicial.
- b) Determine o tempo necessário para a deposição de todo o cobre existente na solução, considerando $1 \text{ F} = 96.500 \text{ C}$.

- 50 (UFMS) Uma corrente de 0,0965 A é passada através de 50 mL de solução aquosa de NaCl 0,1 mol/L durante 1.000 segundos. É garantida, no cátodo, somente a redução de $\text{H}_2\text{O} (\text{l})$ a $\text{H}_2 (\text{g})$ e, no ânodo, somente a oxidação de $\text{Cl}^- (\text{aq})$ a $\text{Cl}_2 (\text{g})$. Determine a concentração média de $\text{OH}^- (\text{aq})$ na solução final, sabendo-se que $1 \text{ F} = 96.500 \text{ C} =$ carga de 1 mol de elétrons. Para efeito de resposta, multiplique o resultado encontrado por 1.000.
- 51 (EEM-SP) Uma corrente elétrica de intensidade constante circula por duas cubas eletrolíticas contendo: solução de cloreto cuproso em uma; e cloreto cúprico na outra. Após certo tempo, interrompe-se a corrente. Justifique em qual das cubas foi obtida maior massa de cobre metálico (Dado: massa atômica do $\text{Cu} = 63,4$).
- 52 (Mackenzie-SP) Uma indústria que obtém o alumínio por eletrólise ígnea do óxido de alumínio utiliza 150 cubas por onde circula uma corrente de 965 A em cada uma. Após 30 dias, funcionando ininterruptamente, qual, aproximadamente, a massa de alumínio obtida? (Dado: massa molar do $\text{Al} = 27 \text{ g/mol}$)
- a) 35,0 toneladas.
 b) 1,2 tonelada.
 c) 14,0 toneladas.
 d) 6,0 toneladas.
 e) 25,0 toneladas.
- 53 (UFPE) As pilhas de níquel-cádmio, que viabilizaram o uso de telefones celulares e computadores portáteis, são baseadas na seguinte reação:
- $$\text{Cd} (\text{s}) + \text{NiO}_2 (\text{s}) + \text{H}_2\text{O} (\text{l}) \longrightarrow \text{Cd}(\text{OH})_2 (\text{s}) + \text{Ni}(\text{OH})_2 (\text{s})$$
- Considerando esse processo, quantos mols de elétrons são produzidos por mol de cádmio consumido?
- a) 0,5 c) 2 e) 4
 b) 1 d) 3

LEITURA

A HISTÓRIA DO ALUMÍNIO

Os quatro elementos químicos mais abundantes na crosta terrestre são: o oxigênio (46,45% em massa), o silício (27,96%), o alumínio (8,28%) e o ferro (5,63%). O alumínio é o mais abundante dentre os metais, superando inclusive o ferro. No entanto o ferro vem sendo produzido pela humanidade desde os primórdios da civilização, enquanto o alumínio foi obtido, pela primeira vez, somente em 1825 — e continuou sendo um metal raro por mais de 60 anos. De fato, 1 kg de alumínio custava US\$ 1.200,00, em 1852, tendo sido exposto como metal raro na Exposição Internacional de Paris de 1855 e usado em talheres finos, ao lado do ouro, nos banquetes de Napoleão III.

Atualmente, o alumínio custa aproximadamente US\$ 1,50 o quilo e dele são produzidos milhares de toneladas, anualmente, no mundo todo. Devido às suas excelentes propriedades (baixa densidade, brilho acentuado, resistência à corrosão, boa condutividade térmica e elétrica, etc.), o alu-

mínio é largamente empregado — em utensílios domésticos, na construção civil, na fabricação de bicicletas, automóveis e aviões, na fabricação de latas de refrigerantes e cervejas, como condutor de eletricidade, como papel de alumínio para embalagens de alimentos, etc. As ligas do alumínio com outros metais (como Mg, Cu, Mn, etc.) são também muito utilizadas, reunindo-se assim a baixa densidade do alumínio com a maior resistência dos outros metais.



TRECE POR DIEGOCHO / CID





A solução para uma obtenção mais econômica do alumínio somente foi encontrada em 1886 pelo químico norte-americano Charles Hall e pelo químico francês Paul Héroult (ambos tinham apenas 22 anos de idade, naquela ocasião, e trabalharam de modo totalmente independente).



BETTMAN / CORBIS-STOCK PHOTOS

Charles Hall



BETTMAN / CORBIS-STOCK PHOTOS

Paul Héroult

O ponto de partida foi o minério de alumínio chamado **bauxita** ($Al_2O_3 \cdot xH_2O$), muito abundante em várias regiões do mundo (no Brasil, a bauxita é encontrada nos estados do Pará, Amapá, Amazonas e Minas Gerais). Tanto Hall como Héroult partiram da idéia de retirar o alumínio desse minério, por processos eletroquímicos. Em solução aquosa essa extração não é possível, pois o H^+ da água seria eletrolisado antes do íon Al^{3+} . A única saída, portanto, era a eletrólise ígnea. No entanto o Al_2O_3 só se funde em temperaturas muito altas ($2.015\text{ }^\circ C$), o que torna o processo inviável economicamente. A questão foi solucionada com a eletrólise ígnea de uma mistura com 10% de Al_2O_3 e 90% de criolita ($3 NaF \cdot AlF_3$ ou Na_3AlF_6), que se funde por volta de $700\text{ }^\circ C$. É o que é feito até hoje, em fornos apropriados, como mostramos na página 351. Charles Hall foi quem mais enriqueceu com o processo, fundando uma empresa de produção de alumínio, que deu origem à Alcoa (Aluminum Company of America), existente até hoje. Desse modo, o alumínio — uma raridade, no século XIX — passou a ser um dos metais mais empregados no século XX.

O grande problema na produção do alumínio reside no elevado consumo de energia elétrica durante a eletrólise. Vejamos alguns exemplos: a produção de 1 kg de alumínio consome 15 vezes mais energia que a de 1 kg de aço; o consumo mensal de energia elétrica de uma residência de tamanho médio seria suficiente para produzir apenas 4 ou 5 kg de alumínio; cerca de 5% de toda a energia elétri-

ca produzida nos Estados Unidos são usados na produção do alumínio; e assim por diante. É interessante lembrar que, no século XIX, a produção eletrolítica do alumínio somente deslanchou depois da invenção do dínamo elétrico, por Siemens, em 1870 (esse é um exemplo claro da interdependência que existe entre os vários ramos da ciência e da tecnologia — nesse caso, um invento no campo da Física facilitou enormemente o desenvolvimento de um processo químico).

É devido a esse alto consumo de energia elétrica que se torna muito importante a **reciclagem do alumínio**. De fato, reaproveitando-se o alumínio usado, gastam-se apenas 10% da energia que seria necessária para produzi-lo a partir de seus minérios.

O Brasil é um dos países que mais consomem latinhas de alumínio. É também um dos países que mais reciclam o alumínio. Cerca de 500.000 catadores de latinhas de alumínio tornam esse trabalho seu meio de subsistência.



DANIEL AUGUSTO JR. / OLHAR IMAGEM

Lingotes de alumínio.

Questões sobre a leitura

Responda em seu caderno

- 54 Por que a produção industrial do alumínio só começou no século XX, apesar desse metal ser o mais abundante na natureza?
- 55 Atualmente, como o alumínio é obtido?
- 56 Por que a reciclagem do alumínio é tão comum?



DESAFIOS

Registre as respostas em seu caderno

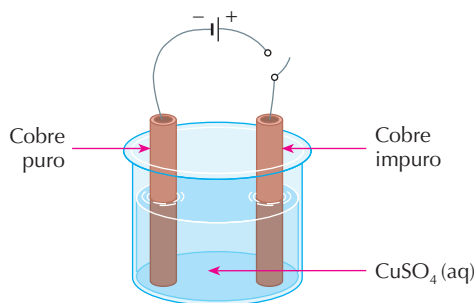
- 57 (UnB-DF) A explicação da utilização de ouro no recobrimento dos contatos eletrônicos das placas dos computadores está relacionada com o potencial eletroquímico dos metais.

Analisando a tabela de potencial de redução dos metais mostrada abaixo e utilizando os conceitos relativos à oxidação, julgue os itens seguintes.

Semi-reação	E^0 (volts)
$3e^- + Al^{3+} \longrightarrow Al$	-1,66
$2e^- + Fe^{2+} \longrightarrow Fe$	-0,44
$2e^- + Cu^{2+} \longrightarrow Cu$	+0,34
$3e^- + Au^{3+} \longrightarrow Au$	+1,50

- ① O estado de oxidação do cátion Al^{3+} indica que esse cátion possui três prótons a mais do que seu número de elétrons.
- ① Em um composto covalente, se o número de oxidação de um átomo é positivo, ele indica a quantidade de elétrons que esse átomo efetivamente perdeu na ligação química.
- ② Na reação $Al + Au^{3+} \longrightarrow Al^{3+} + Au$, o íon ouro é o agente redutor.
- ③ Fios de cobre são mais facilmente oxidados do que fios de alumínio.
- 58 (UPE) Analise as alternativas abaixo, relativas à eletroquímica, e identifique a **verdadeira**.
Dados: $E_{Ni}^0 = 0,23\text{ V}$ e $E_{Al}^0 = -1,666\text{ V}$
- a) É conveniente guardar uma solução de sulfato de níquel em laboratório, em um recipiente de alumínio.
- b) As pilhas secas alcalinas são mais duráveis do que as pilhas secas comuns, porque originam gases durante o seu funcionamento que potencializam a voltagem entre os terminais.
- c) A eletrólise do nitrato de prata em solução aquosa, diluída com eletrodos inertes, torna o meio alcalino.
- d) A eletrólise ígnea do cloreto de sódio produz no ânodo o hidróxido de sódio e, no cátodo, o gás cloro.
- e) Na eletrólise de uma solução aquosa de hidróxido de sódio, utilizando-se eletrodos inertes, apenas a água da solução se decompõe.

- 59 (Fuvest-SP) As etapas finais de obtenção do cobre a partir da calcosita, Cu_2S , são, seqüencialmente:
- ustulação (aquecimento ao ar);
 - refinação eletrolítica (esquema abaixo).



- a) Escreva a equação da ustulação da calcosita.
- b) Descreva o processo da refinação eletrolítica, mostrando o que ocorre em cada um dos pólos ao fechar o circuito.

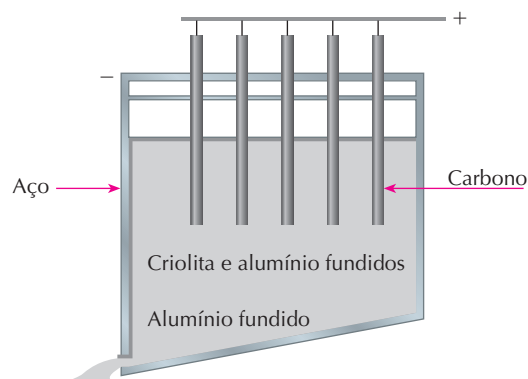
- c) Identifique, no esquema dado, o sentido do movimento dos elétrons no circuito e o sentido do movimento dos íons na solução durante o processo de eletrólise.

- 60 (UFU-MG) Do ponto de vista econômico e da sustentabilidade do meio ambiente, a reciclagem de materiais é muito importante, pois diminui a quantidade de lixo e a contaminação de águas, solos e ar e minimiza gastos com a produção de materiais e com a utilização de recursos naturais. Entre os materiais que podem ser reciclados, podemos citar o alumínio (Al).

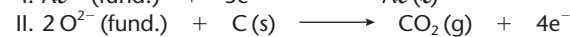
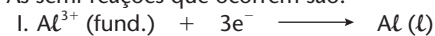
O Al é normalmente obtido por eletrólise da alumina (Al_2O_3) dissolvida em criolita (Na_3AlF_6), fundida a $1.000\text{ }^\circ\text{C}$, empregando eletrodos de grafite (C), envolvendo a seguinte reação global:



- a) Assumindo-se que 9,72 toneladas de Al são recicladas por mês a partir de sucatas, qual a quantidade (em toneladas) de minério bauxita que deixará de ser extraída, se esse contém 40% de Al_2O_3 ?
- b) Considerando a utilização de Al reciclado na obtenção de $AlCl_3$, um composto largamente utilizado na indústria química, calcule a quantidade produzida desse composto se forem empregados 270 g de Al reciclado e 639 g de gás cloro (Cl_2).
- 61 (UFPR) O elemento químico alumínio é o terceiro mais abundante na Terra, depois do oxigênio e do silício. A fonte comercial do alumínio é a bauxita, um minério que, por desidratação, produz a alumina, Al_2O_3 . O alumínio metálico pode ser então obtido pela passagem de corrente elétrica através da alumina fundida, processo que, devido ao seu elevado ponto de fusão ($2.050\text{ }^\circ\text{C}$), requer um considerável consumo de energia. Acrescente-se ainda o alto custo envolvido na extração do alumínio de seu óxido e tem-se um processo energeticamente muito dispendioso. Somente a partir de 1886, quando Charles Hall descobriu que a mistura de alumina com criolita (Na_3AlF_6) se fundia a $950\text{ }^\circ\text{C}$, o que tornava o processo de obtenção de alumínio menos dispendioso, foi possível a utilização desse elemento em maior escala. A figura abaixo representa o dispositivo empregado para a extração do alumínio pela passagem de corrente elétrica.



As semi-reações que ocorrem são:



Massa molar: $Al = 27,0\text{ g/mol}$



Com base nessas informações, é correto afirmar:

- a) A fusão dos minérios é necessária para permitir o deslocamento dos íons para os respectivos eletrodos.
 b) A reação II indica que o catodo é consumido durante o processo.
 c) A redução do alumínio ocorre no eletrodo de aço.
 d) O processo de obtenção do alumínio metálico é uma eletrólise.
 e) A soma dos menores coeficientes estequiométricos inteiros na reação total de obtenção do alumínio é 20.
 f) A produção de uma lata de refrigerante (13,5 g de alumínio) absorve 0,500 mol de elétrons.
- 62 (ITA-SP) Uma solução aquosa de NiSO_4 é eletrolisada numa célula com eletrodos de platina, mediante a passagem de uma corrente elétrica constante de 268 mA durante 1,0 hora. No catodo, além da eletrodeposição de níquel, foi observada a formação de 11,2 mL (CNPT) de um certo gás. Escolha a opção que apresenta a razão percentual correta entre a carga elétrica utilizada para a eletrodeposição de níquel e a carga elétrica total que circulou pelo sistema.
 a) 10 b) 25 c) 50 d) 75 e) 90
- 63 (UFMG) O alumínio é um dos materiais mais importantes para a sociedade moderna. Ele é obtido por eletrólise, que consome grande quantidade de energia. Esse é um dos fatores que tornam vantajosa a reciclagem de objetos de alumínio — como por exemplo as latinhas.
 Observe esta tabela:

Semi-reação	E^0 (V)
$\text{Al}(\text{OH})_3 (\text{aq}) + 3\text{e}^- \longrightarrow \text{Al} (\text{s}) + 3 \text{OH}^- (\text{aq})$	-2,31
$\text{O}_2 (\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O} (\text{l}) + 4\text{e}^- \longrightarrow 4 \text{OH}^- (\text{aq})$	+0,40

Embora não se apliquem, realmente, às condições em que o alumínio metálico é obtido na indústria, as semi-reações mostradas na tabela, referentes à temperatura de 25 °C, permitem fazer uma estimativa da força eletromotriz necessária para a eletrólise do alumínio.

- a) Escreva a equação balanceada que representa a eletrólise, em água, de $\text{Al}(\text{OH})_3 (\text{aq})$.
 b) Calcule a força eletromotriz ΔE^0 correspondente a essa eletrólise.
 (Deixe seus cálculos registrados, explicitando, assim, seu raciocínio.)
 c) Na indústria, a eletrólise do alumínio é feita com uma corrente contínua, correspondente à passagem de um mol de elétrons por segundo.
 Calcule o tempo necessário para que a passagem dessa corrente provoque a deposição de 13,5 g de alumínio metálico — aproximadamente a massa de uma latinha —, de acordo com a equação para a semi-reação:



(Deixe seus cálculos registrados, explicitando, assim, seu raciocínio.)

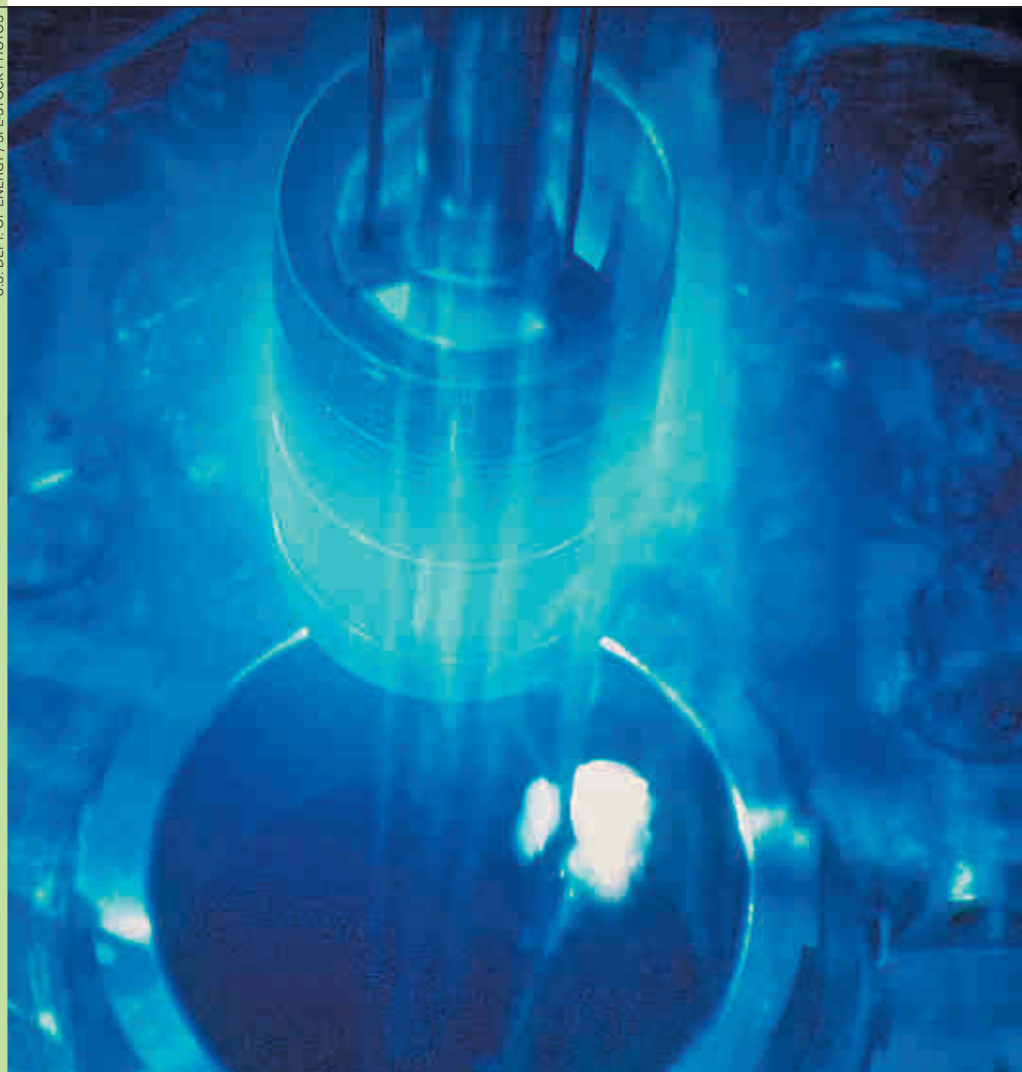
- 64 (Unicamp-SP) Em um determinado processo eletrolítico, uma pilha mostrou-se capaz de fornecer $5,0 \cdot 10^{-3}$ mol de elétrons, esgotando-se depois.
 a) Quantas pilhas seriam necessárias para se depositar 0,05 mol de cobre metálico, a partir de uma solução de Cu^{2+} , mantendo-se as mesmas condições do processo eletrolítico?
 b) Quantos gramas de cobre seriam depositados nesse caso?
- 65 (UEL-PR) Pretende-se cobrear, niquelar e cromar peças metálicas, depositando-se o metal por eletrólise de soluções aquosas apropriadas de sais contendo, respectivamente, $\text{Cu}^{2+} (\text{aq})$, $\text{Ni}^{2+} (\text{aq})$ e $\text{Cr}^{3+} (\text{aq})$. Admitindo-se que esses sais sejam disponíveis e que o custo do processo de eletrólise seja apenas dependente do preço da eletricidade, a obtenção de 1 kg de cada um desses metais deve ser cada vez mais cara na seguinte ordem:
 a) Cu, Cr e Ni. b) Cr, Ni e Cu. c) Cu, Ni e Cr. d) Cr, Cu e Ni. e) Ni, Cr e Cu.

Tópicos do capítulo

- 1 O início da era nuclear/A descoberta da radioatividade
- 2 Os efeitos das emissões radioativas
- 3 Recordando alguns conceitos sobre a estrutura atômica
- 4 A natureza das radiações e suas leis
- 5 Cinética das desintegrações radioativas
- 6 Famílias radioativas naturais
- 7 Reações artificiais de transmutação
- 8 Fissão nuclear
- 9 Fusão nuclear
- 10 Aplicações das reações nucleares
- 11 Perigos e acidentes nucleares

Leitura: *O lixo nuclear*

U.S. DEPT. OF ENERGY / SPL-ISTOCK PHOTOS



Remoção de combustível de um reator nuclear.

Apresentação do capítulo

A era nuclear teve início nos últimos anos do século XIX, com a descoberta dos primeiros fenômenos radioativos, e assustou a humanidade com as explosões de duas bombas atômicas sobre as cidades japonesas de Hiroshima e Nagasaki em agosto de 1945, já no final da Segunda Guerra Mundial.

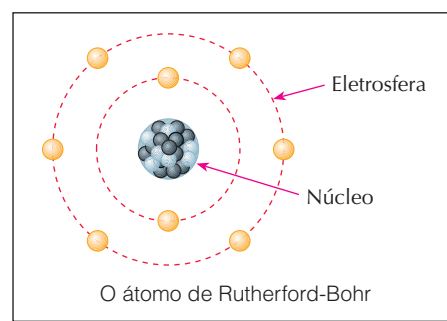
Mediante o surgimento da radioatividade, começou uma nova fase da compreensão da matéria. O átomo, que até o final do século XIX era considerado indivisível, mostrou-se ser formado por partículas ainda menores. Atingiu-se o próprio núcleo dos átomos, conseguindo-se transformar um elemento químico em outro (antigo sonho dos alquimistas).

As reações nucleares dão origem à forma mais rica de energia que conseguimos obter, possibilitando a construção de usinas elétricas, a propulsão de porta-aviões e submarinos nucleares, etc.

Apesar dos muitos benefícios trazidos pelas reações nucleares, seu uso é sempre acompanhado de desconfiança, principalmente no tocante aos acidentes e ao descarte do lixo nuclear.

1 O INÍCIO DA ERA NUCLEAR/A DESCOBERTA DA RADIOATIVIDADE

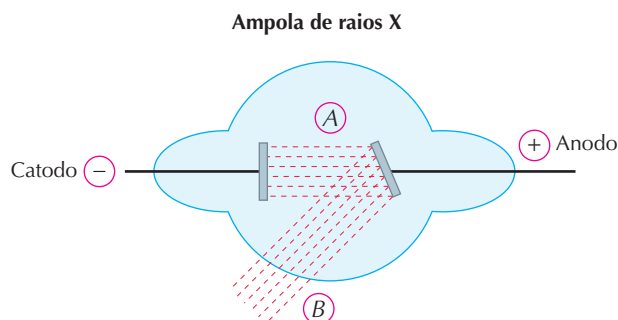
O final do século XIX e o início do XX foram muito produtivos no que diz respeito às descobertas que envolveram a estrutura atômica. Sabemos que no início do século XIX surgiu o **modelo de Dalton** — o átomo imaginado como uma bolinha maciça e indivisível. Já no início do século XX, após a descoberta das partículas subatômicas — elétron, próton e nêutron —, consagrou-se o **modelo atômico de Rutherford-Bohr**. Apesar de existirem, atualmente, modelos atômicos mais sofisticados, o modelo de Rutherford-Bohr é suficiente para as explicações mais simples do comportamento atômico.



No desenvolvimento histórico das explicações sobre a estrutura atômica, é importante destacar que, em 1875, o químico e físico inglês William Crookes (1832-1919) fez experiências com descargas elétricas em gases, a pressões baixíssimas, e descobriu os chamados **raios catódicos**, que levaram à descoberta dos elétrons. Em 1895, o físico alemão Wilhelm Konrad Roentgen (1845-1923) introduziu modificações na ampola de Crookes e conseguiu produzir os **raios X** (assim chamados porque eram de natureza desconhecida). Roentgen verificou também que os raios X tornavam fluorescentes ou fosforescentes certas substâncias. Por suas descobertas, Roentgen foi agraciado, em 1901, com o primeiro Prêmio Nobel de Física.



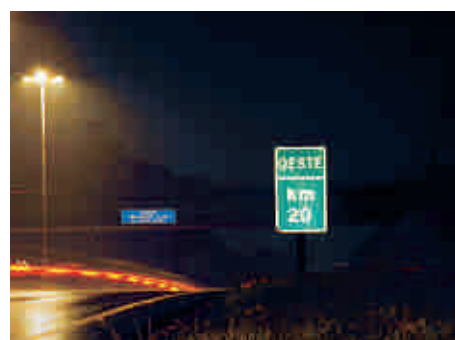
A primeira radiografia da história, obtida por Roentgen.



Um forte feixe de elétrons (A) sai do cátodo e choca-se contra o ânodo, produzindo um feixe de raios X (B).

A propósito, lembramos aqui que tanto as substâncias fluorescentes como as fosforescentes emitem luz após receberem energia — em forma, por exemplo, de radiações eletromagnéticas (luz, raios X, etc.). Cessando o fornecimento de energia, as **fluorescentes** param imediatamente de emitir luz (como os letreiros nas estradas de rodagem), enquanto as **fosforescentes** continuam emitindo luz por mais algum tempo, durante segundos ou até mesmo por alguns dias (como os ponteiros luminosos dos relógios).

Em 1896, o químico francês Henri Antoine Becquerel (1852-1908) procurou estudar o caminho inverso àquele observado por Roentgen, isto é, se as substâncias fluorescentes ou fosforescentes seriam também capazes de emitir, por si próprias, os raios X. Ao usar o sulfato duplo de potássio e urânio, $K_2(UO_2)(SO_4)_2$, Becquerel verificou que, ainda que permanecesse no escuro por muitos dias (e, portanto, sem receber energia externa), essa substância conseguia emitir radiações que impressionavam chapas fotográficas mesmo quando envolvidas em papel preto. Sem dúvida, alguma emissão desconhecida estava saindo daquele sulfato, atravessando o papel e chegando até a chapa fotográfica. Essas emissões foram chamadas inicialmente de **raios de Becquerel** e, posteriormente, de **emissões radioativas** ou **radioatividade**.





Pouco tempo depois, o casal Marie e Pierre Curie verificou que **todos os sais de urânio apresentavam a propriedade de impressionar chapas fotográficas**; concluiu-se, então, que o responsável pelas emissões era o próprio urânio.

Extraindo e purificando o urânio do minério **pechblenda** (U_3O_8), proveniente da antiga Tchecoslováquia, o casal Curie verificou que as impurezas eram mais radioativas do que o próprio urânio; dessas impurezas, eles separaram, em 1898, um novo elemento químico — o **polônio**, 400 vezes mais radioativo do que o urânio.

Novas separações e purificações feitas por Marie Curie levaram à descoberta do elemento químico **rádio**, 900 vezes mais radioativo do que o urânio. Sua forte radioatividade faz com que o metal rádio apresente uma temperatura ligeiramente superior à do ambiente e também o torna luminescente (azulado) quando no escuro; além disso, o rádio torna fluorescentes várias substâncias, como ZnS, BaS, etc.



ASTRID & HANNSENER MICHLER / SPL-STOCK PHOTOS

Pechblenda (U_3O_8).

2 OS EFEITOS DAS EMISSÕES RADIOATIVAS

Os principais efeitos provocados pelas emissões radioativas são os seguintes:

a) Efeitos químicos

Um exemplo é a decomposição dos sais de prata, existentes nas chapas fotográficas.

b) Efeitos térmicos

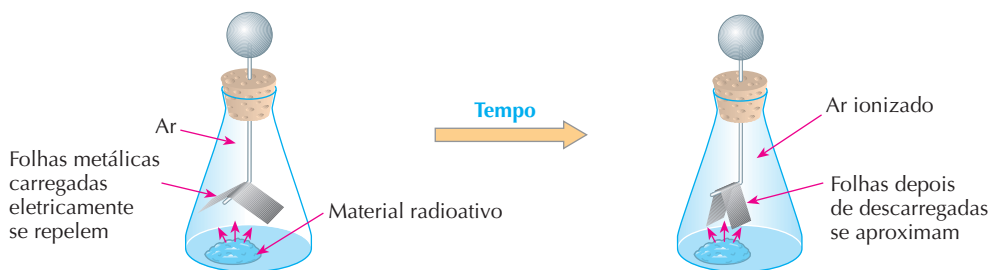
Por exemplo, 1 g de rádio libera cerca de 577 J/hora.

c) Efeitos luminosos

Muitos elementos radioativos são fosforescentes ou provocam a fosforescência em outras substâncias; esse fenômeno é aproveitado, por exemplo, para fazer com que números e ponteiros de relógio se tornem visíveis em ambientes escuros.

d) Efeitos elétricos

As emissões radioativas ionizam o ar e também todos os gases, aumentando suas condutividades elétricas. Esse fato pode ser constatado por meio de um eletroscópio, como ilustrado abaixo.



Pierre Curie e Marie Sklodowska Curie

Pierre Curie nasceu em Paris, em 1859, e aí faleceu em 1906, vítima de um atropelamento. Foi pesquisador nas áreas da cristalografia e do magnetismo. Em 1895, casou-se com Marie Sklodowska (nascida na Polônia, em 1867), que se tornou conhecida como Madame Curie. Trabalhando num galpão pobre e com poucos recursos, o casal Curie estudou a radioatividade dos sais de urânio e conseguiu isolar, em 1898, um novo elemento químico, que foi denominado **polônio**, em homenagem à terra natal de Marie Curie. Devido a esses trabalhos, o casal Curie recebeu, juntamente com Becquerel, o Prêmio Nobel de Física de 1903. Após a morte de Pierre, Marie Curie conseguiu isolar o elemento **rádio**, o que lhe valeu o Prêmio Nobel de Química de 1911. Marie Curie morreu na Suíça, em 1934, praticamente cega e com anemia profunda, vitimada pela radioatividade acumulada em seu organismo durante 34 anos de pesquisa.

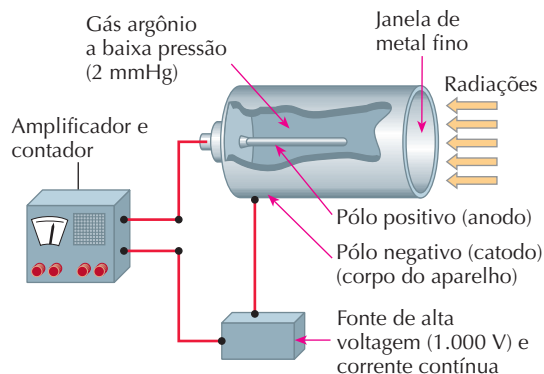


AMERICAN INSTITUTE OF PHYSICS / SPL-STOCK PHOTOS





Uma aplicação importante da ionização dos gases pelas emissões radioativas são os chamados **contadores de radioatividade**, aparelhos utilizados na contagem do número de emissões radioativas. Atualmente, o mais comum é o **contador Geiger-Müller**, cujo esquema é apresentado a seguir.



HANK MORGAN / SPL-Stock Photos

O contador Geiger é de extrema importância para medir a radioatividade absorvida pelas pessoas.

As emissões radioativas atravessam a janela metálica, ionizam o gás argônio existente no interior do tubo e permitem uma descarga elétrica entre o fio central (anodo) e o cilindro metálico (catodo); essa descarga é amplificada por um sistema eletrônico semelhante ao de um rádio comum, de modo que a pessoa ouça um ruído ou veja o deslocamento de um ponteiro, sobre uma escala já graduada em **número de impulsos por segundo**. O contador Geiger-Müller é muito empregado na procura de minerais radioativos.

e) Efeitos fisiológicos

São muito variáveis, podendo provocar tonturas, ulcerações na pele e até mesmo a morte. Tudo irá depender do tipo e da intensidade da radiação absorvida pela pessoa.

Outro fato importante a considerar é que, além dos danos causados ao próprio indivíduo, as radiações podem ocasionar danos genéticos, que irão determinar mutações nas gerações futuras.

Considerando todos esses motivos, é fácil compreender por que os laboratórios e indústrias que usam materiais radioativos tomam tantas **medidas de segurança**. Todo material radioativo (ou área radioativa) é indicado pelo símbolo ao lado, em geral de cor púrpura.

Procura-se sempre **aumentar a distância** entre a pessoa e o material radioativo, **diminuir o tempo de exposição** e criar uma série de **barreiras ou blindagens** para bloquear as emissões radioativas. Essas blindagens são grossas paredes de concreto, aço ou chumbo. Em certos casos, as pessoas, antes de entrar em contato com material radioativo, vestem roupas ou escafandros especiais, que são imediatamente desvestidos e lavados quando a pessoa sai da área radioativa. Quando o material é fortemente radioativo, ele é manipulado por garras mecânicas, às vezes sob as vistas de um circuito fechado de televisão. De qualquer maneira, toda pessoa que trabalha em lugares radioativos deve prender à sua roupa um **dosímetro**, que é uma pequena placa que contém uma substância que escurece sob a ação das radiações, servindo assim como um sistema de alerta.



Símbolo indicando material radioativo ou área radioativa.



CLAUDIO PEDROSO / ANGULAR

Dosímetro usado pelos operadores de material radioativo. É um alerta contra exposições perigosas.



2004 TRIBUNE MEDIA / INTERCONTINENTAL PRESS



3 RECORDANDO ALGUNS CONCEITOS SOBRE A ESTRUTURA ATÔMICA

Cada átomo é formado por um **núcleo** e uma **eletrosfera**.

O diâmetro do núcleo é cerca de 10.000 a 100.000 vezes menor que a eletrosfera. Nele estão os **prótons** e os **nêutrons**. As cargas e massas **relativas** das três partículas fundamentais formadoras dos átomos são:

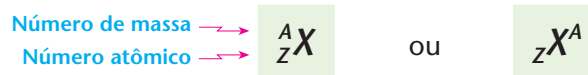
Partícula	Carga elétrica relativa	Massa relativa (aproximada)
Próton	+1	1
Nêutron	0	1
Elétron	-1	$\frac{1}{1.836}$

Outros conceitos importantes que devem ser lembrados são:

- **Número Atômico (Z)** é o número de prótons existente no núcleo do átomo.
- **Número de Massa (A)** é a soma do número de prótons (Z) com o número de nêutrons (N).

$$A = Z + N$$

- **Nuclídeo** é cada espécie diferente de átomo, definido por um determinado número atômico (Z) e um determinado número de massa (A). A notação usual de um átomo (nuclídeo) X é:



- **Isótopos** são átomos (nuclídeos) cujos **núcleos têm o mesmo número de prótons (Z)** e diferentes números de nêutrons (N); conseqüentemente, eles terão números de massa (A) diferentes. Por exemplo, os isótopos: $^{16}_8\text{O}$, $^{17}_8\text{O}$ e $^{18}_8\text{O}$:

	$^{16}_8\text{O}$	$^{17}_8\text{O}$	$^{18}_8\text{O}$
Z	8	8	8
N	8	9	10
A	16	17	18

Isótopos são átomos do mesmo elemento químico.

- **Isóbaros** são átomos (nuclídeos) cujos **núcleos têm o mesmo número de massa (A)**, embora difiram pelo número de prótons (Z) e de nêutrons (N). Por exemplo, os isóbaros $^{40}_{18}\text{Ar}$, $^{40}_{19}\text{K}$ e $^{40}_{20}\text{Ca}$:

	$^{40}_{18}\text{Ar}$	$^{40}_{19}\text{K}$	$^{40}_{20}\text{Ca}$
Z	18	19	20
N	22	21	20
A	40	40	40

Isóbaros são átomos de elementos químicos diferentes.

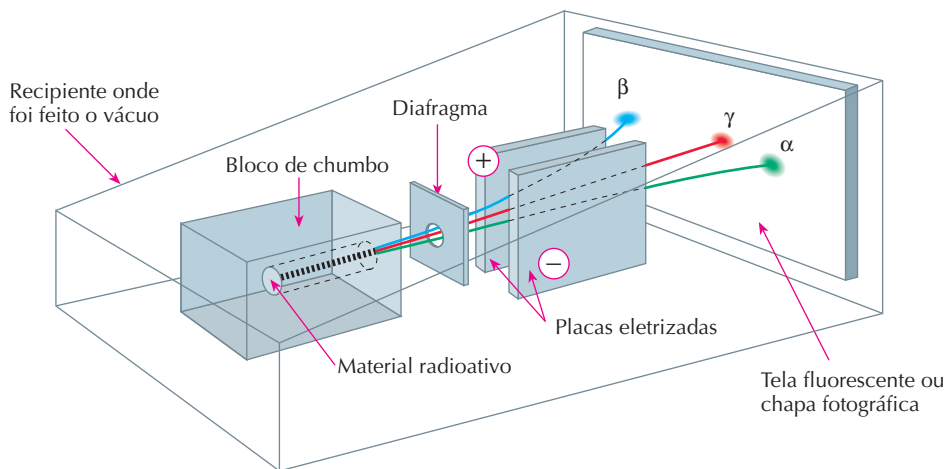
- **Isótonos** são átomos (nuclídeos) cujos **núcleos têm o mesmo número de nêutrons (N)**, diferindo nos números de prótons (Z) e conseqüentemente nos números de massa (A). Por exemplo, os isótonos $^{78}_{33}\text{As}$, $^{79}_{34}\text{Se}$ e $^{80}_{35}\text{Br}$:

	$^{78}_{33}\text{As}$	$^{79}_{34}\text{Se}$	$^{80}_{35}\text{Br}$
Z	33	34	35
N	45	45	45
A	78	79	80

Isótonos são átomos de elementos químicos diferentes.

4 A NATUREZA DAS RADIAÇÕES E SUAS LEIS

Quando submetemos as emissões radioativas naturais (por exemplo, do polônio ou do rádio) a um campo elétrico ou magnético, notamos sua subdivisão em três tipos bem distintos. Esse fato pode ser constatado por meio da aparelhagem esquematizada abaixo:



O material radioativo é colocado em um furo feito num bloco de chumbo; o chumbo detém as emissões radioativas, que, por sua natureza, saem em todas as direções. Desse modo, não só fica protegida a pessoa que manipula o aparelho como também se obtém um feixe de radiações na direção do furo.

Quando o **feixe radioativo** passa entre as duas placas fortemente eletrizadas, ele se subdivide em três partes, como pode ser constatado por meio de uma tela fluorescente ou uma chapa fotográfica colocada em sua trajetória:

- a emissão que sofre um **pequeno desvio** para o lado da **placa negativa** foi denominada **emissão α (alfa)**;
- a que sofre um **desvio maior** para o lado da **placa positiva** foi denominada **emissão β (beta)**;
- a que **não sofre desvio** foi denominada **emissão γ (gama)**.

Note que toda a experiência é realizada no **vácuo**, pois o ar poderia absorver parte das emissões.

4.1. As emissões α

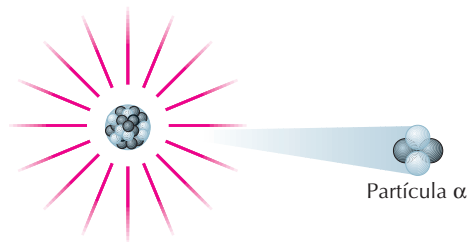
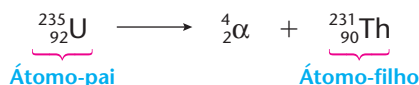
O físico Ernest Rutherford (1871-1937) verificou que as emissões α são **partículas** formadas por **2 prótons e 2 nêutrons**, que são “atirados”, em alta velocidade, para fora de um núcleo relativamente grande e instável.

Sendo formadas por 2 prótons e 2 nêutrons, as **partículas α têm carga elétrica igual a +2 e número de massa igual a 4**. A carga positiva explica por que elas são atraídas por uma placa eletricamente negativa; a massa elevada (maior inércia) explica por que o desvio é pequeno na aparelhagem acima.

Uma decorrência da emissão α é a chamada **primeira lei da radioatividade** ou **lei de Soddy**:

Quando um núcleo emite uma partícula α , seu número atômico diminui duas unidades e seu número de massa diminui quatro unidades.

Por exemplo:





OBSERVAÇÕES

- 1ª As equações nucleares obedecem a um **balanço dos números de massa e das cargas elétricas nucleares**. Tomando-se o exemplo anterior, tem-se:
- soma dos números de massa (expoentes): $235 = 4 + 231$;
 - soma das cargas elétricas nucleares (índices): $92 = 2 + 90$.
- 2ª A partícula α é igual ao núcleo do gás nobre hélio (por isso alguns autores chamam a partícula α de “hélion”). Conseqüentemente, quando a partícula α “captura” 2 elétrons do meio ambiente, ela se transforma num átomo de hélio.

4.2. As emissões β

As emissões β são elétrons “atirados”, em altíssima velocidade, para fora de um núcleo instável. Sendo **partículas negativas**, elas são atraídas pela placa positiva quando submetidas a um campo elétrico ou magnético; a massa (inércia) extremamente pequena do elétron explica por que seu desvio é maior que o das partículas α .

A velocidade, o poder de penetração e, portanto, os efeitos fisiológicos das partículas β são bem mais acentuados que os das partículas α ; tendo carga elétrica menor, as partículas β são **menos ionizantes** que as α .

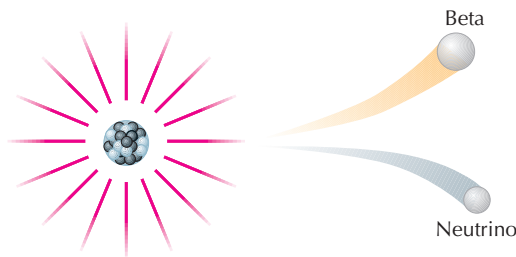
A esta altura, você deve estar intrigado com o seguinte: se os núcleos são formados por prótons e nêutrons, como pode um elétron sair do núcleo?

Na verdade, o elétron não existe no núcleo; **ele se forma a partir de um nêutron (em núcleos instáveis) de acordo com a “reação”** (esquema sem escalas; cores-fantasia):



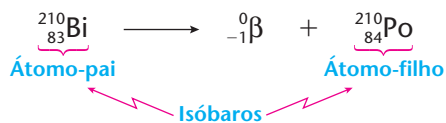
O **próton permanece no núcleo**; o elétron é “atirado” para fora do núcleo como partícula β ; o neutrino também é “atirado” para fora do núcleo; como o neutrino é eletricamente neutro e tem massa desprezível, ele nem chega a ser percebido na aparelhagem da página anterior.

Pelo que foi exposto, torna-se evidente a **segunda lei da radioatividade ou lei de Soddy-Fajans-Russel**:



Quando um núcleo emite uma partícula β , seu número atômico aumenta uma unidade e seu número de massa não se altera.

É claro que a saída de um elétron (de massa desprezível) não irá afetar a massa do núcleo; no entanto, tendo carga -1 , a saída do elétron aumentará a carga positiva do núcleo em uma unidade. Por exemplo:



OBSERVAÇÃO

- Confira neste último exemplo o **balanço dos números de massa e das cargas elétricas nucleares**:
- soma dos números de massa (expoentes): $210 = 0 + 210$;
 - soma das cargas elétricas nucleares (índices): $83 = -1 + 84$.





4.3. As emissões γ

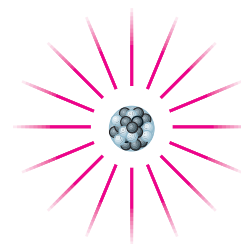
As emissões γ não são partículas, mas ondas eletromagnéticas semelhantes à luz, porém de comprimento de onda muitíssimo menor ($\lambda = 0,01$ a $0,001 \text{ \AA}$) e, portanto, de energia muito mais elevada (superando inclusive os raios X).

Não possuindo massa nem carga elétrica, as emissões γ não sofrem desvio ao atravessar um campo elétrico ou magnético.

Embora dependam do átomo emissor, as emissões γ têm sempre um poder de penetração bem maior que as partículas α e β ; normalmente, uma emissão γ atravessa 20 cm no aço ou 5 cm no chumbo (quanto mais denso é o metal, mais ele detém as radiações). Por esse motivo, as emissões γ representam o perigo máximo do ponto de vista fisiológico.

Por outro lado, o poder de ionização (que depende de carga elétrica) das emissões γ é menor que o das α e β .

Evidentemente, uma emissão γ não altera nem o número atômico nem o número de massa do elemento; sendo assim, não se costuma escrever a emissão γ nas equações nucleares.

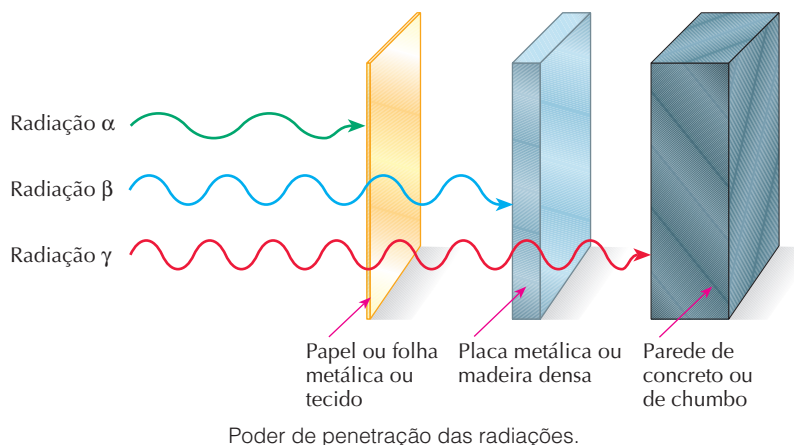


4.4. Conclusões

Radioatividade é a propriedade que os núcleos atômicos instáveis possuem de emitir partículas e radiações eletromagnéticas, para se transformarem em outros núcleos mais estáveis. Esse fenômeno espontâneo é chamado de **reação de desintegração radioativa** ou **reação de transmutação** ou **reação de decaimento**.

A radioatividade natural ocorre, geralmente, com átomos mais pesados do que o chumbo (de número atômico 82). Entretanto, como veremos mais adiante, podem-se, atualmente, produzir **isótopos radioativos** (também chamados de **radioisótopos**) de todos os elementos químicos.

Resumindo: das três radiações mencionadas, γ é a mais penetrante (e, em geral, a mais perigosa para o ser humano), β tem penetração média e α é pouco penetrante. É o que ilustramos abaixo:

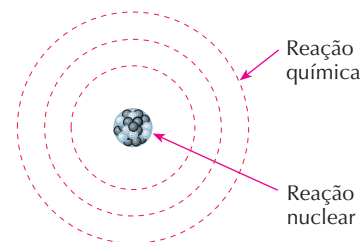


Agora que foram dados os conceitos fundamentais da radioatividade, podemos dizer que:

Reação nuclear é aquela que altera os núcleos atômicos.

É bom lembrar que uma **reação química** afeta apenas os elétrons periféricos dos átomos.

Por “mexer” com os núcleos dos átomos, as reações nucleares envolvem **muito mais energia** do que as reações químicas. Por esse mesmo motivo, são muito mais difíceis de ser executadas e controladas. Nos dois exemplos seguintes, são feitas comparações do ponto de vista energético.





A **reação química** correspondente à queima do carvão ($C + O_2 \longrightarrow CO_2$) libera 94 kcal para cada 12 g de carbono que são queimados. Essa quantidade de calor permite elevar, de 20 para 100 °C, a temperatura de 1.175 g de água (que equivalem a pouco mais de **1 litro** de água).

A **reação nuclear** correspondente à bomba de hidrogênio (${}^1_1H + {}^3_1H \longrightarrow {}^4_2He$) libera $5 \cdot 10^8$ kcal para cada 4 g de hidrogênio que reagem. Essa quantidade de calor permite elevar, de 20 para 100 °C, a temperatura de 6.250 toneladas de água (o que equivale a 52 piscinas de 12 m de comprimento por 5 m de largura e 2 m de profundidade).

Pelos motivos expostos, você já deve estar percebendo por que o estudo das reações nucleares extrapola o campo da Química. Para estudá-las, foi necessário criar um novo ramo da ciência, denominado **Física Nuclear**.



US. DEPT. OF ENERGY / SPL-Stock Photos

Explosão de bomba de hidrogênio no atol de Bikini, em 26 de março de 1954.

REVISÃO

Responda em seu caderno

- Que efeitos podem ser notados nas emissões radioativas?
- O que são emissões α ?
- O que são emissões β ?
- O que são emissões γ ?



EXERCÍCIOS

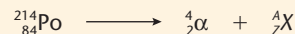
Registre as respostas em seu caderno

- Qual é o número de prótons e de nêutrons existentes em cada um dos seguintes núclídeos?
 - ${}^{20}_9F$
 - ${}^{99}_{42}Mo$
 - ${}^{115}_{47}Ag$
 - ${}^{238}_{92}U$
- Identifique quais são os isótopos, os isóbaros e os isótonos, na seguinte seqüência:
 - ${}^{27}_{13}Al$
 - ${}^{14}_7N$
 - ${}^{29}_{16}S$
 - ${}^{12}_6C$
 - ${}^{26}_{13}Al$
 - ${}^{14}_6C$
 - ${}^{24}_{11}Na$
 - ${}^{27}_{14}Si$
- (UFRGS-RS) Em 1987, ocorreu, em Goiânia (GO), um grave acidente por contaminação com material radioativo, quando a blindagem de uma fonte de césio-137 foi destruída. Sobre o átomo de ${}^{137}_{55}Cs$ é correto afirmar que apresenta:
 - número de prótons igual ao de um átomo de ${}^{137}_{56}Ba$.
 - número de nêutrons igual ao de um átomo de ${}^{138}_{56}Ba$.
 - número atômico igual ao de um átomo de ${}^{137}_{54}Xe$.
 - distribuição eletrônica igual a de um átomo de ${}^{137}_{53}I$.
 - número de nêutrons igual ao de um átomo de ${}^{133}_{55}Cs$.
- (UFPE) A água contendo isótopos 2H é denominada "água pesada", porque a molécula ${}^2H_2{}^{16}O$, quando comparada com a molécula ${}^1H_2{}^{16}O$, possui o quê?
 - Maior número de nêutrons.
 - Maior número de prótons.
 - Maior número de elétrons.
 - Menor número de elétrons.
 - Menor número de prótons.
- (Uece) Escolha a alternativa na qual é apresentada uma correta associação entre o nome do cientista e a contribuição que deu para a ciência no campo de estudos da radioatividade.
 - Becquerel/descoberta da radioatividade natural.
 - Marie Curie/descoberta do nêutron.
 - Chadwick/descoberta dos raios X.
 - Roentgen/descoberta do polônio.

Exercício resolvido

- 6 O elemento ${}^{214}_{84}Po$ emite uma partícula α . Quais são os números atômico (Z) e de massa (A) do novo elemento químico (X) formado?

Resolução



Para determinar A e Z , basta montar as equações algébricas representativas do balanço dos números de massas e das cargas elétricas:

- balanço das massas:

$$214 = 4 + A \Rightarrow A = 210$$

- balanço das cargas elétricas:

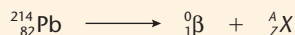
$$84 = 2 + Z \Rightarrow Z = 82$$

Exercício resolvido

- 7 O elemento ${}^{214}_{82}Pb$ emite uma partícula β . Quais são os números atômico (Z) e de massa (A) do novo elemento químico (X) formado?



Resolução



Aplicando o mesmo raciocínio do exercício anterior, temos:

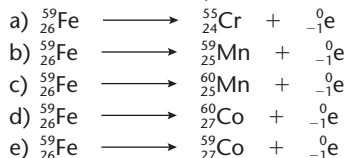
- balanço das massas:

$$214 = 0 + A \Rightarrow A = 214$$

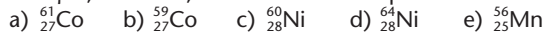
- balanço das cargas elétricas:

$$82 = -1 + Z \Rightarrow Z = 83$$

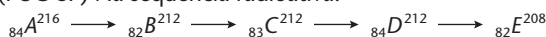
- 8 (Uepa) O ferro-59 é um isótopo radioativo, utilizado em diagnósticos de anemia. A equação nuclear para o decaimento do ${}^{59}\text{Fe}$, como um emissor beta, é:



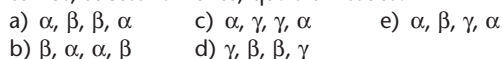
- 9 (UFSM-RS) O cobalto 60, (${}^{60}_{27}\text{Co}$), utilizado em radioterapia, no tratamento do câncer, reage emitindo uma partícula β e, com isso, transforma-se em quê?



- 10 (PUC-SP) Na seqüência radioativa:



temos, sucessivamente, quais emissões?



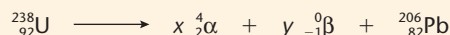
- 11 (FEI-SP) Um átomo X, de número atômico 92 e número de massa 238, emite uma partícula alfa, transformando-se num átomo Y, o qual emite uma partícula beta, produzindo um átomo Z. Então:

- a) os átomos Y e Z são isótopos.
 b) os átomos X e Z são isótonos.
 c) os átomos X e Y são isóbaros.
 d) o átomo Z possui 143 nêutrons.
 e) o átomo Y possui 92 prótons.

Exercício resolvido

- 12 Na transformação do ${}_{92}^{238}\text{U}$ em ${}_{82}^{206}\text{Pb}$, quantas partículas α e quantas β são emitidas por átomo de urânio inicial?

Resolução



Fazendo o balanço dos números de massa e das cargas elétricas, temos:

- balanço das massas:

$$238 = 4x + 206 \Rightarrow x = 8 \text{ partículas } \alpha$$

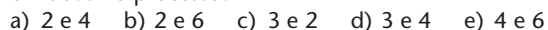
- balanço das cargas elétricas:

Sendo $x = 8$, temos:

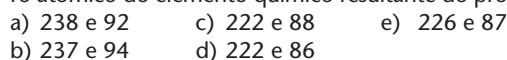
$$92 = 2x + (-1)y + 82$$

$$92 = 2 \cdot 8 - y + 82 \Rightarrow y = 6 \text{ partículas } \beta$$

- 13 (UCB-DF) Ao se desintegrar, o átomo de ${}^{222}_{86}\text{Rn}$ se transforma em ${}^{210}_{84}\text{Po}$. Qual é o número de partículas ${}^4_2\alpha$ e ${}^0_{-1}\beta$ emitidas no processo?



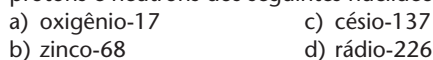
- 14 (PUC-PR) Supondo que um elemento Y, de massa atômica 238 e número atômico 92, emita, em seqüência, 3 partículas α e uma partícula β , qual a massa atômica e o número atômico do elemento químico resultante do processo?



EXERCÍCIOS COMPLEMENTARES

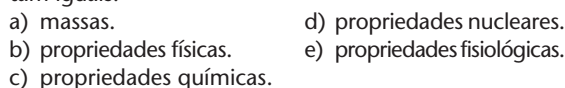
Registre as respostas em seu caderno

- 15 Usando a tabela periódica, responda qual é o número de prótons e nêutrons dos seguintes núclídeos:



- 16 (Fuvest-SP) Quais as semelhanças e diferenças entre os isótopos de césio ${}^{133}_{55}\text{Cs}$ (estável) e ${}^{137}_{55}\text{Cs}$ (radioativo), com relação ao número de prótons, nêutrons e elétrons?

- 17 Dois isótopos de um mesmo elemento químico apresentam iguais:

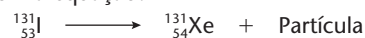


- 18 (Ceeteps-SP) Há pouco mais de 100 anos, Ernest Rutherford descobriu que havia dois tipos de radiação, que chamou de α e β .

Com relação a essas partículas, podemos afirmar que:

- a) as partículas β são constituídas por 2 prótons e 2 nêutrons.
 b) as partículas α são constituídas por 2 prótons e 2 elétrons.
 c) as partículas β são elétrons emitidos pelo núcleo de um átomo instável.
 d) as partículas α são constituídas apenas por 2 prótons.
 e) as partículas β são constituídas por 2 elétrons, 2 prótons e 2 nêutrons.

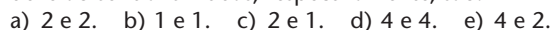
- 19 (Unifor-CE) Qual a alternativa que contém a partícula que constitui a radiação emitida pelo radioisótopo I-131, de acordo com a equação?



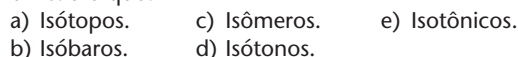
- 20 Suponha um núclídeo radioativo de número atômico 90 e cujo número de massa seja 232. Suponha ainda que o referido núclídeo emita sucessivamente uma partícula α seguida de duas emissões β e novamente uma emissão α . Ao final, o átomo que encerra essa série de emissões terá em seu núcleo:



- 21 (UFRJ) Para que o átomo ${}^{222}_{86}\text{Rn}$ se desintegre espontaneamente e origine um átomo de carga nuclear 82(+), contendo 124 nêutrons, os números de partículas α e β que deverão ser transmitidas, respectivamente, são:



- 22 (Cesgranrio-RJ) Um elemento radioativo X emite, sucessivamente, uma partícula alfa (α) e duas partículas beta (β^-), transformando-se no elemento Y. Os elementos X e Y são o quê?



5 CINÉTICA DAS DESINTEGRAÇÕES RADIOATIVAS

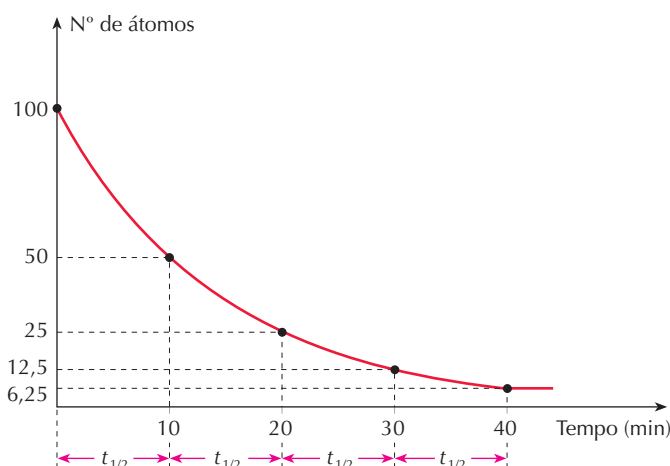
Sabemos que, entre as pessoas nascidas no dia de hoje, algumas terão vida mais curta, e outras, vida mais longa. Com os núcleos radioativos acontece algo semelhante. Em um conjunto de átomos radioativos, pode ocorrer de um átomo estar se desintegrando (deixar de existir) neste instante, um segundo átomo se desintegrar daqui a uma hora, um terceiro daqui a três meses e assim por diante. O urânio-238, por exemplo, desintegra-se tão lentamente que continua existindo — desde a formação da Terra; pelo contrário, há elementos produzidos artificialmente cuja radioatividade se esgota em questão de minutos — ou, em alguns casos, em frações de segundo.

Conhecer a rapidez com que um elemento radioativo se desintegra é muito importante na prática. Um primeiro exemplo que podemos mencionar é o da **medicina nuclear**: quando um radioisótopo é injetado em uma pessoa para se fazer um exame clínico, é importante saber por quanto tempo haverá radioatividade no organismo do paciente. Outro exemplo é o do armazenamento do lixo nuclear: nesse caso, torna-se necessário saber por quanto tempo o lixo deve permanecer estocado. E muitos outros exemplos poderiam ser citados.

A forma mais usual de medir a rapidez de uma desintegração é a que é dada pela seguinte definição:

Tempo de meia-vida ($t_{1/2}$) ou período de semidesintegração (P) é o tempo necessário para desintegrar a metade dos átomos radioativos existentes em uma dada amostra.

Vamos imaginar, por exemplo, que uma determinada amostra radioativa forneça os dados abaixo, dando origem ao gráfico correspondente:



Tempo (min)	Quantidade de átomos radioativos presentes
0	100
10	50
20	25
30	12,5
40	6,25
⋮	⋮

Nesse exemplo, temos um tempo de meia-vida ($t_{1/2}$) de 10 minutos. A curva obtida é chamada de **curva de decaimento** do elemento radioativo e traduz também a **velocidade de desintegração** (ou **atividade**) do elemento. A velocidade média de desintegração, por sua vez, pode ser entendida como o “número de átomos que se desintegram em uma unidade de tempo”. No SI, a unidade da velocidade de desintegração é o **becquerel (Bq)**, que indica o “número de desintegrações por segundo”.



Injeção de um radioisótopo em um paciente para realização de uma cintilografia.

CATHERINE POUEDRAS / SPL-STOCK PHOTOS

Reprodução proibida. Art. 184 do Código Penal e Lei 9.610 de 19 de fevereiro de 1998.



A tabela seguinte nos mostra que o tempo de meia-vida varia bastante de um radioisótopo para outro.

O tempo de meia-vida é uma característica de cada radioisótopo e independe da pressão, da temperatura e do composto químico no qual o radioisótopo esteja presente ou que ele venha a formar (é importante lembrar que radioatividade é uma propriedade dos núcleos dos átomos e não de suas eletrosferas, que são as responsáveis pelas propriedades químicas dos elementos).

Radioisótopo	Tempo de meia-vida
$^{220}_{86}\text{Rn}$	55,6 segundos
$^{218}_{84}\text{Po}$	3,08 minutos
$^{95}_{43}\text{Tc}$	20,0 horas
$^{234}_{90}\text{Th}$	24,1 dias
$^{90}_{38}\text{Sr}$	29,1 anos
$^{14}_6\text{C}$	5.715 anos
$^{10}_4\text{Be}$	1,52 milhão de anos
$^{238}_{92}\text{U}$	4,46 bilhões de anos

REVISÃO

Responda em seu caderno

- O que é tempo de meia-vida ($t_{1/2}$) ou período de semidesintegração (P)?
- O que indica a curva de decaimento?
- O que é velocidade de desintegração?



EXERCÍCIOS

Registre as respostas em seu caderno

- 23 (ITA-SP) Em relação ao tempo de meia-vida do céσιο-137, livre ou combinado, são feitas as afirmações seguintes.
- Ele decresce com o aumento da temperatura.
 - Ele independe da temperatura.
 - Ele cresce com o aumento da temperatura.
 - Ele decresce com o aumento da pressão.
 - Ele independe da pressão.
 - Ele cresce com o aumento da pressão.
 - Ele é o mesmo tanto no céσιο elementar como em todos os compostos de céσιο.
 - Ele varia se são mudados os outros átomos ligados ao átomo de céσιο.
- Dessas afirmações, quais são corretas?
- a) Ib; Ilc; IIIa b) Ic; IIa; IIIa c) Ia; IIb; IIIb d) Ic; Ilc; IIIb e) Ib; IIb; IIIa

Exercício resolvido

- 24 (Ceub-DF) Dispõe-se de 16,0 g de um isótopo radioativo cuja meia-vida é de 15 dias. Decorridos 60 dias, a quantidade residual do mesmo será:
- a) 0,5 g b) 1,0 g c) 2,0 g d) 8,0 g e) 16,0 g

1ª resolução

Basta considerarmos a seguinte seqüência:

16,0 g no início $\xrightarrow{\text{após 15 dias (P)}}$ 16,0 g : 2 = 8,0 g $\xrightarrow{\text{após 15 + 15 = 30 dias (2P)}}$ 8,0 g : 2 = 4,0 g $\xrightarrow{\text{após 30 + 15 = 45 dias (3P)}}$ 4,0 g : 2 = 2,0 g $\xrightarrow{\text{após 45 + 15 = 60 dias (4P)}}$ 2,0 g : 2 = 1,0 g no final

2ª resolução

A seqüência mostrada na 1ª resolução pode ser transformada numa fórmula matemática. Podemos dizer que a massa final (m_f) é igual à massa inicial (m_0) dividida por 2^x , em que x é o "número de meias-vidas do processo" $\left(m_f = \frac{m_0}{2^x}\right)$. Neste problema, sabemos também que 60 dias foi o tempo (t) decorrido na decomposição total e, como a meia-vida (P) é de 15 dias, temos:

$$x = \frac{t}{P} = \frac{60}{15} = 4.$$

Isto é, foram decorridos 4 períodos de meia-vida no processo total.

Portanto:

$$m_f = \frac{m_0}{2^x} = \frac{16,0}{2^4} = \frac{16,0}{16} \Rightarrow m_f = 1,0 \text{ g}$$

Alternativa b.

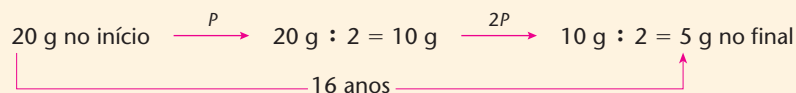
- 25 (Unirio-RJ) O ^{201}Tl é um isótopo radioativo usado na forma de TlCl_3 (cloreto de tálio), para diagnóstico do funcionamento do coração. Sua meia-vida é de 73 h (≈ 3 dias). Certo hospital possui 20 g desse isótopo. Sua massa, em gramas, após 9 dias, será igual a:
- a) 1,25 b) 2,5 c) 3,3 d) 5,0 e) 7,5
- 26 (FGV-SP) O isótopo radioativo do hidrogênio, trítio (^3H), é muito utilizado em experimentos de marcação isotópica na química orgânica e na bioquímica. Porém um dos problemas em utilizá-lo é que sua meia-vida é de 12,3 anos, o que causa um tempo de espera longo para que se possa descartá-lo no lixo comum. Qual será a taxa de trítio daqui a 98 anos em uma amostra preparada hoje (100%)?
- a) 0% b) 12,55% c) 7,97% d) 0,39% e) 0,78%
- 27 (UFPI) Na indústria nuclear, os trabalhadores utilizam a regra prática de que a radioatividade de qualquer amostra se torna inofensiva após dez meias-vidas. Identifique a fração que permanecerá após esse período.
- a) 0,098% b) 0,195% c) 0,391% d) 1,12% e) 3,13%

Exercício resolvido

- 28 (FEI-SP) Vinte gramas de um isótopo radioativo decrescem para cinco gramas em dezesseis anos. A meia-vida desse isótopo é:
- a) 4 anos b) 16 anos c) 32 anos d) 10 anos e) 8 anos

1ª resolução

Sejam P anos a meia-vida do isótopo considerado. No esquema abaixo, temos:



Se $2P = 16$ anos, temos: $P = 8$ anos

2ª resolução

Usando as fórmulas já vistas na 2ª resolução do exercício 24, temos:

Cálculo do número de meias-vidas

$$m_f = \frac{m_0}{2^x} \Rightarrow 5 = \frac{20}{2^x} \Rightarrow 2^x = 4 \Rightarrow x = 2$$

Cálculo do valor da meia-vida

$$x = \frac{t}{P} \Rightarrow 2 = \frac{16}{P} \Rightarrow P = 8 \text{ anos}$$

Alternativa e.

- 29 (Cefet-RJ) Quanto mais cedo o paciente usar altas doses de radiação beta, maior será a possibilidade de atrasar ou até mesmo de frear o avanço de esclerose múltipla, segundo pesquisa publicada no *New England Journal of Medicine*, em setembro de 2000. Sendo assim, podemos imaginar o Bi-210 como uma possível alternativa para o tratamento da esclerose múltipla. Se, após 1 hora, a radiação do Bi-210 diminui para 12,5% do valor inicial, a sua meia-vida é de:
- a) 20 min b) 30 min c) 40 min d) 50 min e) 60 min
- 30 (UEM-PR) O isótopo radioativo do iodo $^{131}_{53}\text{I}$ produzido artificialmente é usado no diagnóstico do câncer na tireóide. Quando se ingere iodo, ele fica acumulado na tireóide. Em estado normal, a glândula absorve pouco o iodo radioativo, mas, afetada pelo câncer, absorve-o em maior quantidade, podendo ser detectado por meio de detectores de radioatividade. Sabendo-se que o tempo de meia-vida do isótopo $^{131}_{53}\text{I}$ é de 8 dias, e que, após 40 dias, encontra-se uma massa de 0,5 g, qual a massa inicial do isótopo, em gramas?
- 31 (Fesp-SP) Uma amostra de 64 g de uma substância radioativa apresenta um período de semidesintegração de 20 h. O tempo necessário para a amostra ficar reduzida a 2 g será:
- a) 64 h b) 48 h c) 36 h d) 100 h e) 72 h
- 32 (PUC-Campinas-SP) Um ambiente foi contaminado com fósforo radioativo, $^{32}_{15}\text{P}$. A meia-vida desse radioisótopo é de 14 dias. A radioatividade por ele emitida deve cair a 12,5% de seu valor original após:
- a) 7 dias. b) 14 dias. c) 42 dias. d) 51 dias. e) 125 dias.

6 FAMÍLIAS RADIOATIVAS NATURAIS

É muito comum um átomo A emitir uma radiação (α ou β), transformando-se num novo átomo B ; este, por sua vez, por uma nova desintegração, transforma-se num átomo C ; e assim sucessivamente, até a seqüência chegar a um átomo X , estável, que não mais se irá alterar. A seqüência $A, B, C, \dots X$ é chamada **série** (ou **família**) **radioativa**. O átomo inicial A é chamado **elemento-pai** (ou **núcleo-pai**); $B, C, \dots X$ são seus “descendentes” e denominam-se **elementos-filhos** (ou **núcleos-filhos**).

Série (ou **família**) **radioativa** natural é uma seqüência, que ocorre espontaneamente na natureza, na qual elementos radioativos se transformam uns nos outros, ao longo de uma série de desintegrações, até chegar a um elemento químico estável.

Embora existam atualmente muitas séries ou famílias radioativas **obtidas artificialmente**, devemos salientar que, **na natureza**, aparecem apenas três séries importantes:

Famílias (séries) radioativas naturais		
Série ou família	Inicia-se com	Termina com
Urânio	${}_{92}^{238}\text{U}$	${}_{82}^{206}\text{Pb}$
Actínio	${}_{92}^{235}\text{U}$	${}_{82}^{207}\text{Pb}$
Tório	${}_{90}^{232}\text{Th}$	${}_{82}^{208}\text{Pb}$

É interessante notar que as três famílias terminam no **chumbo**, embora sob forma de isótopos diferentes; **esses isótopos são estáveis** e não sofrem mais desintegração radioativa. Por esse motivo, costuma-se dizer que, na natureza, são radioativos apenas os elementos mais pesados que o chumbo (de número atômico 82.) Entretanto isso não é totalmente correto; existem elementos leves que apresentam isótopos radioativos, **na natureza**, em quantidades ínfimas.

Por exemplo:

Elemento	Porcentagem isotópica (em relação ao número total de átomos do elemento na natureza)	Período de semidesintegração
Trítio: ${}_{1}^3\text{H}$	0,0000007%	12,5 anos
Carbono-14: ${}_{6}^{14}\text{C}$	Vestígios	5.900 anos
Potássio-19: ${}_{19}^{40}\text{K}$	0,0119%	$1,4 \cdot 10^9$ anos

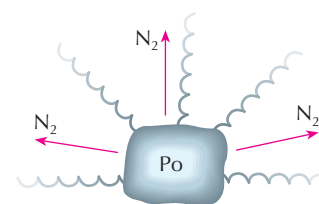
7 REAÇÕES ARTIFICIAIS DE TRANSMUTAÇÃO

7.1. Histórico

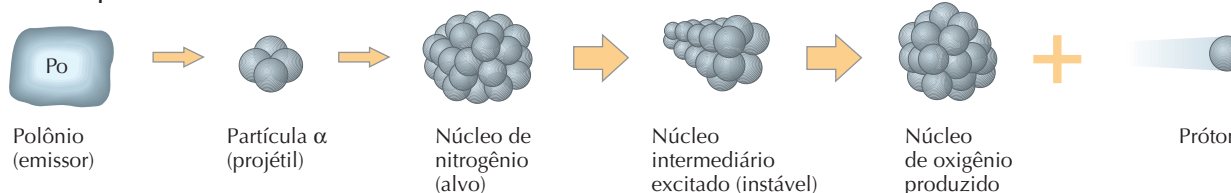
Um velho sonho dos alquimistas era transformar metais baratos em ouro. No século XIX, a teoria atômica de Dalton criou a idéia de átomos indivisíveis e indestrutíveis; em função disso, os cientistas passaram a acreditar que os elementos químicos seriam imutáveis.

A descoberta da radioatividade natural veio mostrar, contudo, que certos átomos podiam transformar-se em outros. De início, os cientistas foram simples espectadores da transmutação radioativa natural. Logo se percebeu que não seria fácil transformar um elemento em outro; as pressões e as temperaturas que provocavam as reações químicas se mostravam ineficazes para provocar as reações nucleares.

Em 1919, porém, Rutherford colocou uma amostra de polônio (emissor de partículas α) num recipiente contendo nitrogênio e, após várias semanas, constatou a presença de oxigênio no interior do recipiente.



O que havia acontecido?



As partículas α , emitidas em alta velocidade pelo polônio, haviam conseguido penetrar no núcleo do nitrogênio transformando-o em **oxigênio**, com a sobra de um **próton**. Esse fato pode ser traduzido pela seguinte **reação nuclear** (também chamada de **reação de transmutação**, uma vez que um elemento químico se transforma em outro):



Assim, pela primeira vez na história da humanidade, havia-se conseguido transformar, **artificialmente**, um elemento (nitrogênio) em outro (oxigênio). Tornava-se enfim realidade um dos sonhos dos antigos alquimistas — a transmutação. Hoje, por exemplo, é possível produzir ouro artificialmente, mas o preço dessa operação é tão elevado que a torna economicamente inviável — veja de que maneira, na ciência, as idéias aparecem e desaparecem em função de novas descobertas.

Assim, podemos dizer que:

Reação nuclear ou de transmutação é a que ocorre pelo choque de uma partícula (α , β , nêutrons, etc.) com um núcleo ou entre dois núcleos, com produção de um novo elemento químico.

É importante observar que as reações nucleares devem obedecer à **conservação dos números de massa e das cargas elétricas nucleares**. Assim, no exemplo acima (${}^{14}_7\text{N} + {}^4_2\alpha \longrightarrow {}^{17}_8\text{O} + {}^1_1\text{p}$), temos:

- conservação dos números de massa (expoentes): $14 + 4 = 17 + 1$
- conservação das cargas elétricas nucleares (índices): $7 + 2 = 8 + 1$

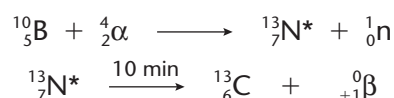
A descoberta de Rutherford rapidamente abriu caminho para novas e importantes reações nucleares. Assim, por exemplo:

- em 1932, o físico inglês James Chadwick (1891-1974) descobriu o **nêutron**, pela reação:



encontrava-se assim a terceira partícula subatômica (após o elétron e o próton), de cuja existência já se suspeitava desde o início do século XX;

- em 1933, Jean-Frédéric Joliot Curie e sua esposa Irène Joliot Curie produziram o **primeiro elemento radioativo artificial**; bombardeando o boro com partículas α , eles obtiveram o nitrogênio-13, isótopo radioativo que rapidamente se decompõe em carbono-13:



Jean-Frédéric Joliot Curie e Irène Joliot Curie

Jean-Frédéric Joliot nasceu em Paris, em 1900, e faleceu na mesma cidade, em 1958. Em 1925, tornou-se assistente de Marie Curie. Em 1926, casou-se com Irène, filha de Pierre e Marie Curie, tendo o casal adotado o sobrenome Joliot Curie. Irène Joliot Curie nasceu em Paris, em 1897, e faleceu na mesma cidade, em 1956. Em 1921, começou a trabalhar com sua mãe no Instituto do Rádio, onde se doutorou (1925) com estudos das emissões α pelo elemento polônio. Foi nesse instituto que conheceu Jean-Frédéric. O casal Joliot Curie estudou com afinco o fenômeno da radioatividade e conseguiu produzir, a partir de 1933, vários elementos radioativos artificiais. Devido a essas pesquisas, os Joliot Curie receberam o Prêmio Nobel de Química de 1935.



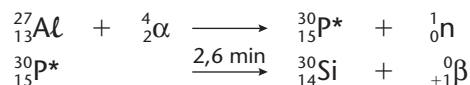
UNIVERSITY OF CALIFORNIA, AMERICAN INSTITUTE OF PHYSICS / SPL/STOCK PHOTOS



OBSERVAÇÕES

- 1ª Estamos usando um asterisco (*) para indicar o elemento radioativo (radioisótopo).
 2ª Na segunda equação aparece o ${}_{+1}^0\beta$, chamado **pósitron, equivalente ao elétron, porém com carga positiva** (o próprio símbolo β lembra os elétrons como “partículas β ”).

- em 1934, o casal Joliot Curie produziu o fósforo-30, também radioativo, que se transmuta em silício-30:

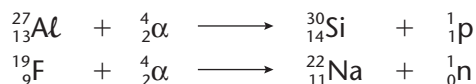


- até 1939 já eram conhecidos 330 radioisótopos; em 1970 o número chegava a 1.500, e atualmente são conhecidos cerca de 30.000 radioisótopos.

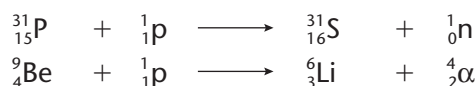
7.2. Tipos de reação de transmutação

Atualmente, são conhecidos muitos tipos de reações nucleares de transmutação:

a) Reações provocadas por partículas α

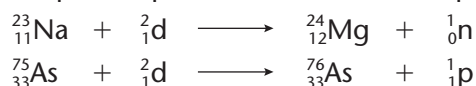


b) Reações provocadas por prótons



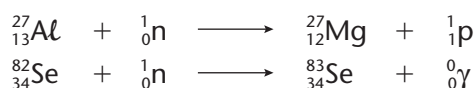
c) Reações provocadas por dêuterons (${}^2_1\text{d}$)

Dêuterons são partículas formadas por um próton e um nêutron e equivalem ao núcleo do deutério ${}^2_1\text{H}$

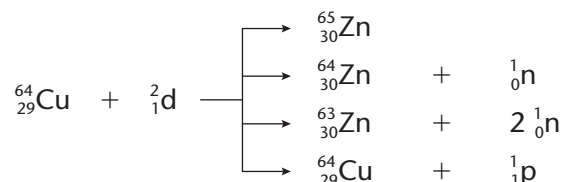


Nesse último exemplo, não houve transmutação; apenas um isótopo de arsênio transforma-se em outro.

d) Reações provocadas por nêutrons



Existem, freqüentemente, reações que formam vários produtos:



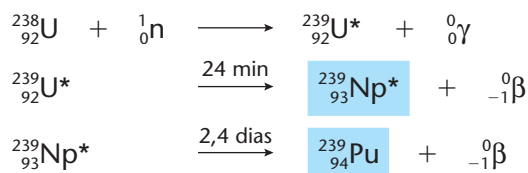
Das partículas utilizadas para provocar reações nucleares, podemos dizer que, em geral, as mais leves (como os prótons) são mais eficazes que as mais pesadas (como as partículas α), por causa de sua maior velocidade. Em particular, os nêutrons são bastante eficazes; sendo eletricamente neutros, eles atingem os núcleos, sem sofrer a forte repulsão eletropositiva aí existente.

7.3. Elementos transurânicos

O elemento de número atômico mais elevado que pode ser encontrado naturalmente é o **urânio** (de número atômico 92). No entanto, com o auxílio de reações nucleares, podemos produzir **artificialmente** elementos de números atômicos superiores a 92 — são os denominados **elementos transurânicos**.



Em 1940, os cientistas norte-americanos Edwin Mattison McMillan (1907-1991) e Glenn Theodore Seaborg produziram os dois primeiros elementos transurânicos: o **netúnio** (de número atômico 93) e o **plutônio** (de número atômico 94), pela seqüência de reações:



O produto final ${}^{239}_{94}\text{Pu}$ também é radioativo e tende a emitir uma partícula α . Considerando-se porém que sua decomposição é extremamente lenta, pode-se considerar o plutônio um elemento estável.

A tabela seguinte dá uma idéia da obtenção de alguns isótopos de elementos transurânicos:

95	Americío	Am	${}^{239}_{94}\text{Pu} + {}^1_0\text{n}$	\longrightarrow	${}^{240}_{95}\text{Am} + {}^0_{-1}\beta$
96	Cúrio	Cm	${}^{239}_{94}\text{Pu} + 4 {}^4_2\alpha$	\longrightarrow	${}^{242}_{96}\text{Cm} + {}^1_0\text{n}$
97	Berquélio	Bk	${}^{241}_{95}\text{Am} + 4 {}^4_2\alpha$	\longrightarrow	${}^{243}_{97}\text{Bk} + 2 {}^1_0\text{n}$
98	Califórnio	Cf	${}^{242}_{96}\text{Cm} + 4 {}^4_2\alpha$	\longrightarrow	${}^{245}_{98}\text{Cf} + {}^1_0\text{n}$
99	Einstêínio	Es	${}^{238}_{92}\text{U} + 15 {}^1_0\text{n}$	\longrightarrow	${}^{253}_{99}\text{Es} + 7 {}^0_{-1}\beta$
100	Férmio	Fm	${}^{238}_{92}\text{U} + 17 {}^1_0\text{n}$	\longrightarrow	${}^{255}_{100}\text{Fm} + 8 {}^0_{-1}\beta$
101	Mendelévio	Md	${}^{253}_{99}\text{Es} + 4 {}^4_2\alpha$	\longrightarrow	${}^{256}_{101}\text{Md} + {}^1_0\text{n}$
102	Nobélio	No	${}^{246}_{96}\text{Cm} + {}^{12}_6\text{C}$	\longrightarrow	${}^{254}_{102}\text{No} + 4 {}^1_0\text{n}$
103	Laurêncio	Lr	${}^{252}_{98}\text{Cf} + {}^{10}_5\text{B}$	\longrightarrow	${}^{257}_{103}\text{Lr} + 5 {}^1_0\text{n}$
104	Rutherfordórdio	Rf	${}^{249}_{98}\text{Cf} + {}^{12}_6\text{C}$	\longrightarrow	${}^{257}_{104}\text{Rf} + 4 {}^1_0\text{n}$
105	Dúbnio	Db	${}^{249}_{98}\text{Cf} + {}^{15}_7\text{N}$	\longrightarrow	${}^{260}_{105}\text{Db} + 4 {}^1_0\text{n}$
106	Seabórgio	Sg	${}^{249}_{98}\text{Cf} + {}^{18}_8\text{O}$	\longrightarrow	${}^{263}_{106}\text{Sg} + 4 {}^1_0\text{n}$
107	Bóhrio	Bh	${}^{209}_{83}\text{Bi} + 54 {}^4_2\alpha$	\longrightarrow	${}^{262}_{107}\text{Bh} + {}^1_0\text{n}$
108	Hássio	Hs	${}^{208}_{82}\text{Pb} + 58 {}^4_2\alpha$	\longrightarrow	${}^{265}_{108}\text{Hs} + {}^1_0\text{n}$
109	Meitnério	Mt	${}^{209}_{83}\text{Bi} + 58 {}^4_2\alpha$	\longrightarrow	${}^{266}_{109}\text{Mt} + {}^1_0\text{n}$
110	Darmstácio	Ds	${}^{208}_{82}\text{Pb} + 62 {}^4_2\alpha$	\longrightarrow	${}^{269}_{110}\text{Ds} + {}^1_0\text{n}$

De modo geral, os elementos transurânicos têm vida muito curta — freqüentemente, da ordem de frações de segundo.

OBSERVAÇÕES

- Os elementos químicos de número atômico inferior ao do urânio (92) são denominados **elementos cisurânicos**. Três deles não existem na Terra, devendo ser obtidos artificialmente: o tecnécio (43), o promécio (61) e o astato (85).
- A partir do elemento 104 — rutherfordórdio (Rf) — os elementos químicos são também chamados de **elementos transactinídios**, pois se encontram, na tabela periódica, além da série dos actinídios.

Glenn Theodore Seaborg

Nasceu em Michigan, Estados Unidos, em 1912, e faleceu na Califórnia, em 1999.

Em 1940, juntamente com Edwin M. McMillan, Seaborg produziu o netúnio e o plutônio. A seguir, começou a trabalhar no primeiro reator atômico norte-americano, que começou a funcionar em 1942. Voltando aos elementos transurânicos, Seaborg conseguiu produzir sete novos elementos; do amerício (95) ao mendelévio (101). Por esses trabalhos, Seaborg recebeu, juntamente com McMillan, o Prêmio Nobel de Química de 1951. Em 1961, foi nomeado diretor da Comissão de Energia Atômica dos Estados Unidos.

Outro trabalho importante de Seaborg foi o de alterar o final da Tabela Periódica; antes dele, os elementos tório (90), protactínio (91) e urânio (92) eram colocados no sétimo período, nas colunas 4B, 5B e 6B, respectivamente; foi Seaborg quem propôs colocar esses elementos na série dos actinídios, em que são encontrados nas tabelas periódicas atuais. Em sua homenagem, em 1997, o elemento químico 106 foi denominado **seabórgio**.



DAVID PARKER / SPL-Stock Photos

REVISÃO

Responda em seu caderno

- O que é série (ou família) radioativa natural?
- O que é reação nuclear ou de transmutação?
- O que são elementos transurânicos?



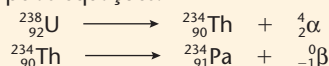
EXERCÍCIOS

Registre as respostas em seu caderno

Exercício resolvido

40 (PUC-SP) O fenômeno da radioatividade foi descrito pela primeira vez no final do século XIX, sendo largamente estudado no início do século XX. Aplicações desse fenômeno vão desde o diagnóstico e combate de doenças, até a obtenção de energia ou a fabricação de artefatos bélicos.

Duas emissões radioativas típicas podem ser representadas pelas equações:

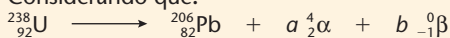


A radiação α é o núcleo do átomo do hélio, possuindo 2 prótons e 2 nêutrons, que se desprende do núcleo do átomo radioativo. A radiação β é um elétron, proveniente da quebra de um nêutron, formando também um próton, que permanece no núcleo. A equação que representa o decaimento radioativo do isótopo ${}_{92}^{238}\text{U}$ até o isótopo estável ${}_{82}^{206}\text{Pb}$ é:

- ${}_{92}^{238}\text{U} \longrightarrow {}_{82}^{206}\text{Pb}$
- ${}_{92}^{238}\text{U} \longrightarrow {}_{82}^{206}\text{Pb} + 8 {}_2^4\alpha + 4 {}_{-1}^0\beta$
- ${}_{92}^{238}\text{U} \longrightarrow {}_{82}^{206}\text{Pb} + 8 {}_2^4\alpha + 6 {}_{-1}^0\beta$
- ${}_{92}^{238}\text{U} \longrightarrow {}_{82}^{206}\text{Pb} + 5 {}_2^4\alpha + 5 {}_{-1}^0\beta$
- ${}_{92}^{238}\text{U} \longrightarrow {}_{82}^{206}\text{Pb} + 6 {}_2^4\alpha + 6 {}_{-1}^0\beta$

Resolução

Considerando que:



e efetuando o balanço das massas e das cargas elétricas, temos:

- balanço das massas:

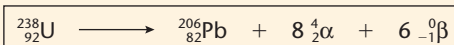
$$238 = 206 + 4a \Rightarrow a = 8$$

- balanço das cargas elétricas:

$$92 = 82 + 2a - b$$

$$92 = 82 + 2 \cdot (8) - b \Rightarrow b = 6$$

Portanto, a equação é:



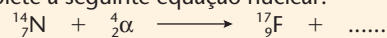
Alternativa c.

- (PUC-SP) Na família radioativa do tório, parte-se do ${}_{90}\text{Th}^{232}$ e chega-se ao ${}_{82}\text{Pb}^{208}$. Os números de partículas alfa e beta emitidas no processo todo são, respectivamente:
 - 1 e 1.
 - 4 e 6.
 - 6 e 4.
 - 12 e 16.
 - 16 e 12.
- (UFPA) Um dos intermediários da série radioativa do actínio é o ${}_{87}\text{Fr}^{223}$, que, ao emitir uma partícula β^- , transforma-se num isótopo de um certo elemento químico X.

Encontre o número atômico e o número de massa desse isótopo X e, consultando a tabela periódica, identifique de qual elemento químico é o isótopo X e cite o período e o grupo (ou subgrupo) do referido elemento químico.

Exercício resolvido

43 Complete a seguinte equação nuclear:

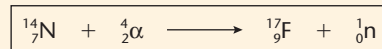


Resolução

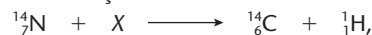
Vamos supor, no lugar do pontilhado, a partícula ou núcleo ${}_Z^AX$. Efetuando o balanço dos números de massas e das cargas elétricas nucleares, temos:

$$\left. \begin{aligned} 14 + 4 &= 17 + A \Rightarrow A = 1 \\ 7 + 2 &= 9 + Z \Rightarrow Z = \text{zero} \end{aligned} \right\} {}_0^1\text{X}$$

Portanto, X representa um nêutron, e a equação fica:

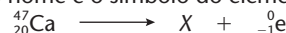


44 (PUC-RJ) Para a reação nuclear



identifique a alternativa que representa X.

- Partícula α .
 - Partícula β .
 - Pósitron.
 - Nêutron.
 - Átomo de He.
- 45 (UFRI) Cálcio é um dos elementos principais da estrutura óssea dos seres humanos. Uma doença muito comum em pessoas idosas, principalmente em mulheres após a menopausa, é a osteoporose, que consiste na desmineralização óssea causada pela perda de ${}_{20}\text{Ca}$, provocando fraturas frequentes e encurvamento da coluna vertebral. Uma das formas utilizadas pelos médicos para estudar a osteoporose consiste em administrar aos pacientes uma dieta contendo sais de estrôncio e acompanhar a absorção do mesmo pelo organismo. O estrôncio tem a capacidade de substituir o cálcio em seus compostos.
- A partir da estrutura atômica dos dois elementos, explique por que o estrôncio pode ser utilizado no lugar do cálcio.
 - Uma alternativa a sais de estrôncio no procedimento anterior para estudar a osteoporose é utilizar sais de cálcio radioativo. O isótopo 47 desse elemento, por exemplo, decai emitindo uma partícula beta e formando um elemento X. Baseado na equação de decaimento apresentada a seguir, dê o nome e o símbolo do elemento X.





- 46 (Uerj) Dois elementos recém-descobertos, X e Y , não aparecem ainda nas tabelas periódicas dos livros de Química. O experimento que levou a essa descoberta consistiu na aceleração de átomos de criptônio-86 contra uma chapa metálica de chumbo-208. Nesse processo, formou-se o nuclídeo X e houve emissão de um nêutron. O nuclídeo X sofreu decaimento natural por emissão alfa, produzindo o nuclídeo Y , que possui em seu núcleo 116 prótons. Determine o nome da família a que pertence o nuclídeo X e o número de massa do nuclídeo Y .
- 47 (UFRGS-RS) Em recente experimento com um acelerador de partículas, cientistas norte-americanos conseguiram sintetizar um novo elemento químico. Ele foi produzido a partir de átomos de cálcio (Ca), de número de massa 48, e de átomos de plutônio (Pu), de número de massa 244. Com um choque efetivo entre os núcleos de cada um dos átomos desses elementos, surgiu o novo elemento químico. Sabendo que nesse choque foram perdidos apenas três nêutrons, os números de prótons, nêutrons e elétrons, respectivamente, de um átomo neutro desse novo elemento são:

ram sintetizar um novo elemento químico. Ele foi produzido a partir de átomos de cálcio (Ca), de número de massa 48, e de átomos de plutônio (Pu), de número de massa 244. Com um choque efetivo entre os núcleos de cada um dos átomos desses elementos, surgiu o novo elemento químico. Sabendo que nesse choque foram perdidos apenas três nêutrons, os números de prótons, nêutrons e elétrons, respectivamente, de um átomo neutro desse novo elemento são:

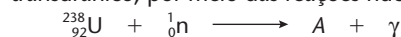
- a) 114; 178; 114 d) 111; 175; 111
b) 114; 175; 114 e) 111; 292; 111
c) 114; 289; 114

EXERCÍCIOS COMPLEMENTARES

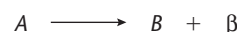
Registre as respostas em seu caderno

- 48 (Vunesp) No processo de desintegração natural de ${}_{92}^{238}\text{U}$, pela emissão sucessiva de partículas alfa e beta, forma-se o ${}_{88}^{226}\text{Ra}$. Os números de partículas alfa e beta emitidas neste processo são, respectivamente:
- a) 1 e 1. b) 2 e 2. c) 2 e 3. d) 3 e 2. e) 3 e 3.
- 49 (PUC-Campinas-SP) Na transformação nuclear realizada por Rutherford, em 1919 (${}_{7}^{14}\text{N} + {}_{2}^{4}\text{He} \longrightarrow {}_{1}^{1}\text{H} + X$), além do próton, há formação de um dos isótopos X do:
- a) hélio. c) oxigênio. e) neônio.
b) flúor. d) nitrogênio.
- 50 (UFSCar-SP) Pacientes que sofrem de câncer de próstata podem ser tratados com cápsulas radioativas de iodo-125 implantadas por meio de agulhas especiais. O I-125 irradia localmente o tecido. Esse nuclídeo decai por captura eletrônica, ou seja, o núcleo atômico combina-se com um elétron capturado da eletrosfera. O núcleo resultante é o nuclídeo:
- a) Te-124 b) Te-125 c) Xe-124 d) Xe-125 e) I-124

- 51 (Cesgranrio-RJ) Na obtenção de um dado elemento transurânico, por meio das reações nucleares:



e



podemos afirmar que o isótopo B desse elemento transurânico possui número atômico e número de massa respectivamente iguais a:

- a) 93 e 239. c) 95 e 241. e) 97 e 248.
b) 94 e 240. d) 96 e 245.

- 52 (PUC-RJ) Elementos transurânicos podem ser sintetizados pelo bombardeamento de núcleos mais leves com partículas pesadas. Em 1958, Miller e outros produziram o isótopo ${}^{254}\text{No}$ (nobélio) a partir do ${}^{238}\text{U}$. A reação que ocorreu produziu, além do novo elemento (No), ainda seis (6) nêutrons. Com qual partícula o alvo (${}^{238}\text{U}$) foi bombardeado?

- a) ${}^{10}\text{B}$ b) ${}^{22}\text{Na}$ c) ${}^{12}\text{C}$ d) ${}^{22}\text{Ne}$ e) ${}^{16}\text{O}$

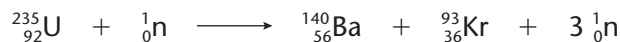
8 FISSÃO NUCLEAR

8.1. Histórico

Em 1934, Enrico Fermi, bombardeando átomos de urânio com nêutrons, obteve um material radioativo; a princípio, ele desconfiou da formação de elementos transurânicos.

Em 1938, os químicos alemães Otto Hahn (1879-1968) e Fritz Strassmann (1902-1980), repetindo a mesma experiência de Fermi constataram a existência do bário entre os produtos obtidos. Estranho, pois o bário, tendo número atômico 56, é um átomo muito menor que o urânio (de número atômico 92)!

Nesse mesmo ano, a física austríaca Lise Meitner (1878-1968) e seu sobrinho, o físico britânico Otto Frisch (1904-1979), explicaram o fenômeno admitindo a **quebra** do átomo de urânio-235, de acordo com a equação:

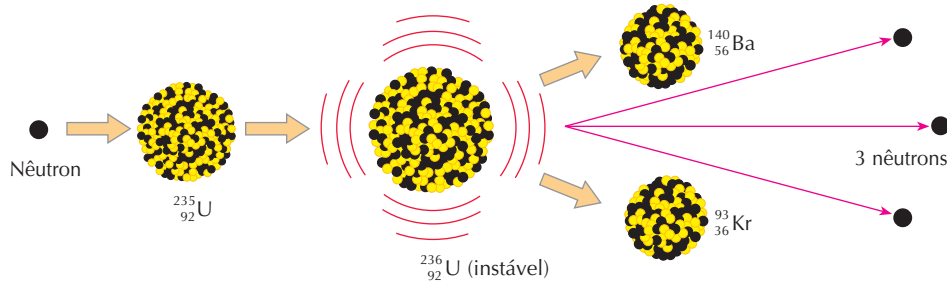


Enrico Fermi

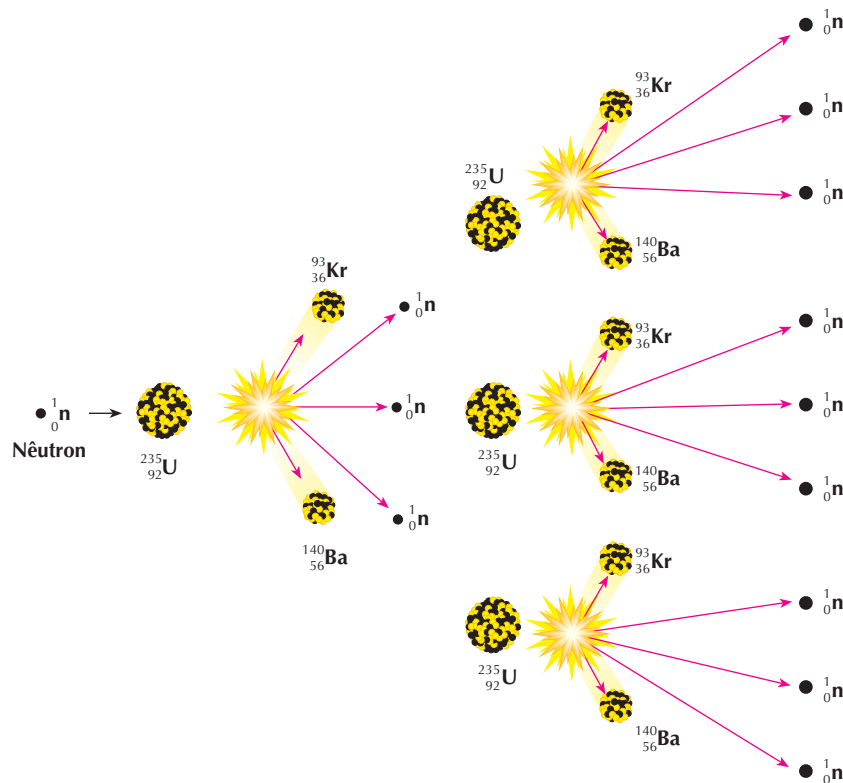
Físico italiano, nasceu em Roma, em 1901, e faleceu em Chicago, em 1954. Fermi desenvolveu grande atividade científica, tanto no campo da Física Teórica como no da Física Experimental. Criou uma teoria explicando o comportamento dos elétrons, descobriu novos elementos radioativos e previu a possibilidade de obter os elementos transurânicos. Por seus trabalhos, Fermi recebeu o Prêmio Nobel de Física de 1938. Em sua homenagem, foi dado o nome de **férmio** ao elemento químico de número atômico 100.



Essa hipótese pode ser representada pelo seguinte esquema:



Essa reação é chamada de **fissão nuclear**. O fato mais importante a ser comentado é que a quebra de um átomo de urânio-235 produz **3 nêutrons**, que irão quebrar outros átomos de urânio vizinhos, e assim sucessivamente, dando origem a uma **reação em cadeia**, que prossegue espontaneamente, de acordo com o seguinte esquema:



Esta reação em cadeia libera uma quantidade enorme de energia e é o princípio de funcionamento das **bombas atômicas** e dos **reatores nucleares** usados atualmente.

Sendo assim, define-se:

Fissão nuclear é a divisão do núcleo de um átomo em dois núcleos menores, com liberação de grande quantidade de energia.

O desenvolvimento da fissão nuclear foi muito rápido, devido às pressões político-militares existentes na Europa, na década de 1930. De fato, em setembro de 1939, os nazistas invadiram a Polônia, iniciando-se assim a Segunda Guerra Mundial. O receio de que os alemães viessem a construir a bomba atômica levou vários cientistas norte-americanos a escrever uma carta ao então presidente dos Estados Unidos, Franklin Delano Roosevelt, aconselhando-o a desenvolver um projeto atômico. Assim nasceu o **Projeto Manhattan**, plano secreto de se construir a bomba atômica, do qual Fermi foi um dos coordenadores.



O trabalho inicial do Projeto Manhattan foi a construção do primeiro reator nuclear existente no mundo. Ele foi construído, secretamente, numa quadra de *squash* da Universidade de Chicago e consistia em um empilhamento de 40 toneladas de urânio natural e 385 toneladas de grafite, usada como moderador. Em 2 de dezembro de 1942, esse reator foi acionado pela primeira vez, marcando o início da era nuclear.

Premida pela guerra, a corrida à bomba atômica prosseguiu aceleradamente; em Oak Ridge, Tennessee, foram instaladas as usinas de enriquecimento do urânio; em Hanford, Washington, a produção de plutônio; e em Los Alamos, Novo México, os laboratórios secretos de montagem das bombas sob orientação de Enrico Fermi e Julius Robert Oppenheimer (1904-1967), onde foram montadas as primeiras bombas atômicas — que deram origem tanto à detonação experimental de Alamogordo (julho de 1945) como às explosões sobre Hiroshima e Nagasaki (agosto de 1945), que puseram fim à Segunda Guerra Mundial.



ARGONNE NATIONAL LABORATORY / SPL-STOCK PHOTOS

O quadro registra o instante em que foi acionado o primeiro reator nuclear no mundo, na Universidade de Chicago, em 2 de dezembro de 1942 (note que é uma pintura, pois foi terminantemente proibido fotografar o evento).

Reprodução proibida. Art.184 do Código Penal e Lei 9.610 de 19 de fevereiro de 1998.



PETER MENZEL / SPL-STOCK PHOTOS

Réplicas das bombas atômicas de Hiroshima (artefato menor) e Nagasaki (artefato maior).

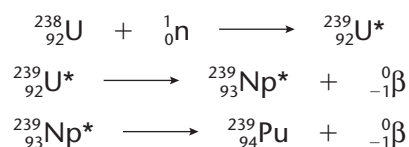


PICTURE POST / HULTON ARCHIVE-GETTY IMAGES

Cidade de Hiroshima arrasada pela explosão da bomba atômica.

8.2. A produção do urânio

Os minérios de urânio contêm, em geral, vários óxidos desse elemento, como UO_2 , UO_3 e U_3O_8 . A extração e a purificação desses minérios — e a subsequente produção do urânio metálico — podem ser feitas com os processos normais de mineração e de metalurgia usados para outros metais. Surge, porém, uma grande dificuldade quando o objetivo é usar o urânio nos processos de fissão nuclear. O urânio, encontrado na natureza, é uma mistura de 99,3% de ^{238}U e apenas 0,7% de ^{235}U . O urânio-235 é um isótopo **físsil** (ou **fissionável**), pois **explode** de acordo com a explicação dada à página anterior. O urânio-238, que é o predominante na natureza, **não é físsil**; pelo contrário, ele **absorve** os nêutrons, transformando-se em plutônio:



Como é feita, então, a produção do urânio-235 destinado aos reatores e às bombas atômicas?



Em linhas gerais podemos dizer que, uma vez extraído, o minério é submetido aos seguintes tratamentos:

- separação das impurezas, por processos físicos;
- tratamento químico até se chegar a uma pasta, chamada *yellow cake* (literalmente, “bolo amarelo”), que contém cerca de 80% de U_3O_8 ;
- purificação do U_3O_8 ;
- redução do U_3O_8 a UO_2 ;



- transformação do UO_2 (sólido) em UF_6 (gasoso):



Temos agora uma mistura de $^{238}UF_6$ e $^{235}UF_6$ — dois gases cuja separação é extremamente difícil e onerosa. Por esse motivo, poucos países no mundo dispõem de técnicas e recursos para separá-los. Diante dessa dificuldade, o que se faz na prática é procurar aumentar a porcentagem do 235 em relação à do 238; esse processo é denominado **enriquecimento do urânio**, e com ele se obtêm misturas com até 98% de urânio-235.

Após o enriquecimento, produz-se o urânio metálico, por meio da reação com o cálcio:



Esse urânio metálico será então usado como combustível em reatores e bombas atômicas.

Outro processo consiste em transformar o UF_6 novamente em UO_2 — e usar esse UO_2 , agora enriquecido, em forma de pastilhas, nas barras de combustível dos reatores nucleares.

É dada abaixo a localização das principais jazidas de urânio no Brasil.



U.S. DEPT. OF ENERGY/SPL-STOCK PHOTOS

Acondicionamento de *yellow cake*.

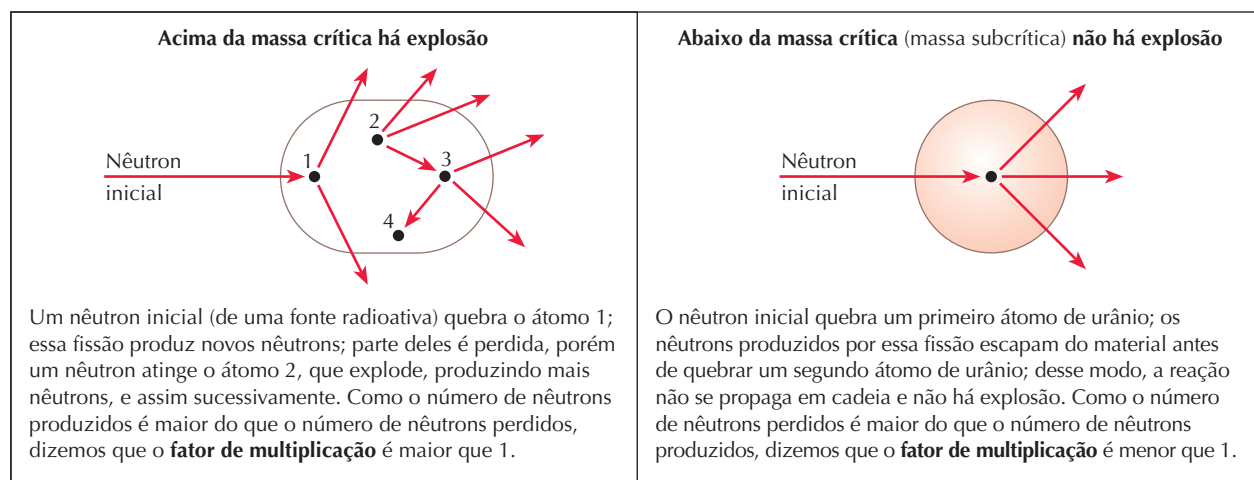
RESERVAS DE URÂNIO NO BRASIL



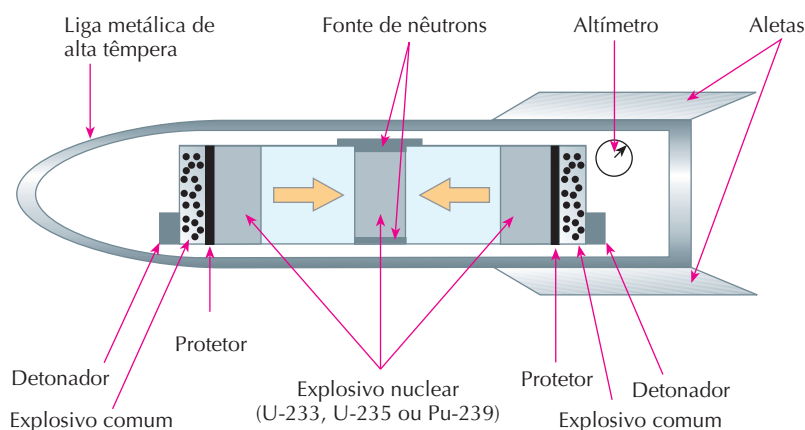
Fonte: INB (Indústrias Nucleares do Brasil).

8.3. A bomba atômica

Para o funcionamento da bomba atômica, o **urânio natural** (que tem apenas 0,7% de ^{235}U) deve ser enriquecido de modo a elevar a porcentagem de ^{235}U até valores da ordem de 90%. Além disso, para produzir a reação em cadeia, deve-se reunir uma certa quantidade de urânio enriquecido, denominada **massa crítica**.



Em princípio, a bomba atômica (bomba A) possui duas ou mais porções de urânio enriquecido com massas ligeiramente subcríticas e fator de multiplicação ligeiramente inferior a 1. Por meio de uma carga explosiva comum, essas massas são reunidas; sendo ultrapassada a massa crítica, ocorre a explosão.



Uma variante da bomba atômica é a **bomba de nêutrons**. Trata-se de uma bomba atômica menor e mais fraca do que a comum, mas, devido à sua construção, **provoca uma emissão muito grande de radiações, especialmente de nêutrons, que matam facilmente os seres vivos**. Ao final da explosão, a radiação residual é muito pequena ("bomba limpa"), o que possibilita uma rápida ocupação do território bombardeado.

8.4. Reatores atômicos ou nucleares

Um reator atômico é, em princípio, uma bomba atômica funcionando "devagar".

Como já dissemos, o primeiro reator ou pilha nuclear foi posto em funcionamento em 1942, por Fermi e seus colaboradores, na Universidade de Chicago. Esse reator usava como combustível o urânio natural, que contém pouco material físsil (apenas 0,7% de urânio-235). Entretanto, seu funcionamento foi possível devido às seguintes observações:

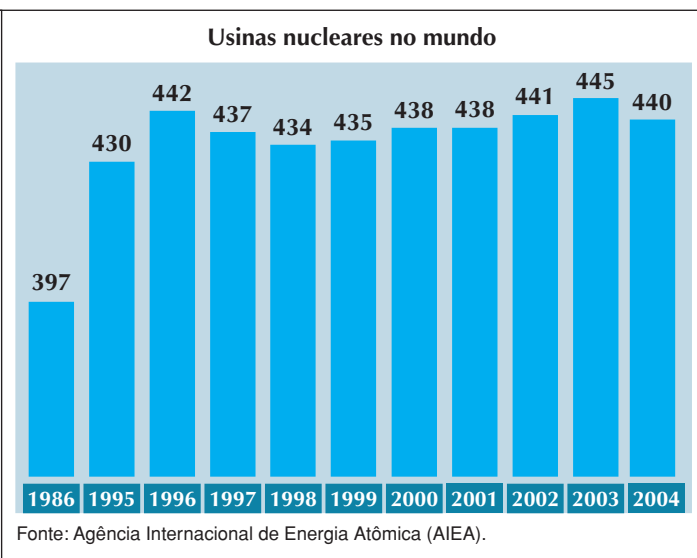
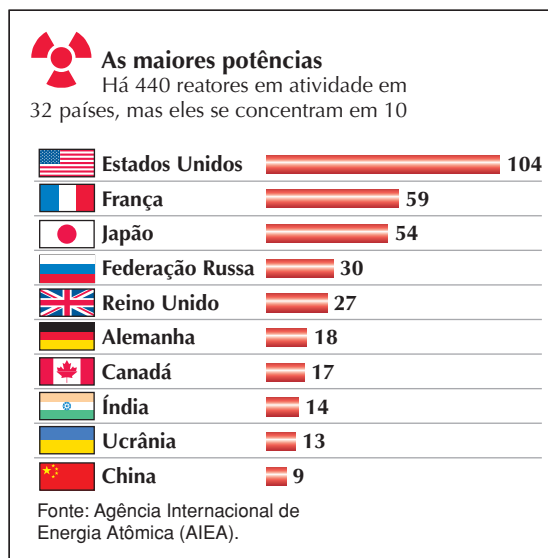
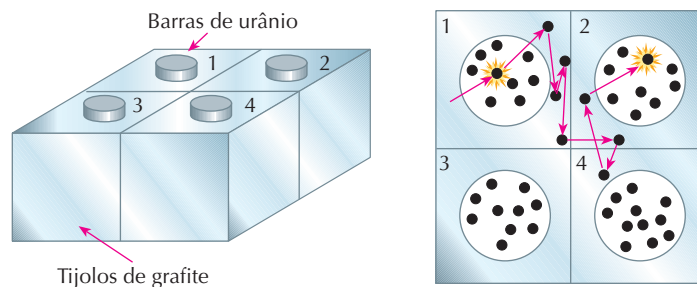
- o urânio-238 só absorve **nêutrons rápidos** (transformando-se em plutônio-239, como já vimos);
- pelo contrário, o urânio-235, para quebrar, deve absorver **nêutrons lentos** (chamados de **nêutrons térmicos**).

Na ocasião, usou-se a grafite como “moderador” da velocidade dos nêutrons:

Explodindo um átomo de urânio-235 na barra 1, ele lançará nêutrons em alta velocidade (16.000 km/s), que saem da barra 1 e começam a caminhar em ziguezague dentro dos tijolos de grafite.

Devido ao choque com os átomos de carbono, os nêutrons perdem velocidade; a velocidade de 1,6 km/s é a velocidade mais eficaz para o nêutron quebrar o próximo átomo de urânio-235, o que poderá ocorrer numa outra barra de urânio (barra 2 da figura), ou na mesma barra inicial. Propositamente, as barras de urânio são finas; desse modo, é sempre mais provável os nêutrons escaparem da barra do que serem capturados por átomos de urânio-238 dentro da própria barra. Desse primeiro reator, surgiu a idéia das usinas nucleares.

A primeira usina nuclear destinada à produção de energia elétrica foi inaugurada nos Estados Unidos em 1951. Desde essa época, as usinas nucleares vêm se modernizando e se espalhando por todo o mundo. As ilustrações abaixo mostram a situação atual da produção e do consumo da energia nuclear.

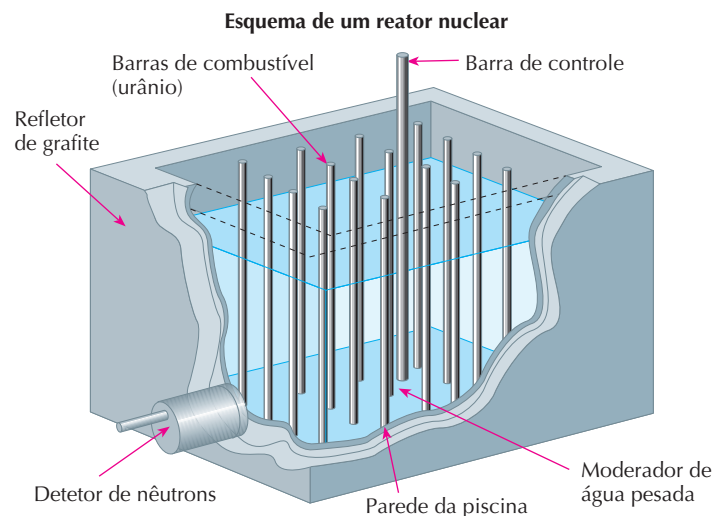


Até hoje o funcionamento de um reator somente se torna possível de duas maneiras:

- retardando-se os nêutrons;
- ou usando-se um combustível mais físsil (urânio enriquecido, plutônio-239 etc.).

Os componentes essenciais de um reator nuclear simples são:

- **combustível** — são as barras de urânio ou plutônio-239 metálico;
- **moderador** — diminui a velocidade dos nêutrons; pode ser grafite, água comum, água pesada (D₂O) etc.;
- **refletor** — reflete os nêutrons para o centro do reator (núcleo, coração ou miolo do reator); desse modo se evita o desperdício de nêutrons e se diminui o perigo ao redor do reator; um bom refletor é a grafite;

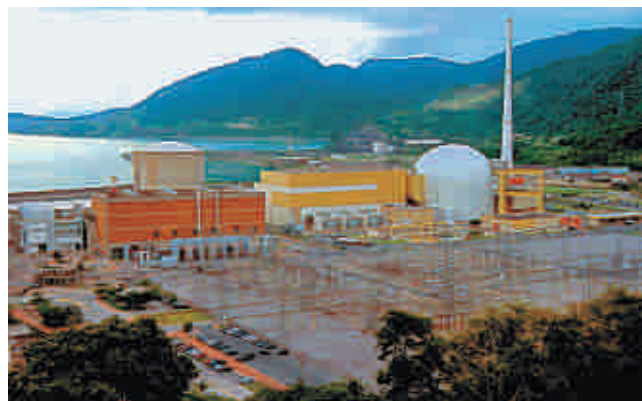


Reprodução proibida. Art. 184 do Código Penal e Lei 9.610 de 19 de fevereiro de 1998.



- **sistema de controle** — são barras de cádmio ou de boro, que são introduzidas, em maior ou menor extensão, no núcleo do reator; essas barras absorvem os nêutrons em excesso, evitando que a reação se acelere e que o reator venha a se aquecer demasiadamente; desse modo podemos fazer o reator trabalhar mais depressa ou mais devagar;
- **sistema de refrigeração** — permite retirar a grande quantidade de calor produzida no reator (que poderá ser utilizada, por exemplo, no acionamento de uma turbina); com essa finalidade são usados: água comum, água pesada, gás carbônico, sódio fundido etc.;
- **sistema de proteção** — para evitar que os operadores do reator sejam atingidos por emissões perigosas; com essa finalidade são usadas blindagens de aço e grossas paredes de concreto armado.

A primeira usina átomo-elétrica brasileira está situada na Praia de Itaorna, em Angra dos Reis, Rio de Janeiro. O reator Angra-I tem potência de 626 MW e produz energia para o sistema elétrico Rio-São Paulo. É um reator do tipo **água pressurizada** e opera com urânio enriquecido (3% de ^{235}U), que fica colocado em 30.000 varetas metálicas. A fissão do urânio aquece a água sob alta pressão (160 atm), que envolve as varetas metálicas (circuito primário). Esse circuito, por sua vez, aquece a água do circuito secundário, que irá movimentar as turbinas que acionam os geradores elétricos.

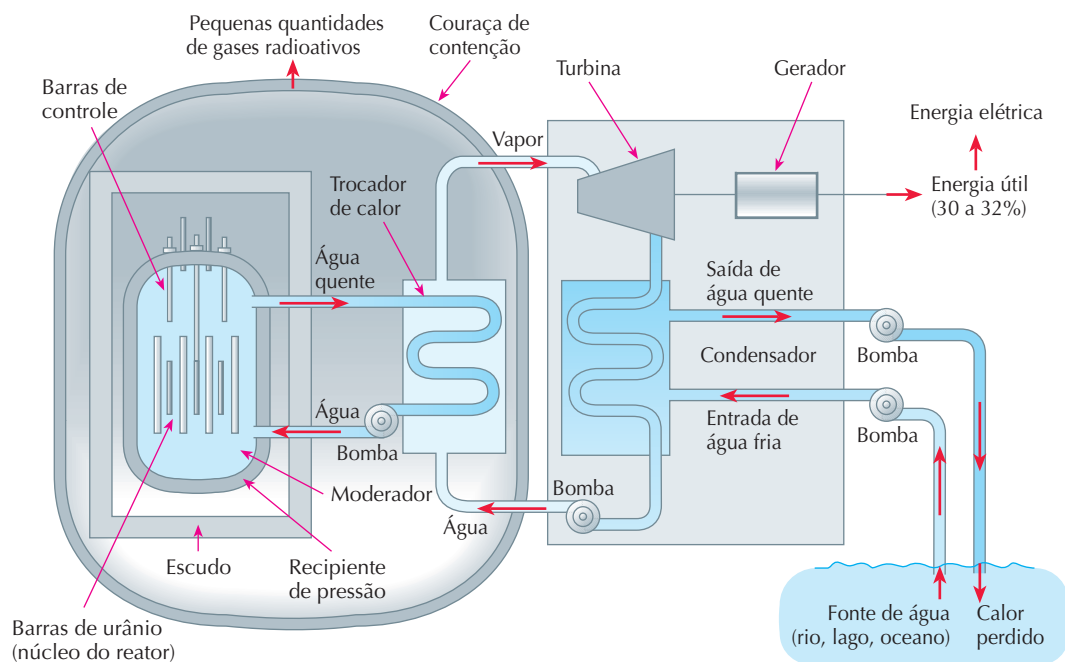


JUCAS MARTINS / OLHAR IMAGEM

Usina Angra-I, no Estado do Rio de Janeiro.

O reator Angra-II entrou em funcionamento no início de 2001, com um atraso de vários anos e um custo muito superior ao previsto. Com a potência de 1.300 MW, esse reator pode abastecer uma cidade de 1,5 milhão de habitantes. O governo brasileiro tem a intenção de construir o reator Angra-III.

Essa seqüência é mostrada, esquematicamente, na ilustração seguinte.



Esquema de um reator nuclear de água pressurizada (PWR, *pressurized water reactor*) semelhante ao usado na Usina de Angra dos Reis.

A produção da energia elétrica pelos reatores nucleares é interessante, pois, comparando, podemos dizer que:

- 1 g de carvão produz energia suficiente para manter acesa uma lâmpada de 200 W durante 1 min;
- 1 g de urânio produz energia para iluminar uma cidade de 500.000 habitantes, durante 1 h.



9 FUSÃO NUCLEAR

De certa maneira, a **fusão nuclear é o fenômeno inverso da fissão nuclear**:

- a fissão quebra átomos grandes (urânio, plutônio, etc.), reduzindo-os a átomos menores;
- a fusão aglomera átomos pequenos (hidrogênio, deutério, trítio, etc.), produzindo átomos maiores. São exemplos de fusão nuclear:



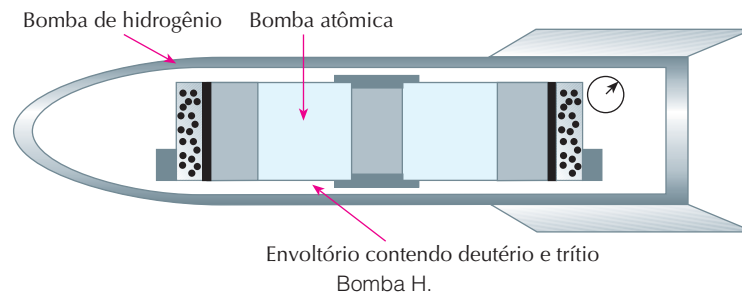
Nessas reações, temos que:

- ${}^1_1\text{H}$ é igual a ${}^1_1\text{p}$, que é o hidrogênio ou próton;
- ${}^2_1\text{H}$ é igual a ${}^2_1\text{D}$, que é o deutério;
- ${}^3_1\text{H}$ é igual a ${}^3_1\text{T}$, que é o trítio.

Fusão nuclear é a junção de núcleos atômicos produzindo um núcleo maior, com liberação de grande quantidade de energia.

Essas reações liberam, por unidade de massa, muito mais energia do que as reações de fissão. São reações desse tipo que ocorrem no Sol e nas estrelas, o que explica a quantidade imensa de energia que é liberada por esses astros.

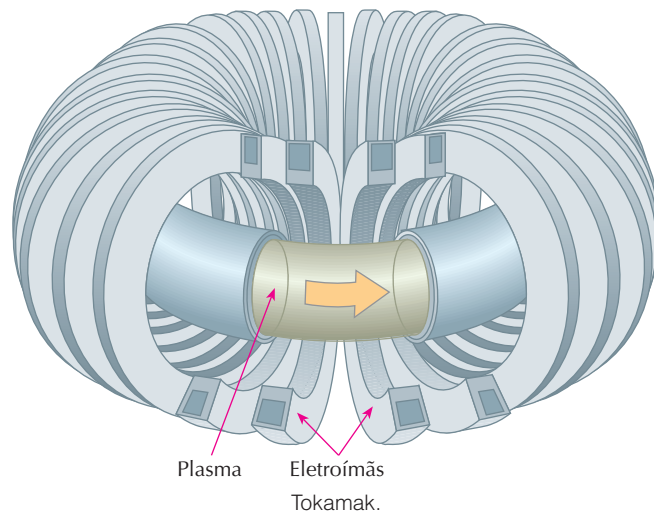
Na Terra, as reações de fusão nuclear só foram conseguidas nas **bombas de hidrogênio** (bombas H). A primeira bomba de hidrogênio foi construída sob orientação do físico húngaro Edward Teller (1908-2003) e explodiu em 1952. O esquema simplificado dessa bomba é:



Dentro da bomba de hidrogênio, explode uma bomba atômica que produz a temperatura necessária para a fusão nuclear; em outras palavras, a bomba atômica funciona como espoleta da bomba de hidrogênio. Desse modo, consegue-se produzir explosões de até 500 megatons (o que corresponde a 500.000.000 de toneladas de TNT).

Até hoje não se conseguiu controlar a fusão nuclear de modo a se construir um tipo de reator baseado em reações desse tipo. Não só há grande dificuldade em se obter temperaturas elevadíssimas, como também é difícil encontrar um recipiente que suporte tais temperaturas.

Uma das tentativas de aproveitamento da fusão nuclear é o uso do aparelho denominado **Tokamak**, que é formado por um túnel circular central (com formato de câmara de ar de pneu), circundado por poderosos eletroímãs. Pelo túnel central circula uma mistura gasosa em alta velocidade e altíssima temperatura (100.000.000 °C).

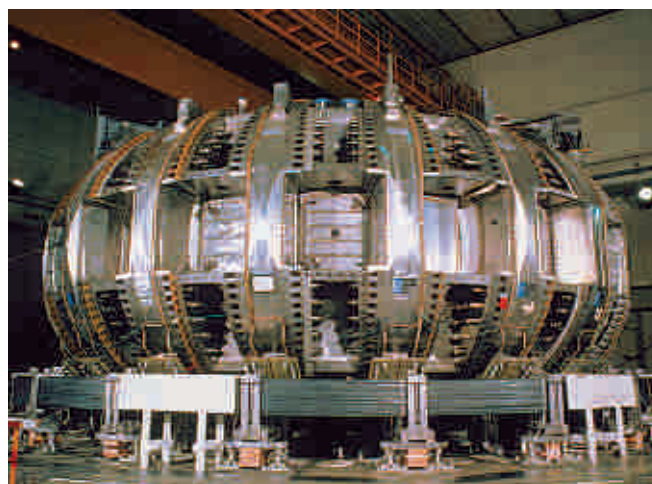




A essa temperatura, os gases estão na forma de **plasma**, que é, na verdade, um estado especial da matéria (às vezes chamado de “quarto estado” da matéria), no qual as partículas elementares (prótons, nêutrons, elétrons, etc.) estão totalmente “soltas” e prontas para reagir; desse modo, tenta-se reproduzir o que acontece no interior do Sol e das estrelas.

O campo magnético evita que o plasma atinja as paredes do recipiente, que seriam imediatamente fundidas pela altíssima temperatura; por esse motivo o processo tem o nome de **confinamento magnético do plasma**. Em novembro de 1991, o reator JET-Torus, fabricado por um consórcio europeu, conseguiu produzir 2.000.000 de watts, durante 2 s, usando uma mistura de 14% de trítio e 86% de deutério.

A fusão nuclear é um processo muito atrativo, pois o combustível principal, que é o deutério, é muito abundante (0,015% de todo o hidrogênio existente na água da Terra) e de separação possível. A fusão nuclear é também um processo mais seguro e limpo (menor radioatividade) do que a fissão nuclear.



U.S. DEPT. OF ENERGY / SPL-Stock PHOTOS

Reator Tokamak, da Universidade de Princeton, Estados Unidos, usado na pesquisa da fusão nuclear.

REVISÃO

Responda em seu caderno

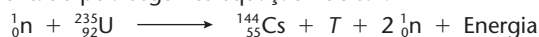
- O que é fissão nuclear?
- Em que é usada a fissão nuclear?
- O que é fusão nuclear?



EXERCÍCIOS

Registre as respostas em seu caderno

53 (Uerj) O reator atômico instalado no município de Angra dos Reis é do tipo PWR — reator de água pressurizada. O seu princípio básico consiste em obter energia através do fenômeno “fissão nuclear”, em que ocorre a ruptura de núcleos pesados em outros mais leves, liberando grande quantidade de energia. Esse fenômeno pode ser representado pela seguinte equação nuclear:



Os números atômico e de massa do elemento *T* estão respectivamente indicados na seguinte alternativa:

- a) 27 e 91. b) 37 e 90. c) 39 e 92. d) 43 e 93.

54 (UnB-DF) Ao capturar um nêutron, um átomo de urânio pode sofrer um processo de fissão, que resulta na desintegração de seu núcleo. Formam-se assim dois elementos mais leves (por exemplo, bário e criptônio), com emissão simultânea de 2,5 nêutrons, em média, por núcleo.

(O funcionamento do reator. *Ciência Hoje*, n. 32, v. 6.)

Com o auxílio do texto, julgue os itens seguintes, apontando os corretos.

- Os átomos de bário e criptônio são isótopos do átomo de urânio que os originou.
- No processo de fissão nuclear citado, é também possível a formação de átomos de massa maior do que a do átomo de urânio.

③ A emissão de 2,5 nêutrons, em média, por núcleo significa que podem estar ocorrendo reações que produzirão 3 nêutrons e reações que produzirão 2 nêutrons.

55 (Uece) Associe as reações nucleares cujas equações encontram-se listadas na 1ª coluna — Reações nucleares (de I a IV) — com os nomes dos fenômenos listados na 2ª coluna — Nome do fenômeno (de a a d).

1ª coluna — Reações nucleares

- $4{}_1^1\text{H} \longrightarrow {}_2^4\text{He} + 2{}_1^0\beta + {}_0^0\gamma$
- ${}_{92}^{235}\text{U} + {}_0^1n \longrightarrow {}_{56}^{140}\text{Ba} + {}_{36}^{94}\text{Kr} + 2{}_0^1n$
- ${}_{13}^{27}\text{Al} + {}_2^4\alpha \longrightarrow {}_{15}^{30}\text{P} + {}_0^1n$
- ${}_{90}^{232}\text{Th} \longrightarrow {}_{88}^{228}\text{Ra} + {}_2^4\alpha$

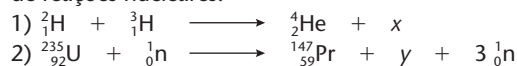
2ª coluna — Nome do fenômeno

- transmutação artificial
- desintegração radiativa espontânea
- fusão nuclear
- fissão nuclear

Qual é a opção em que todas as correspondências estejam corretas?

- Ic – IId – IIIa – IVb
- Ia – IIc – IIIb – IVd
- Ib – IIa – IIId – IVc
- Id – IIb – IIIc – IVa

- 56 (UFPR) Nas reações químicas, ligações entre os átomos são quebradas e novas ligações são formadas, mas, apesar de todas as modificações que podem ocorrer nas estruturas das moléculas e íons, os núcleos atômicos permanecem intactos. Nas reações nucleares, por outro lado, os núcleos sofrem alterações que envolvem energias muito maiores do que as energias das reações químicas. Esse fato justifica o interesse pelas reações nucleares como fonte de energia. As equações abaixo representam dois tipos importantes de reações nucleares.



Em relação às equações acima, identifique as afirmativas corretas.

- A equação 1 representa uma fusão nuclear.
- A equação 2 representa uma fissão nuclear.
- O número de massa de γ é 86.
- Na equação 1 estão representados dois isótopos do hidrogênio.
- O núcleo do urânio representado na equação 2 tem 235 nêutrons.
- Na equação 1, x representa um próton.

- 57 (Enem-MEC) Na música "Bye, bye, Brasil", de Chico Buarque de Holanda e Roberto Menescal, os versos

"puseram uma usina no mar
talvez fique ruim pra pescar"

poderiam estar se referindo à usina nuclear de Angra dos Reis, no litoral do Estado do Rio de Janeiro.

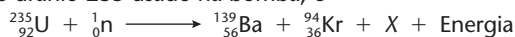
No caso de tratar-se dessa usina, em **funcionamento normal**, dificuldades para a pesca nas proximidades poderiam ser causadas pelo quê?

- Pelo aquecimento das águas, utilizadas pela refrigeração da usina, que alteraria a fauna marinha.
- Pela oxidação de equipamentos pesados e por detonações, que espantariam os peixes.
- Pelos rejeitos radioativos lançados continuamente no mar, que provocariam a morte dos peixes.
- Pela contaminação por metais pesados dos processos de enriquecimento do urânio.
- Pelo vazamento de lixo atômico colocado em tonéis e lançado ao mar nas vizinhanças da usina.

EXERCÍCIOS COMPLEMENTARES

Registre as respostas em seu caderno

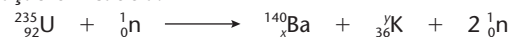
- 58 (Mackenzie-SP) No dia 6 de agosto de 1995, o mundo relembrou o cinquentenário do trágico dia em que Hiroshima foi bombardeada, reverenciando seus mortos. Uma das possíveis reações em cadeia, de fissão nuclear do urânio-235 usado na bomba, é



em que X corresponde a:

- ${}^4_2\alpha$
- ${}^3_1\text{H}$
- $3 {}^1_0\text{n}$
- ${}^2_1\text{D}$
- $2 {}^1_0\text{n}$

- 59 (UFSC) A fissão nuclear do urânio (U-235) ocorre após bombardeamento do mesmo, por nêutrons, segundo a reação em cadeia:



É correto afirmar, então, que:

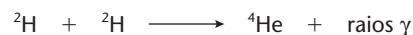
- Um dos produtos formados possui número atômico superior ao do urânio.
 - A formação de duas partículas n assegura a propagação da reação em cadeia.
 - O valor de y que torna a equação verdadeira é 94.
 - n é uma partícula atômica.
 - O valor de x que torna a equação verdadeira é 58.
- Dê como resposta a soma dos números das proposições corretas.
- 60 (Fuvest-SP) Na reação de fusão nuclear representada por
- $${}^2_1\text{H} + {}^3_1\text{H} \longrightarrow E + n$$
- ocorre a liberação de um nêutron (n). A espécie E deve ter:

- 2 prótons e 2 nêutrons.
- 2 prótons e 3 nêutrons.
- 2 prótons e 5 nêutrons.
- 2 prótons e 3 elétrons.
- 4 prótons e 3 elétrons.

- 61 (Fatec-SP) Em 1989, um químico americano e um britânico anunciaram que haviam conseguido produzir energia por fusão nuclear à temperatura ambiente, usando um simples equipamento de eletrólise. O processo foi chamado de "fusão fria". As transformações nucleares envolvidas seriam:



ou



Entretanto seus resultados foram desmentidos, mais tarde, por outros cientistas.

Qual seria um teste que poderia ser feito para verificar se alguma dessas transformações nucleares realmente estava ocorrendo?

- Irradiar o sistema com raios γ e observar se haveria aumento na produção de ${}^4_2\text{He}$.
- Resfriar o sistema e observar se continuaria havendo produção de energia.
- Medir a quantidade de elétrons produzida pelo sistema.
- Medir a quantidade de nêutrons produzida pelo sistema.
- Medir a quantidade de ${}^2_1\text{H}$ produzida pelo sistema.

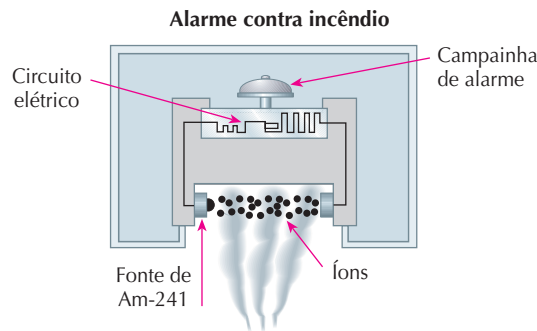
10 APLICAÇÕES DAS REAÇÕES NUCLEARES

A maior aplicação das reações nucleares é na produção da **energia elétrica**, pelas usinas nucleares. Com essa finalidade, existiam no mundo, até o ano 2004, 440 reatores em atividade. A energia nuclear é usada também na propulsão de porta-aviões e de submarinos.

Nas **indústrias**, os isótopos radioativos são usados em radiografias de tubulações metálicas, em controle de qualidade da produção, no estudo de desgaste dos materiais, na descoberta de vazamentos em oleodutos, na conservação de alimentos, na esterilização de materiais cirúrgicos, etc.



Nos **prédios**, em alarme contra incêndios, pode ser usado um detector de fumaça que funciona com 150 microgramas de óxido de amerício-241. A radioatividade desse isótopo ioniza as partículas de fumaça, fechando um circuito elétrico que aciona uma campainha.



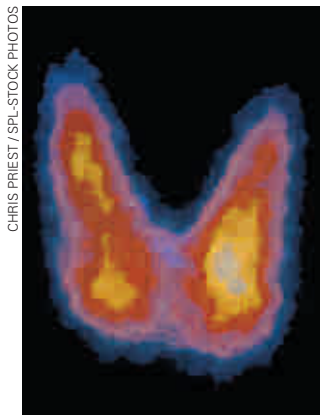
Na **Química**, isótopos radioativos são inseridos em moléculas escolhidas, servindo então como **traçadores** do caminho que essas moléculas seguirão por meio das reações químicas. Essa técnica permite, por exemplo, estudar o mecanismo e a cinética das reações químicas.

Na **Medicina**, os isótopos radioativos podem ser usados no **diagnóstico** e no **tratamento** de doenças. Como exemplos de radioisótopos utilizados em diagnóstico, temos: o iodo-131, para mapeamento da tireóide; o mercúrio-197, para tumores cerebrais; o ferro-59, para estudo das células vermelhas do sangue; o tálio-201, para diagnósticos cardíacos; etc. No tratamento de enfermidades, destaca-se o uso da chamada **bomba de cobalto**, dispositivo em que o cobalto-60 é empregado para destruir células cancerosas.

Na **agricultura**, é comum inserir isótopos radioativos em fertilizantes, adubos, etc., para estudar a absorção desses produtos pelos vegetais. A radioatividade é também usada para destruir fungos, ervas daninhas e insetos que prejudicam os vegetais.

Em **geologia e arqueologia**, certos radioisótopos são úteis para determinar a idade de rochas, fósseis, etc. É o chamado **processo de datação** desses materiais. Por exemplo, estudando-se o decaimento do urânio-238, chegou-se à conclusão de que as rochas trazidas da Lua, pelas missões Apollo, têm idade aproximada de 4,5 a 5 bilhões de anos. Estudando o decaimento do carbono-14, determina-se a idade de fósseis e cadáveres pré-históricos (como o de Oetzi, de aproximadamente 5.200 anos), vegetais e animais, a idade de pinturas pré-históricas, etc.

Reprodução proibida. Art.184 do Código Penal e Lei 9.610 de 19 de fevereiro de 1998.



Cintilograma de tireóide. Um cintilograma deste tipo pode detectar tumores, quantidades de hormônios, etc.

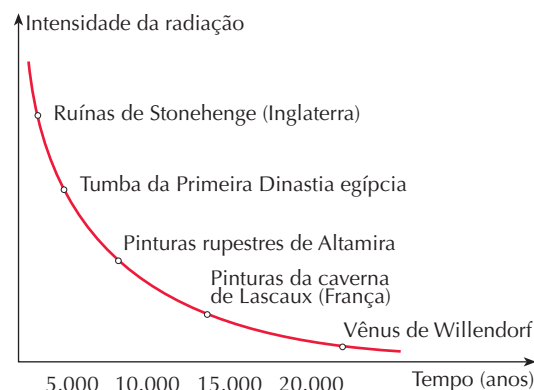


Radioterapia com bomba de cobalto.



Oetzi, um cadáver pré-histórico encontrado em 1991 no Maçico de Otzal, na fronteira da Itália com a Áustria.

Com esse tipo de datação, podemos fazer gráficos da História e da Pré-História, conforme esquematizado ao lado:



11 PERIGOS E ACIDENTES NUCLEARES

O grande perigo das radiações nucleares reside no fato de uma pessoa não as sentir de imediato, como acontece com o fogo ou com a eletricidade (a não ser que ocorra uma dose altíssima de radiação); conseqüentemente alguém pode ir absorvendo doses gradativas de radioatividade e, quando perceber, sua saúde, ou mesmo sua vida, já pode estar seriamente comprometida (além do comprometimento genético, que poderá produzir malformações em seus descendentes). Isso acontece porque as radiações ionizam e fragmentam as moléculas que formam nossas células.

Outros fatores referentes à exposição à radiação devem ser considerados:

- tipo de radiação** — vimos que o poder de penetração aumenta na ordem das emissões α , β e γ ; no entanto, uma vez dentro do organismo, o grau de nocividade aumenta na ordem γ , β e α ; outras partículas (nêutrons, pósitrons, etc.) têm seus efeitos próprios;
- velocidade de desintegração** — é a velocidade com que o material radioativo estará sendo bombardeado, lançando um número maior ou menor de emissões por unidade de tempo;
- energia das partículas emitidas** — é o que determina, em grande parte, a maior ou menor penetração e destruição das células do organismo;
- tempo de exposição às radiações** — existe aqui o agravante de que os efeitos provocados vão se acumulando, mesmo com exposições espaçadas.

Três acidentes nucleares se tornaram mundialmente famosos devido às suas grandes repercussões: o da usina nuclear de Three-Mile Island, o da usina nuclear de Chernobyl e o de Goiânia.

11.1. O acidente de Three-Mile Island

Na manhã de 28 de março de 1979, falhou o sistema de refrigeração a água de um dos reatores da usina de Three-Mile Island, na Pensilvânia, Estados Unidos. Apesar de o sistema ter sido imediatamente desligado, o intenso calor fundiu o miolo do reator, a água pressurizada inundou a área de contenção do reator e uma quantidade desconhecida de radioatividade escapou para a atmosfera. Não houve mortes, mas 200.000 pessoas foram evacuadas de um raio de aproximadamente 70 km ao redor do reator.



A usina de Three-Mile Island, na Pensilvânia (EUA).

11.2. O acidente de Chernobyl

Em Chernobyl, na Ucrânia, na noite de 26 de abril de 1986, um reator nuclear de uma usina elétrica teve suas reações aceleradas a tal ponto que o calor provocou o incêndio da grafite (usada como moderador) e do próprio prédio do reator. Imediatamente, a fumaça e a evaporação violenta da água de refrigeração lançaram na atmosfera uma grande quantidade de radioisótopos, que formaram uma nuvem radioativa. Dezenas de pessoas morreram no local na hora e, num raio de 30 km, 135.000 pessoas foram evacuadas de suas casas. A nuvem radioativa atravessou vários países da Europa, num deslocamento que demorou semanas. Com a lenta precipitação dos radioisótopos nesse trajeto, houve contaminação da agricultura, dos animais (e de seus subprodutos, como leite, ovos, etc.) e das pessoas.



A usina de Chernobyl, após o acidente de 1986.

11.3. O acidente de Goiânia

Em Goiânia (Goiás), em setembro de 1987, dois catadores de papéis encontraram uma cápsula contendo céσιο-137, que fora usada no tratamento de câncer e depois abandonada num hospital desativado, e a venderam a um ferro-velho. Na cápsula, o céσιο-137 estava envolto por cerca de 100 kg de chumbo, que servia como blindagem protetora das radiações. Os funcionários do ferro-velho destruíram a cápsula a marteladas, para vender o chumbo, e começaram a brincar com o céσιο-137, encantados com o brilho característico que esse radioisótopo emite no escuro (inclusive, porções do pó foram dadas de presente a outras pessoas).

Centenas de pessoas foram contaminadas (uma criança chegou a ingerir o material radioativo, ao comer um sanduíche com as mãos sujas do pó) e os pacientes mais gravemente atingidos foram submetidos a tratamentos especiais (alguns sofreram exposições de 600 rad, o equivalente a 4.000 radiografias do pulmão), mas, apesar do tratamento, quatro pessoas morreram no primeiro mês após o acidente. A Comissão Nacional de Energia Nuclear (CNEN) levou vários meses para conseguir descontaminar a região do acidente. Convém observar aqui que o problema foi agravado porque o céσιο-137, além de suas características nucleares perigosas (emite partícula β^- com energia de 0,5 MeV e tem vida-média de 30 anos), estava na forma de cloreto, que é um sal solúvel em água, muito semelhante ao sal comum e que, portanto, é absorvido pelo organismo com extrema facilidade. Somente no final de 1987, cerca de 15 t de lixo radioativo foram retiradas do local e transferidas para um depósito na cidade de Abadia de Goiás, a 20 km do centro de Goiânia.



Carregamento de lixo radioativo em Goiânia, após o acidente de 1987.

REVISÃO

Responda em seu caderno

- A maior aplicação da energia nuclear, na atualidade, é para a produção de quê? Cite outras aplicações da energia nuclear.
- Onde reside o grande perigo das emissões radioativas para as pessoas? Cite outros fatores referentes à exposição à radiação que devem ser considerados.
- No local em que ocorreu um acidente nuclear, o que permanece por muito tempo nele, tornando-o uma área de alto risco?



EXERCÍCIOS

Registre as respostas em seu caderno

- 62 (UGF-RJ) Uma arqueóloga britânica exibiu, recentemente, um crânio de 3.750 anos com um buraco cirúrgico. O crânio foi descoberto junto ao rio Tâmisa, em Londres, e é uma prova de que os homens da idade do Bronze no Reino Unido praticavam trepanação, processo cirúrgico primitivo no qual uma parte do crânio era removida de um paciente vivo e consciente, já que não havia anestésicos.

(O Globo, 16 set. 2002.)

A determinação da arqueóloga só foi possível graças a qual técnica?

- Fissão nuclear.
 - Fusão nuclear.
 - Período da semidesintegração.
 - Bomba de cobalto.
 - Raios X.
- 63 (Fuvest-SP) Considere os seguintes materiais:
- artefato de bronze (confeccionado pela civilização inca);

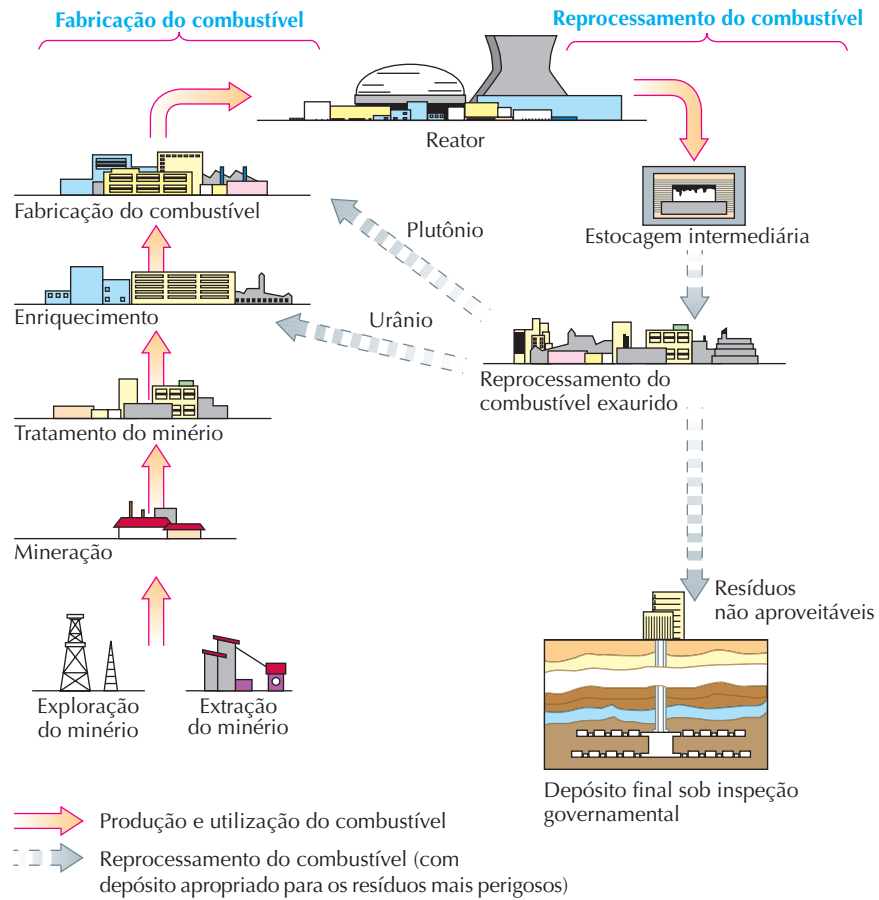
- mangueira centenária (que ainda produz frutos nas ruas de Belém do Pará);
- corpo humano mumificado (encontrado em tumbas do Egito antigo).

O processo de datação, por carbono-14, é adequado para estimular a idade de qual(is) material(is)?

- Do material I.
- Do material II.
- Do material III.
- Do material I e do II.
- Do material II e do III.

- 64 (Fatec-SP) Em uma caverna foram encontrados restos de um esqueleto humano, tendo-se determinado nos ossos uma taxa de C-14 igual a 6,25% da taxa existente nos organismos vivos e na atmosfera. Sabendo-se que a meia-vida do C-14 é de 5.600 anos, pode-se afirmar que a morte do indivíduo ocorreu há quanto tempo?

- Há 22.400 anos.
- Há 16.800 anos.
- Há 11.200 anos.
- Há 5.600 anos.
- Há 350 anos.



Além do lixo dos reatores nucleares, temos uma grande quantidade de radioisótopos usados na medicina, na indústria, na agricultura, etc., que acabam produzindo um grande volume de **rejeitos radioativos**.

Todo esse lixo nuclear deve ser armazenado, com a máxima segurança, até a radioatividade se extinguir (lembre-se de que o processo é espontâneo, mas **não pode ser acelerado**) ou cair a níveis tão baixos que a tornem inofensiva. Esse processo, contudo, pode levar dezenas ou centenas de anos!

O que fazer então? Normalmente o lixo nuclear é vitrificado e colocado em recipientes metálicos altamente resistentes, que são confinados em blocos de concreto, de onde a radioatividade não pode escapar. Até certo tempo atrás, esses blocos eram jogados no mar; no entanto o receio de que a corrosão marinha viesse a liberar o material radioativo fez com que

se optasse por depositar esses blocos em poços de grande profundidade (nos Estados Unidos, por exemplo, são usadas minas de sal abandonadas, com cerca de 500 m de profundidade) ou em túneis como na foto A.

O transporte do lixo nuclear, das indústrias e usinas nucleares para as usinas de reprocessamento, é outro problema grave, devido ao alto risco de acidentes durante o transporte. Por causa disso, acontecem frequentemente protestos de organizações não-governamentais (ONGs) contra os transportes marítimo, ferroviário (foto B) e rodoviário de resíduos radioativos.



Entrada do complexo da Montanha Yucca, Estado de Nevada.



Trem carregado de lixo nuclear para armazenamento. Baden Wuerttemberg (Alemanha).

Conseqüentemente, podemos dizer que o receio de acidentes nucleares e a dificuldade de descarte do lixo nuclear são dois obstáculos importantes a outras aplicações das reações nucleares.

Questões sobre a leitura

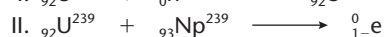
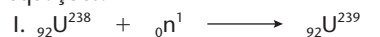
Responda em seu caderno

- 70 O que é reprocessamento de combustível nuclear?
 71 O que é lixo nuclear?
 72 Qual é o processo usual de descarte dos rejeitos radioativos?

DESAFIOS

Registre as respostas em seu caderno

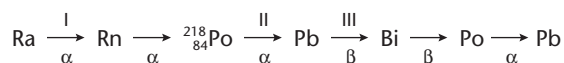
- 73 (UnB-DF) Em 1934, os cientistas italianos Enrico Fermi e Emilio Segré, tentando obter átomos com números atômicos superiores ao do urânio, bombardearam átomos de urânio (${}_{92}\text{U}^{238}$) com nêutrons. Um dos produtos obtidos foi o netúnio (${}_{93}\text{Np}^{239}$), de acordo com as seguintes equações:



Em 1938, Otto Hahn e Fritz Strassmann repetiram esse experimento e, surpreendentemente, no produto do processo, identificaram a presença de bário (${}_{56}\text{Ba}$), lantânio (${}_{57}\text{La}$) e cério (${}_{58}\text{Ce}$). Os átomos de urânio fragmentaram-se, em um processo denominado fissão nuclear, em duas espécies com valores de massas aproximadamente iguais à metade daquela do urânio. Esse processo pode-se propagar em cadeia para outros átomos de urânio e liberar uma enorme quantidade de energia. A fissão de um único átomo de U^{235} libera $8,9 \times 10^{-18}$ kWh.

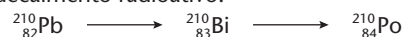
Acerca das informações e da temática do texto acima, julgue os itens seguintes.

- ① O urânio é isótopo do netúnio.
 - ② Na reação descrita na equação II, o U^{239} emite uma partícula α .
 - ③ A fissão de 1 mol de átomos de U^{235} produz mais de 5.000 MWh.
 - ④ A emissão de qualquer tipo de radiação transforma os átomos de um elemento químico em átomos de outro elemento químico.
 - ⑤ O fenômeno da radiatividade evidenciado na equação II difere radicalmente daquele utilizado em Medicina no tratamento de doenças como o câncer.
- 74 (PUC-RJ) A energia que permite a existência de vida na Terra vem do Sol e é produzida, principalmente, pela seguinte reação nuclear:
- $${}^2_1\text{H} + {}^3_1\text{H} \longrightarrow {}^4_2\text{He} + {}^1_0\text{n} + \text{Energia}$$
- (${}^1_0\text{n}$ é um nêutron)
- No Sol, quantidades apreciáveis de ambos isótopos do hidrogênio são continuamente formadas por outras reações nucleares que envolvem o ${}^1_1\text{H}$. O deutério (${}^2_1\text{H}$) e o trítio (${}^3_1\text{H}$) ocorrem também na Terra, mas em quantidades mínimas. Dessas informações, pode-se afirmar que a massa atômica do hidrogênio na Terra é:
- a) maior do que a encontrada no Sol.
 - b) menor do que a encontrada no Sol.
 - c) igual à encontrada no Sol.
 - d) 3 vezes maior do que a encontrada no Sol.
 - e) 5 vezes maior do que a encontrada no Sol.
- 75 (Fuvest-SP) Rutherford determinou o valor da constante de Avogadro, estudando a série radioativa abaixo, onde está indicado o modo de decaimento de cada nuclídeo.

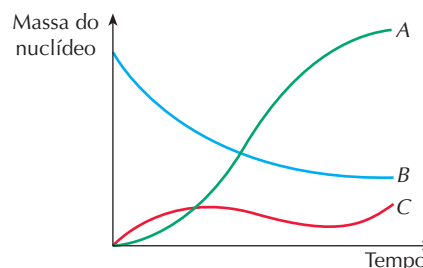


- a) Escreva as equações de desintegração dos nuclídeos nas etapas II e III da série dada. Indique todos os números atômicos e de massa.
- b) Calcule a constante de Avogadro, sabendo que:
 - 1,0 g de rádio, Ra, produz $3,0 \cdot 10^{15}$ partículas α por dia, na etapa I da desintegração.
 - Uma vez formado o radônio, Rn, este e os demais nuclídeos que o sucedem se desintegram rapidamente até dar o último nuclídeo (Pb) da série apresentada.
 - As partículas α transformam-se em átomos de hélio.
 - 1,0 g de rádio, Ra, considerando-se todas as etapas da desintegração, produz, em 80 dias, 0,040 mL de gás hélio, medido a 25 °C e 1 atm. (Dado: volume molar dos gases a 25 °C e 1 atm = 25 L/mol.)

- 76 (Fatec-SP) Considere que ${}^{210}_{82}\text{Pb}$ sofra a seguinte seqüência de decaimento radioativo:



Considere também o gráfico que relaciona massa do nuclídeo \times tempo.



As curvas A, B e C correspondem, respectivamente, a quê?

	Curva A	Curva B	Curva C
a)	${}^{210}_{82}\text{Pb}$	${}^{210}_{83}\text{Bi}$	${}^{210}_{84}\text{Po}$
b)	${}^{210}_{84}\text{Po}$	${}^{210}_{82}\text{Pb}$	${}^{210}_{83}\text{Bi}$
c)	${}^{210}_{83}\text{Bi}$	${}^{210}_{82}\text{Pb}$	${}^{210}_{84}\text{Po}$
d)	${}^{210}_{84}\text{Po}$	${}^{210}_{83}\text{Bi}$	${}^{210}_{82}\text{Pb}$
e)	${}^{210}_{82}\text{Pb}$	${}^{210}_{84}\text{Po}$	${}^{210}_{83}\text{Bi}$

- 77 (UFRJ) O tecnécio metaestável é utilizado como reagente de diagnóstico radiológico, pois emite exclusivamente radiação gama. Além disso, o tecnécio pode ser utilizado na forma do íon pertecnetato (TcO_4^-) que se comporta no corpo de forma semelhante aos íons cloreto e iodeto, e é facilmente eliminado pelos rins.
- a) Um laboratório de análises preparou 2 gramas de tecnécio metaestável às 18 h de segunda-feira para realizar um exame marcado para as 12 h do dia seguinte. Sabendo que a meia-vida desse radioisótopo é de 6 horas, calcule a quantidade de tecnécio metaestável que estará disponível no horário do exame.
 - b) O tecnécio metálico, por sua vez, pode ser obtido pela redução do Tc_2S_7 com hidrogênio a 1.100 °C. Escreva a equação dessa reação.



78 (UFRJ) A tabela a seguir apresenta os tempos de meia-vida de diversos radioisótopos:

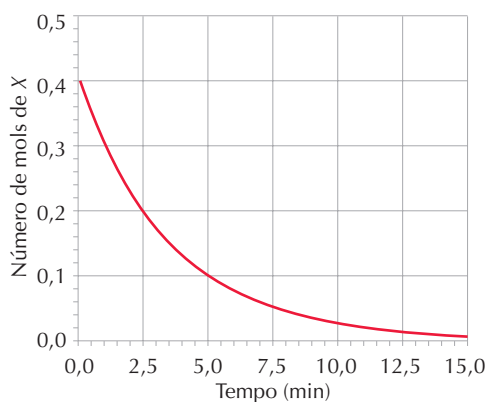
Radioisótopo	^{206}Tl	^{207}Tl	^{209}Pb	^{211}Bi	^{213}Bi	^{223}Ra	^{225}Ac
Tempo de meia-vida	4 min	5 min	3 horas	2 min	47 min	11 dias	10 dias

- a) O metal alcalino-terroso relacionado na tabela emite uma partícula alfa. Determine o número de nêutrons do produto dessa desintegração.
 b) Por decaimentos sucessivos, a partir do ^{219}Rn , ocorrem as emissões de duas partículas alfa e uma partícula beta, originando um novo radioisótopo X.



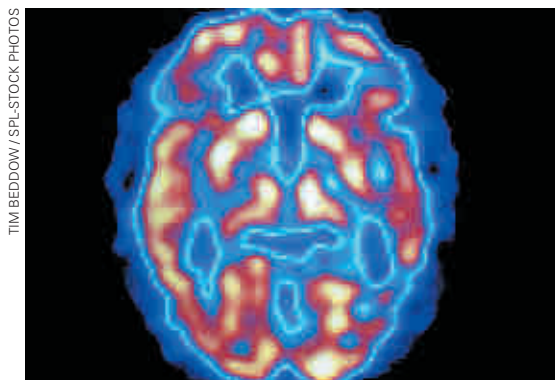
Consultando a tabela apresentada, determine o tempo necessário para que uma massa inicial de 400 g de X seja reduzida a 100 g.

79 (UFRJ) O gráfico abaixo representa o decaimento radioativo de um elemento X.



- a) Determine a meia-vida do elemento X.
 b) Sabendo que X é um α -emissor, determine o volume de gás hélio, nas CNTP, resultante da desintegração de X nos 5 primeiros minutos.

80 (Vunesp) A tomografia PET permite obter imagens do corpo humano com maiores detalhes, e menor exposição à radiação, do que as técnicas tomográficas atualmente em uso.



Tomografia PET de um cérebro humano.

A técnica PET utiliza compostos marcados com ^{11}C . Esse isótopo emite um pósitron, $^0_{+1}\beta$, formando um novo núcleo, em um processo com tempo de meia-vida de 20,4 minutos. O pósitron emitido captura rapidamente um elétron, $^0_{-1}\beta$, e se aniquila, emitindo energia na forma de radiação gama.

- a) Escreva a equação nuclear balanceada que representa a reação que leva à emissão do pósitron. O núcleo formado no processo é do elemento B ($Z = 5$), C ($Z = 6$), N ($Z = 7$) ou O ($Z = 8$)?
 b) Determine por quanto tempo uma amostra de ^{11}C pode ser usada, até que sua atividade radioativa se reduza a 25% de seu valor inicial.

81 (UFPI) A análise de uma amostra de um meteorito indicou que este contém 3 átomos de chumbo $^{206}_{82}\text{Pb}$ para cada átomo de urânio $^{238}_{92}\text{U}$. Considerando que nenhum $^{206}_{82}\text{Pb}$ estaria presente na formação do meteorito e que este é formado pelo decaimento radioativo do $^{238}_{92}\text{U}$, cuja meia-vida é $4,5 \cdot 10^9$ anos, identifique a alternativa correta para a idade do meteorito.

- a) $4,5 \cdot 10^9$ anos
 b) $9,0 \cdot 10^9$ anos
 c) $13,5 \cdot 10^9$ anos
 d) $18,0 \cdot 10^9$ anos
 e) $22,3 \cdot 10^9$ anos

82 (UFG-GO) Em um dos métodos empregados na datação de amostras de rochas trazidas da Lua pelo vôo da Apollo 11, usou-se a razão potássio-40/argônio-40, baseada no decaimento com emissão de pósitron, do ^{40}K ($t_{1/2} = 1,3 \cdot 10^9$ anos). Uma das amostras examinadas

deu uma razão molar $\frac{^{40}\text{K}}{^{40}\text{Ar}}$ de $\frac{1}{7}$. Qual é a idade da

- amostra lunar?
 a) $1,3 \cdot 10^9$ anos
 b) $0,65 \cdot 10^9$ anos
 c) $2,6 \cdot 10^9$ anos
 d) $3,9 \cdot 10^9$ anos
 e) $5,2 \cdot 10^9$ anos

83 (Unicamp-SP) O homem, na tentativa de melhor compreender os mistérios da vida, sempre lançou mão de seus conhecimentos científicos e/ou religiosos. A datação por carbono quatorze é um belo exemplo da preocupação do homem em atribuir idade aos objetos e datar os acontecimentos.

Em 1946 a Química forneceu as bases científicas para a datação de artefatos arqueológicos usando o ^{14}C . Esse isótopo é produzido na atmosfera pela ação da radiação cósmica sobre o nitrogênio, sendo posteriormente transformado em dióxido de carbono. Os vegetais absorvem o dióxido de carbono e, através da cadeia alimentar, a proporção de ^{14}C nos organismos vivos mantém-se constante. Quando o organismo morre, a proporção de ^{14}C nele presente diminui, já que, em função do tempo, se transforma novamente em ^{14}N . Sabe-se que, a cada período de 5.730 anos, a quantidade de ^{14}C se reduz à metade.

- a) Qual o nome do processo natural pelo qual os vegetais incorporam o carbono?
 b) Poderia um artefato de madeira, cujo teor determinado de ^{14}C corresponde a 25% daquele presente nos organismos vivos, ser oriundo de uma árvore cortada no período do Antigo Egito (3200 a.C. a 2300 a.C.)? Justifique.
 c) Se o ^{14}C e o ^{14}N são elementos diferentes que possuem o mesmo número de massa, aponte uma característica que os distingue.



84 (UFSC) Recentemente foi divulgada pela imprensa a seguinte notícia: “Uma equipe de cientistas americanos e europeus acaba de acrescentar dois novos componentes da matéria à tabela periódica de elementos químicos, anunciou o laboratório nacional Lawrence Berkeley (Califórnia). Estes dois recém-chegados, batizados elementos 118 e 116, foram criados em abril num acelerador de partículas, através do bombardeamento de objetivos de chumbo com projéteis de criptônio, precisou o comunicado do laboratório, do Departamento Americano de Energia. A equipe que ‘criou’ os dois novos elementos é composta de cientistas europeus e americanos”.

(Diário Catarinense, 13 jun. 1999.)

Com base nesse texto, identifique a(s) proposição(ões) verdadeiras(s) de acordo com a classificação periódica atual.

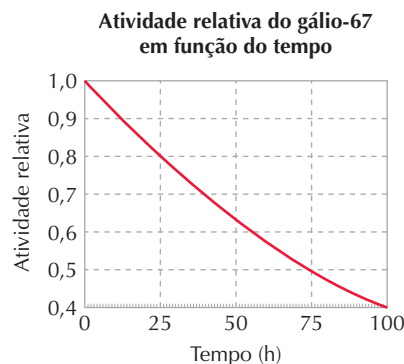
- 01. O elemento de número 118 será classificado como um gás nobre.
- 02. O elemento de número 116 será classificado como pertencente à família dos halogênios.
- 04. Os dois novos elementos pertencerão ao período número 7.
- 08. O elemento chumbo utilizado na experiência é representado pelo símbolo Pb.
- 16. O novo elemento de número 118 tem 8 elétrons no último nível, quando na sua configuração fundamental.
- 32. Esses dois novos elementos são caracterizados como elementos artificiais, uma vez que não existem na natureza.

Dê como resposta a soma dos números das proposições corretas.

85 (Fuvest-SP) Para determinar o volume de sangue de uma pessoa, injeta-se em sua corrente sanguínea uma solução aquosa radioativa de citrato de gálio e, depois de

certo tempo, colhe-se uma amostra de sangue e mede-se sua atividade. Em uma determinação, a concentração do radioisótopo gálio-67 na solução era de $1,20 \times 10^{12}$ átomos por mililitro, **no momento de sua preparação**. Decorridas 24 horas de sua preparação, 1,00 mL dessa solução foi injetado na pessoa. A coleta de sangue foi feita 1 hora após a injeção, sendo que a amostra coletada apresentou $2,00 \times 10^8$ átomos de gálio-67 por mililitro. A diminuição da concentração do radioisótopo deveu-se apenas ao seu decaimento radioativo e à sua diluição no sangue.

- a) Use o gráfico abaixo para determinar de quanto caiu a atividade do gálio-67, após 25 horas.



- b) Calcule o volume de sangue da pessoa examinada.
- c) O gálio-67 emite radiação γ quando seu núcleo captura um elétron de sua eletrosfera. Escreva a equação dessa reação nuclear e identifique o nuclídeo formado. Dados:

Elemento	Cu	Zn	Ga	Ge	As
Número atômico	29	30	31	32	33

RESPOSTAS

Capítulo 1 Soluções

1. c 2. a 3. d
4. a) O sistema I, pois temos o sólido (corpo de chão) em contato com a solução saturada.
b) Em I e II essa quantidade pequena de NaCl irá precipitar integralmente. Em III o NaCl irá dissolver-se.
5. a 6. c 7. a 8. b
9. (Resolvido) 10. c 11. d
12. (Resolvido) 13. d 14. e
15. d 16. b 17. e
18. Estão corretas as alternativas a, e, f.
19. d 20. Estão corretas as alternativas b, d, e.
21. e 22. 40 g 23. c 24. c
25. a) Na descida, a pressão aumenta, e o ar se dissolve melhor no sangue.
b) Na subida lenta, o ar vai sendo expelido lentamente do sangue, sem atingir a saturação.
c) Na subida rápida, não dá tempo para o ar sair do sangue, atinge a saturação e forma bolhas no sangue do mergulhador.
26. (Resolvido) 27. e 28. d
29. 7,5 g 30. d 31. a 32. e
33. (Resolvido) 34. d 35. (Resolvido)
36. 0,5 L 37. a 38. e
39. c 40. d 41. c
42. a) 78,5 mg/L de K^+
b) O cloreto de potássio, o citrato de sódio diidratado e o cloreto de sódio, pois são todos compostos iônicos.
43. a 44. (Resolvido) 45. d
46. d 47. (Resolvido) 48. 40 g/L
49. 0,049 ou 4,9% 50. b 51. (Resolvido)
52. b 53. (Resolvido) 54. d
55. d 56. (Resolvido) 57. c
58. b 59. (Resolvido) 60. c
61. (Resolvido) 62. d 63. (Resolvido)
64. b 65. b 66. a 67. b
68. d 69. b 70. a
71. b 72. a 73. (Resolvido)
74. e 75. d 76. e
77. c 78. d 79. d
80. (Resolvido) 81. e 82. b
83. 0,0392 e 0,9608 84. c 85. (Resolvido)
86. (Resolvido) 87. e 88. c
89. 111,9 g de Na_2CO_3 e 1.888,1 g de água.
90. c 91. 0,015 L de CO/m^3 de ar
92. 0,070 g de Ag 93. b
94. 84 g de NaF 95. 34 g/L 96. 1,12 volume
97. 0,016 ou 1,6% 98. (Resolvido)
99. 4 molar 100. 500 mL 101. b 102. 80 mL
103. (Resolvido) 104. e 105. e
106. d 107. c

108. (Resolvido) 109. a
110. a) $6,269 \cdot 10^{-4}$ mol/L; b) 10^{-3} mol/L
111. b 112. (Resolvido) 113. 2,37 L
114. (Resolvido) 115. c
116. As alternativas corretas são (01), (02), (04), (08) e (16)
117. a) 18 mol/L; b) 3,6 mol/L
118. 49,7 g de Na_2SO_4 ; 10 mL de água
119. 50 vezes 120. c 121. b
122. Estão corretas as alternativas (01) e (16).
123. 15 g
124. a) 500 L
b) 100 g por pessoa
c) Na evaporação da água do mar, apenas a água passa para o estado gasoso (o sal continua dissolvido no mar). Sendo assim, o que se condensa nas nuvens e depois se precipita como chuva é apenas água pura.
125. c 126. 1 L 127. $\frac{19}{9}$ 128. (Resolvido)
129. c 130. 1,26 mol/L 131. (Resolvido)
132. a 133. a 134. (Resolvido)
135. $\approx 33\%$
136. 7,4 mol/L 137. c 138. 18,75 g
139. e 140. 4 g/L em NaCl e 15 g/L em KCl
141. 1,25 mol/L em $NaNO_3$ e 1,5 mol/L em KCl
142. (Resolvido) 143. e 144. (Resolvido)
145. e 146. c
147. a) A solução resultante será ácida.
b) 0,05 mol/L em H_2SO_4
148. a) Ao final da reação, o meio ficará básico.
b) 0,1 mol/L em $Ca(OH)_2$
149. a 150. d 151. d 152. e
153. a) zero; b) zero; c) 0,2 mol/L
154. a) $Li_2CO_3 + Ca(OH)_2 \longrightarrow 2 LiOH + CaCO_3$
b) 0,96 g de LiOH
155. d
156. a) $2 KI + Pb(NO_3)_2 \longrightarrow 2 KNO_3 + PbI_2$
b) 4,61 g de PbI_2
157. (Resolvido) 158. b 159. c
160. (Resolvido) 161. c 162. (Resolvido)
163. a) 0,024 mol/L
b) $2 HCl + Ca(OH)_2 \longrightarrow CaCl_2 + 2 H_2O$;
0,0006 mol de $Ca(OH)_2$
164. d 165. 90,7% 166. (Resolvido)
167. 90% 168. e 169. e 170. 60 g
171. a) Não pode, pois o teor em NaCl é 1,17%, que, por sua vez, é maior do que 0,90%.
b) 0,287 g de AgCl
172. d 173. 85% 174. 71,55% 175. a
176. 0,6291% 177. A agricultura.
178. Os esgotos residenciais, os fertilizantes agrícolas e o petróleo e seus derivados.
179. e 180. d
181. a) 4.800 km^3 ; b) 11,25 bilhões de habitantes

182. a) A 80 °C a mistura é homogênea e a 20 °C é heterogênea.
b) 279 g/L
183. b 184. d
185. a) 360 g/L; b) 40 L
186. d 187. b 188. a 189. b
190. c 191. c 192. e 193. b

194. c 195. b
196. a) 90%; b) 5,85 g de NaCl
197. c
198. a) 0,1 mol/L
b) $2 \cdot 10^{-3}$ mol/L; o segundo procedimento foi mais eficiente.
199. c 200. c 201. c 202. b

Capítulo 2 Propriedades coligativas

1. a 2. a 3. b 4. e
5. a
6. a) O ponto de ebulição da água é maior em São Paulo.
b) São Paulo está numa altitude menor e, portanto, tem pressão atmosférica maior.
7. a 8. d
9. a) A horizontal cuja pressão é de 700 mmHg encontra a curva Y no ponto de ebulição do líquido (80 °C).
b) O mais volátil é o X e o menos volátil é o Y, porque numa mesma temperatura a pressão de vapor de X é maior.
c) O aumento da temperatura aumenta a agitação (energia) das moléculas, elevando a pressão de vapor do líquido.
10. c 11. e 12. e
13. São corretas as alternativas (04), (08), (16) e (32).
14. d 15. c 16. (Resolvido)
17. 759,316 mmHg 18. 180 u

19. d 20. b 21. (Resolvido)
22. d 23. 78,64 °C 24. e 25. a
26. (Resolvido) 27. d 28. 0,93 °C
29. 333,3 g 30. 0,000018
31. c 32. b
33. a) Admitindo que os líquidos puros e as soluções estejam sob pressão normal (760 mmHg), podemos concluir, pelo gráfico, que a curva III representa o líquido puro de ponto de ebulição 90 °C; conseqüentemente, o líquido puro mais volátil é o da curva I.
b) Considerando agora que as curvas das soluções estão sempre abaixo das curvas dos respectivos líquidos puros (efeito tonométrico), concluímos que as curvas das soluções serão: II, para o líquido I; e IV, para o líquido III.
34. d 35. a) 256 u; b) 8
36. d 37. a
38. São corretas as alternativas (1) e (3)
39. b 40. (Resolvido) 41. c
42. 15 g/L 43. 228 moléculas 44. c

45. a) Porque o ácido acético do vinagre reage com o CaCO_3 da casca do ovo:
$$\text{CaCO}_3(\text{s}) + 2 \text{CH}_3\text{—COOH}(\text{aq}) \longrightarrow \text{Ca}(\text{CH}_3\text{—COO})_2(\text{aq}) + \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$$

b) Devido ao efeito osmótico.

46. e 47. a) 0,625 mol/L; b) 125 g/L
48. b 49. a 50. (Resolvido)
51. 4,6 52. (Resolvido) 53. 0,0045 54. a
55. (Resolvido) 56. e 57. d
58. (Resolvido) 59. e 60. $-1,68$ °C
61. (Resolvido) 62. 98,4 atm 63. (Resolvido)
64. 0,9 ou 90% 65. b
66. a) 7,8 atm
b) O cálculo de π pela fórmula $\pi = \mathcal{M}RTi$ nos dará $\mathcal{M} = 0,16$ mol/L, o que confere com o valor dado.
67. Tende a aumentar porque, durante a ebulição, o solvente vai evaporando, a solução vai se concentrando e, como conseqüência, o efeito coligativo vai aumentando.
68. d 69. a 70. b
71. c 72. c
73. Na solução de KOH, na qual a dissociação é maior. Lembre-se de que NH_4OH é uma base fraca.
74. b
75. a) Basta verificar que a concentração em mols de Na^+ e Cl^- , da primeira solução, é igual à concentração em mols de glicose, da segunda solução.
b) A pressão osmótica da solução de NaCl 5,5% é maior que a do interior das células vermelhas, que irão murchar.
76. Porque é muito salgada para beber, cozer os alimentos, lavar as roupas, etc. E, na indústria, iria corroer rapidamente os equipamentos.
77. Evaporando-se a água salobra por meio do calor solar e recolhendo a água destilada.

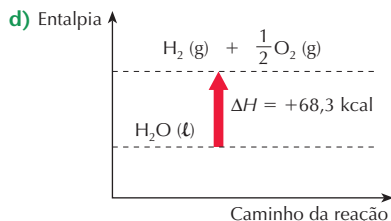
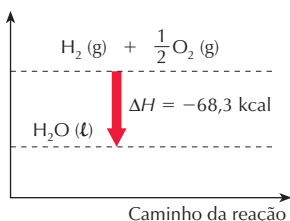
78. Em exercer uma forte pressão mecânica sobre a água salgada, de modo que passe somente água pura, através de uma membrana semipermeável.
79. e 80. a 81. c 82. e
83. 0, 1 e 4 84. a 85. 25,83 atm
86. a) 3,914 g; b) 1,894 atm
87. a) $\text{IV} < \text{II} < \text{I} < \text{III}$; b) 5,8 g/L
88. a) $T_4 < T_2 < T_1 = T_3$
b) Porque o NaCl, sendo um composto iônico, produz um efeito crioscópico maior do que o produzido pela sacarose, que é um composto molecular.
89. $-1,488$ °C

Capítulo 3 Termoquímica

1. b 2. c 3. b 4. (Resolvido)
5. 47,8 cal 6. (Resolvido) 7. 47 °C 8. a
9. b 10. d 11. a) 1.074 kJ; b) 3,98 °C
12. e 13. c 14. 87,5% 15. c
16. O gráfico da esquerda indica ΔH negativo e uma reação exotérmica. O da direita, o ΔH positivo e uma reação endotérmica.
17. b 18. b 19. (Resolvido)
20. a 21. (Resolvido)
22. a) $-13,3$ kJ
b) $-3,2$ kcal (nesse caso, o trabalho é negativo porque há contração de volume durante a reação).
23. Todas as alternativas estão corretas.

24. d 25. d

26. a) $\Delta H = -68,3$ kcal
 b) Exotérmica
 c) Entalpia



27. zero
 28. a) Exotérmica; b) Com diminuição de volume; c) $-0,4$ kcal
 29. (Resolvido) 30. a 31. c
 32. b 33. (Resolvido) 34. a
 35. (Resolvido) 36. e 37. b
 38. c 39. b 40. b 41. c
 42. e 43. d 44. 308 kcal 45. d
 46. (Resolvido) 47. (Resolvido) 48. b
 49. a) $C_2H_5OH(l) + 3 O_2(g) \longrightarrow 2 CO_2(g) + 3 H_2O(l)$;
 $\Delta H = -326,7$ kcal/mol
 b) 653,4 kcal
 50. São corretas as alternativas (01) e (32).
 51. (Resolvido) 52. b 53. b 54. c
 55. a) $CH_4(g) + 2 O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + 2 H_2O(l)$
 $\Delta H = -890$ kJ/mol
 b) 4 g de CH_4
 56. São corretas as alternativas (1) e (3).
 57. São corretas as alternativas (1) e (2).
 58. a 59. (Resolvido) 60. b
 61. $\Delta H = -50$ kJ/mol de NH_3 62. a
 63. c 64. c 65. d
 66. (Resolvido)
 67. a) Espontânea; b) Não espontânea
 68. b 69. c 70. a 71. e
 72. a) $1,4 \cdot 10^6$ kJ
 b) $C_2H_6O + 3 O_2 \longrightarrow 2 CO_2 + 3 H_2O$
 c) 134,4 L
 73. a) 4.800 kcal e 8.050 kcal; b) 13,54 U.M. e 12,42 U.M.
 74. a) 3.000 atm
 b1) Em termos ambientais, o H_2 não polui, pois produz somente H_2O em sua combustão; já a gasolina é poluente, pois sua combustão produz CO_2 , CO e C, além de outros compostos, derivados de suas impurezas (como o SO_2 , por exemplo).
 b2) Quanto à disponibilidade, o H_2 é praticamente inesgotável, pois pode ser obtido da água; já a gasolina provém do petróleo, que algum dia terá as suas reservas esgotadas.
 75. São corretas as alternativas (02), (04), (08) e (32).
 76. c 77. b 78. e 79. a
 80. (Resolvido) 81. (Resolvido)
 82. b 83. $\Delta H = 283,5$ kJ 84. (Resolvido)

85. a) $SiO_2(s) + 2 Mg(s) \longrightarrow Si(s) + 2 MgO(s)$
 b) $\Delta H = -292,7$ kJ
 86. (Resolvido) 87. c 88. d
 89. $\Delta H_f^\circ = +131,3$ kJ; reação endotérmica 90. c
 91. (Resolvido) 92. d 93. b
 94. d 95. b 96. a
 97. a) $\Delta H = -188$ kJ/mol; b) Exotérmica
 98. $2 LiOH \cdot H_2O(s) + CO_2(g) \longrightarrow Li_2CO_3(s) + 3 H_2O(g)$;
 $\Delta H = +7,6$ kcal
 99. a 100. d 101. d
 102. c 103. d
 104. a) Butano; b) 13.000 kcal/kg 105. b
 106. d 107. d 108. a 109. a
 110. b 111. d 112. c 113. b
 114. a) 20 g de NaOH; b) $NaClO_4$ 115. d
 116. a) $\Delta H = -585$ kJ/mol; b) $\Delta H = +101$ kJ/mol
 117. a) A reação entre gases $H_2 + Cl_2 \longrightarrow 2 HCl$ se verifica sem variação na quantidade de mols e, portanto, sem variação de volume. Além disso, como a temperatura é constante, não haverá dilatação dos gases. Portanto: $h = h_0$.
 b) Sem o processo de refrigeração, haveria uma dilatação física dos gases, empurrando o êmbolo para cima, de modo que $h > h_0$.
 118. d
 119. a) R\$ 1,12; b) 0,12 kJ
 120. a) 9.227,2 kJ; b) 48,816 g
 121. São corretas as alternativas (1) e (2).
 122. São corretas as alternativas (01), (02), (16) e (32).
 123. c 124. d

Capítulo 4 Cinética química

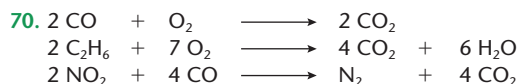
1. (Resolvido) 2. c 3. a 4. (Resolvido)
 5. c 6. (Resolvido) 7. d 8. e
 9. Não. Porque a velocidade diminui com o tempo. Basta verificar na tabela que, à medida que o tempo passa, a variação da concentração do iodreto vai se tornando cada vez menor.
 10. e 11. e 12. $2.400 L \cdot s^{-1}$
 13. e 14. d 15. a
 16. e 17. a 18. b
 19. b 20. (Resolvido) 21. a
 22. d 23. (Resolvido) 24. a
 25. (Resolvido) 26. d 27. c
 28. a) A reação I, pela comparação dos três gráficos.
 b) A reação II, de menor energia de ativação.
 29. b 30. (Resolvido) 31. c
 32. b 33. (Resolvido) 34. b
 35. b 36. b 37. (Resolvido)
 38. d 39. (Resolvido) 40. a
 41. $v = 2,4 \cdot 10^{-12}$ mol/L · s 42. (Resolvido)
 43. c 44. e 45. b 46. d
 47. a) $k = 2,5$ hora $^{-1}$
 b) Excluindo-se as concentrações dos reagentes, k depende de todos os demais fatores que influem na velocidade da reação.
 48. d 49. c 50. c 51. d

52. a 53. a 54. a 55. e
 56. d 57. a 58. d 59. d
 60. e 61. d 62. d 63. b
 64. a 65. c 66. d

67. São corretas as afirmativas (04), (08), (16) e (32).

68. CO, SO₂, óxidos de nitrogênio e fuligem

69. Metais de transição, como paládio, rádio e molibdênio



71. São corretas as afirmativas (02), (04), (08) e (32).

72. d 73. c 74. c 75. b

76. a) $\text{Mg} + \text{S} \longrightarrow \text{MgS}$

b) Si, pois a curva cai mais rapidamente.

c) 0,5% por minuto

77. a) $v = k [\text{ICl}] [\text{H}_2]$; b) 1,5 mol de I₂ e 3,0 mol de HCl

78. a) A reação é de 2ª ordem em relação a X e de 1ª ordem em relação a Y.

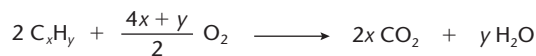
b) Aumenta 18 vezes

79. d

80. Na figura A, acima de certa temperatura, ocorre a explosão, surgindo daí um aumento brusco da velocidade indicado pelo ramo quase vertical do gráfico. Na figura B, a enzima aumenta a velocidade até uma certa temperatura; daí para diante, a enzima perde eficiência (sofre desnaturação) e a velocidade da reação volta a cair, o que é indicado pelo ramo descendente do gráfico.

81. d

82. 1. a) Aproximadamente 17,5; b) Aproximadamente 16.



3. devido à maior superfície de contato.

83. São corretas as alternativas (01), (02) e (04).

Capítulo 5 Equilíbrios químicos homogêneos

1. e 2. a 3. d 4. e

5. a) $K_c = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]}$ (mol/L)

b) $K_c = \frac{[\text{CO}_2]^2}{[\text{CO}]^2 [\text{O}_2]}$ (mol/L)⁻¹

c) $K_c = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2] [\text{I}_2]}$ (número puro)

d) $K_c = \frac{[\text{N}_2]^3 [\text{H}_2\text{O}]^4}{[\text{N}_2\text{H}_4]^2 [\text{NO}_2]^2}$ (mol/L)³

6. d

7. $K_{\text{inversa}} = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2] [\text{I}_2]}$ ou $K_{\text{inversa}} = \frac{1}{K_{\text{direta}}} = 50$

8. a 9. (Resolvido) 10. 50 (mol/L)⁻¹

11. e 12. (Resolvido)

13. $K_c = 9,4 \cdot 10^5$ (mol/L)⁻¹ 14. $K_c = 2,3 \cdot 10^{-3}$ (mol/L)⁻²

15. (Resolvido) 16. d 17. b 18. (Resolvido)

19. a 20. b 21. (Resolvido)

22. d 23. c 24. c 25. e

26. c 27. (Resolvido) 28. c

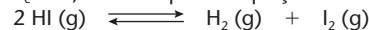
29. Aproximadamente:

[CH₃COOH] = 0,66 mol/L; [C₂H₅OH] = 0,66 mol/L;

[CH₃COOC₂H₅] = 1,33 mol/L; [H₂O] = 1,33 mol/L

30. c 31. (Resolvido)

32. $K_c = 1,56 \cdot 10^{-2}$ para a equação



33. c 34. b 35. a

36. São corretas as alternativas b, d, e, f. 37. a

38. a) $K_p = \frac{p_{\text{NO}_2}^2}{p_{\text{N}_2\text{O}_4}}$ e $K_p = K_c (RT)$

b) $K_p = \frac{p_{\text{CO}_2}^2}{p_{\text{CO}}^2 \cdot p_{\text{O}_2}}$ e $K_p = K_c (RT)^{-1}$

c) $K_p = \frac{p_{\text{HBr}}^2}{p_{\text{H}_2} \cdot p_{\text{Br}_2}}$ e $K_p = K_c$

39. $K_p = 3$ atm

40. a) $K_p = \frac{p_{\text{CO}} \cdot p_{\text{H}_2}^3}{p_{\text{CH}_4} \cdot p_{\text{H}_2\text{O}}}$; b) 1,18 atm

41. d 42. (Resolvido)

43. (Resolvido)

44. 0,984 atm 45. (Resolvido)

46. $K_p = 3,5 \cdot 10^{-7}$ atm⁻²

47. $K_p = K_c = 0,23$ (número puro)

48. c 49. c 50. d

51. a) 2,45 · 10⁶ kJ

b) $p_{\text{N}_2} = 0,164$ atm

52. a

53. São corretas as alternativas b, d.

54. a

55. Apenas a alternativa b é correta.

56. b 57. a 58. (Resolvido)

59. (Resolvido) 60. b 61. a

62. b, c, e 63. (Resolvido)

64. (01), (04), (16) e (32).

65. (Resolvido) 66. b

67. e 68. c 69. c 70. e

71. a 72. d 73. d

74. a) 0,005;

b) A reação é endotérmica, porque o gráfico nos mostra que, à medida que aumenta a temperatura, aumenta também [HCN] no equilíbrio.

75. c 76. a

77. São corretas as alternativas (02), (04) e (16).

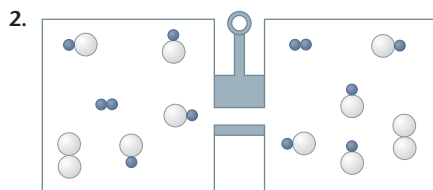
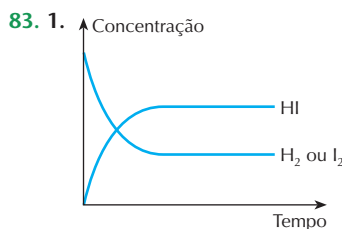
78. c

79. O nitrogênio (N₂) é muito abundante na atmosfera. No entanto ele é muito pouco reativo (inerte). A síntese de Haber-Bosch, ao transformá-lo em NH₃ (que é reativo), abriu um caminho econômico para a obtenção de outros compostos de nitrogênio, que são valiosos no dia-a-dia. Daí o nome, fixação do nitrogênio do ar, dado a esse processo.

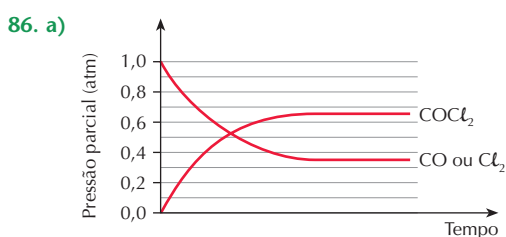
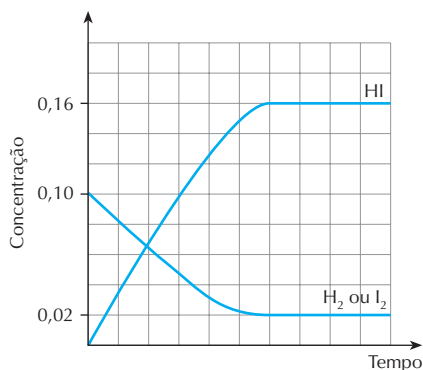
80. Os princípios da Termoquímica mostram que o equilíbrio é deslocado no sentido de um maior rendimento com pressões altas e temperaturas baixas. No entanto usam-se temperaturas maiores para dar maior velocidade à reação. Além disso, o processo conta com o auxílio de catalisadores adequados.

81. Adubos, explosivos e corantes.

82. Era o salitre do Chile, ou seja, o NaNO₃, encontrado na natureza.



84. a) Devido às quantidades dadas, a reação irá caminhar mais rapidamente para a esquerda, no início, a fim de alcançar o equilíbrio.
 b) No equilíbrio:
 $[CO] = [H_2O] = \frac{4}{3} \text{ mol/L}$ e $[CO_2] = [H_2] = \frac{8}{3} \text{ mol/L}$
85. a) Não será possível distinguir os recipientes A e B, pois as cores serão idênticas, já que as concentrações finais de H_2 , I_2 e HI serão iguais nos dois equilíbrios.
 b) No equilíbrio, teremos: 0,02 mol/L de H_2 ; 0,02 mol/L de I_2 ; e 0,16 mol/L de HI.



b) $K_p = \frac{p_{CO} \cdot p_{Cl_2}}{p_{COCl_2}}$; $K_p = 0,19 \text{ atm}$

87. a) Temperaturas baixas e pressões elevadas.
 b) A temperatura é elevada para aumentar a velocidade da reação e vencer a entalpia de ativação. A pressão é elevada para deslocar o equilíbrio no sentido de formação de NH_3 . O catalisador é usado para aumentar a velocidade da reação e também para vencer a entalpia de ativação.
88. b
89. a) A síntese da amônia é um processo exotérmico, pois a porcentagem de NH_3 produzida aumenta com a diminuição da temperatura.
 b) 75 toneladas a mais de NH_3 .
 c) Não, pois o catalisador não afeta o equilíbrio.

90. a) $K_c = 2,22 \text{ (mol/L)}^{-1}$
 b) A reação é exotérmica porque, com o aumento de temperatura de 80°C para 120°C , houve um deslocamento para a esquerda.
91. a) Para a reação não-catalisada, a curva III representa a variação da concentração de A, e a curva II, a variação da concentração de B.
 b) $K_c = 2,25$

Capítulo 6 Equilíbrios iônicos em soluções aquosas

1. c 2. c 3. b 4. c
5. a) Porque o NH_3 e o H_2S reagem com a água (respectivamente:
 $NH_3 + H_2O \longrightarrow NH_4OH$ e
 $H_2S + H_2O \longrightarrow HS^- + H_3O^+$),
 enquanto o CH_4 não reage com a água.
 b) Porque ocorre a seguinte reação:
 $CO_2 + H_2O + NH_3 \longrightarrow NH_4^+ + HCO_3^-$
6. (Resolvido) 7. a 8. 4% 9. a
10. $7,2 \cdot 10^{-2}$ 11. b
12. A substância básica reage com o H^+ (de acordo com
 $H^+ + OH^- \longrightarrow H_2O$) e, com a diminuição da concentração de H^+ , o equilíbrio se desloca para a direita.
13. e 14. e 15. b 16. c
17. a 18. (Resolvido) 19. d 20. e
21. d 22. (Resolvido) 23. e 24. b
25. c 26. (Resolvido)
27. São corretas as alternativas (02), (04) e (16).
28. b 29. (Resolvido)
30. $[H^+] = 2,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$ 31. (Resolvido) 32. e
33. e 34. e 35. (Resolvido) 36. c
37. a) 0,02 mol/L; b) pH = 3 38. (Resolvido)
39. a 40. c 41. (Resolvido)
42. e 43. c 44. (Resolvido)
45. e 46. c 47. e 48. (Resolvido)
49. a) pH = 3; b) 1 L 50. b 51. e
52. a) 100 vezes
 b) 1 mL para neutralizar o suco de tomate e 100 mL para neutralizar o suco de limão.
53. c 54. d 55. d
56. d 57. a 58. a
59. a) $Ca + 2 H_2O \longrightarrow Ca(OH)_2 + H_2 \uparrow$
 b) pH = 12
60. e 61. c 62. c 63. c
64. b 65. d 66. c 67. b
68. a 69. d 70. b
71. (Resolvido) 72. b
73. a) CH_3COOH , CH_3COONa , H_2O ; b) NH_3 , NH_4Cl , H_2O
74. b 75. d 76. b
77. a) $K_c = \frac{[H^+][HCO_3^-]}{[H_2CO_3]}$
 b) A anidrase carbônica catalisa a reação, isto é, faz com que o equilíbrio seja atingido mais rapidamente.
 c) Com a eliminação do CO_2 , a reação (2) é deslocada para a esquerda.
78. d 79. d 80. a 81. a
82. b 83. b

84. a) O ânion CN^- sofre hidrólise ($\text{CN}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCN} + \text{OH}^-$), torna a solução básica e confere coloração vermelha à fenolftaleína.
 b) O cátion NH_4^+ sofre hidrólise ($\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4\text{OH} + \text{H}^+$), torna a solução ácida e esta continua incolor após a adição de fenolftaleína.
85. b 86. d
87. a) $K_h = \frac{[\text{NH}_4\text{OH}][\text{H}^+]}{[\text{NH}_4^+]}$ b) $K_h = \frac{[\text{HNO}_2][\text{OH}^-]}{[\text{NO}_2^-]}$
 c) $K_h = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{NH}_4\text{OH}]}{[\text{CH}_3\text{COONH}_4]}$
88. (Resolvido)
89. $K_h = 2,0 \cdot 10^{-7}$; pH = 9 90. (Resolvido)
91. a) pH = 8,0
 b) A solução é básica, pois o formiato sofre hidrólise, liberando OH^- na solução.
92. (Resolvido) 93. São corretos os itens b, d, e.
94. a 95. b 96. a 97. e 98. d
99. a) Solução básica devido à hidrólise
 $\text{OCl}^- + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{HOCl} + \text{OH}^-$
 b) 2,533%
100. c 101. e 102. b 103. e
104. a 105. b 106. a
107. É o ácido clorídrico. O pH atingido é da ordem de 1,6 a 1,8.
108. A acidez excessiva pode evoluir para uma úlcera gástrica. Na verdade, a Medicina concluiu recentemente que microrganismos também interferem no aparecimento da úlcera gástrica.

109. São bases fracas, como $\text{Mg}(\text{OH})_2$ e $\text{Al}(\text{OH})_3$ ou sais de bases fortes e ácidos fracos, como NaHCO_3 , CaCO_3 , etc. Todos eles funcionam neutralizando o excesso de ácido existente no estômago.
110. d 111. d
112. a) Fe^{3+} ; b) $\text{CaEDTA}^{2-} + \text{Fe}^{3+} \rightleftharpoons \text{FeEDTA}^- + \text{Ca}^{2+}$
113. c 114. São corretas as alternativas b, d, e.
115. a) H_2CO_3 e CO_3^{2-} ; b) pH = 7,4
116. a) O pH é um pouco mais baixo no sangue venoso.
 b) 72 min
117. d
118. a) $[\text{OH}^-] = 10^{-9}$ mol/L; b) $[\text{H}^+] = 5,5 \cdot 10^{-6}$ mol/L
119. a) $\text{SO}_3 + \frac{1}{2}\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{H}_2\text{SO}_4$
 $\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{HNO}_3 + \text{HNO}_2$
 b) Aproximadamente 9.000 L de chuva.
120. a) Básica; b) 0,025 mol/L em NaOH; c) 7
121. 5 toneladas de CaCO_3 122. a) Amarela; b) Verde
123. a) Não, porque na água potável (pH = 7) a $[\text{Cl}_2]$ é menor que a $[\text{ClO}^-]$ e a $[\text{HClO}]$, como vemos no gráfico.
 b) $K_c = \frac{[\text{ClO}^-][\text{H}^+]}{[\text{HClO}]}$
 c) $K_c = 10^{-8}$ mol/L
124. São corretas as alternativas a, b. 125. No tubo 2.
126. a) No pH = 7,6; b) Na alcalose. 127. V, F, V, F
128. F, F, F, V 129. c 130. c

Capítulo 7 Equilíbrios heterogêneos

1. a) $K_p = \frac{p_{\text{CO}_2}}{p_{\text{CO}}}$; b) $K_p = p_{\text{O}_2}$; c) $K_p = \frac{1}{p_{\text{O}_2}^3}$
2. c 3. d 4. c 5. (Resolvido)
6. 1 atm 7. (Resolvido) 8. d
9. (Resolvido) 10. e
11. a 12. $K_p = 25 \text{ atm}^{-1}$
13. $K_p = 4 \text{ atm}^{-2}$
14. A pressão parcial de cada componente gasoso é 0,30 atm e a constante de equilíbrio do sistema é $K_p = 0,027 \text{ atm}^3$.
15. b 16. (Resolvido) 17. d
18. a 19. b
20. a) Como a reação é endotérmica, o aumento da temperatura deslocará o equilíbrio para a direita, aumentando o rendimento da reação.

- b) Só existe uma substância gasosa (NH_3). A redução da pressão irá deslocar o equilíbrio para a direita, aumentando também o rendimento da reação.
21. d 22. c 23. (Resolvido)
24. V, V, V, F, V 25. a
26. a) $K_c = \frac{[\text{CO}_2]^3}{[\text{CO}]^3}$ ou $K_p = \frac{p_{\text{CO}_2}^3}{p_{\text{CO}}^3}$
 b) Não influi, pois o ferro é sólido.
27. As ações que deslocarão o equilíbrio para a esquerda são:
- diminuição da concentração (ou pressão parcial) do hidrogênio;
 - aumento da temperatura;
 - diminuição da pressão total.
28. a) $K_c = \frac{[\text{WI}_6]}{[\text{I}_2]^3}$ ou $K_p = \frac{p_{\text{WI}_6}}{p_{\text{I}_2}^3}$
 b) A formação do WI_6 (g) é exotérmica, porque o equilíbrio caminha para a direita, quando a temperatura cai.
29. a

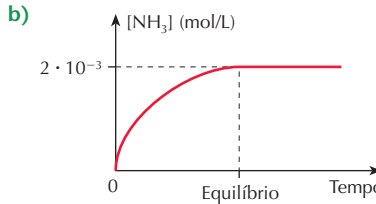
30. a) $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{s}) + 6 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons 2 \text{Al}(\text{OH})_3(\text{s}) + 6 \text{H}^+(\text{aq}) + 3 \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$
 b) O CaO reage com a água, segundo a equação:



Os íons OH^- dessa reação reagem com os íons H^+ do segundo membro do equilíbrio do item (a), deslocando-o para a direita. O aumento da quantidade de $\text{Al}(\text{OH})_3$ aumenta a eficiência da decantação dos materiais em suspensão na água.

31. O arrotto ocorre quando o gás carbônico é expulso do estômago. Esse fenômeno é favorecido pela acidez (H^+) e pela maior temperatura do estômago em relação ao refrigerante, pois esses dois fatores deslocam o equilíbrio para a esquerda.
32. a) $K_{ps} = [\text{Ca}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}]$ b) $K_{ps} = [\text{Pb}^{2+}][\text{Cl}^-]^2$
 c) $K_{ps} = [\text{Bi}^{3+}]^2[\text{S}^{2-}]^3$
33. a) $K_{ps} = [\text{Hg}^{2+}][\text{S}^{2-}]$ b) $K_{ps} = [\text{Ca}^{2+}][\text{OH}^-]^2$
 c) $K_{ps} = [\text{Fe}^{3+}][\text{OH}^-]^3$
34. d 35. (Resolvido) 36. e 37. b 38. (Resolvido)
39. c 40. (Resolvido) 41. e 42. c 43. (Resolvido)
44. $3,53 \cdot 10^{-9}$ mol/L

45. a 46. (Resolvido) 47. a
48. A presença do íon OH⁻ proveniente do NaOH adicionado, força a precipitação de uma nova quantidade de Fe(OH)₃, devido ao efeito do íon comum (princípio de Le Chatelier), que irá deslocar o equilíbrio $\text{Fe(OH)}_3 \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + 3\text{OH}^-$ para a esquerda.
49. a 50. d 51. b
52. a) Antimoniato de chumbo II (sal inorgânico)
 b) $\text{Pb}_3(\text{SbO}_4)_2 \rightleftharpoons 3\text{Pb}^{2+} + 2\text{SbO}_4^{3-}$
 $K_{ps} = [\text{Pb}^{2+}]^3 [\text{SbO}_4^{3-}]^2$
53. b 54. $K_{ps} = 10^{-10}$
55. a) O cálculo nos dá $[\text{F}^-] = 7,6 \text{ ppm}$.
 b) A hidrólise do Al^{3+} libera H^+ , que reage com o F^- produzindo o ácido fraco HF e deslocando o equilíbrio $\text{CaF}_2 \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + 2\text{F}^-$ para a direita (maior solubilidade do CaF_2).
56. a) $\text{Ca(OH)}_2 \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + 2\text{OH}^-$; $[\text{OH}^-] = 0,046 \text{ mol/L}$
 b) No frasco 4, pois maior solubilidade \Rightarrow $[\text{OH}^-]$ maior \Rightarrow pOH menor \Rightarrow pH maior.
57. a 58. e 59. a 60. a
61. a) O mais indicado é o íon sulfeto (S^{2-}), porque é o que apresenta menor valor de K_s .
 b) $[\text{Pb}^{2+}] = 4 \cdot 10^{-25} \text{ mol/L}$
62. pH = 10
63. a) $4,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$
 b) Porque a presença dos íons SO_4^{2-} , provenientes do K_2SO_4 , desloca o equilíbrio $\text{BaSO}_4 \rightleftharpoons \text{Ba}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$ para a esquerda, diminuindo a concentração de íons Ba^{2+} , que são tóxicos.
64. a) Os íons OH⁻, provenientes do NaOH, reagem com o H⁺, deslocando o equilíbrio para a direita e fazendo a coloração passar de alaranjado para amarelo.
 b) O HCl fornece H⁺, deslocando o equilíbrio para a esquerda e favorecendo a dissolução do precipitado de BaCrO₄.
65. O CO₂ da atmosfera se dissolve na água do solo formando H₂CO₃, que corrói o calcário (CaCO₃) segundo a reação: $\text{CaCO}_3(\text{s}) + \text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{Ca}(\text{HCO}_3)_2(\text{aq})$.
66. Com o passar dos séculos, a água vai se depositando, formando lagos subterrâneos, ou vai correndo sob o solo na forma de um rio subterrâneo.
67. Estalactites são formações de CaCO₃ que pendem do teto das cavernas. Estalagmites são formações de CaCO₃ que vão crescendo a partir do solo das cavernas.
68. Principalmente a poluição dos oceanos e os mergulhadores que retiram pedaços dos corais.
69. c 70. c 71. a
72. a) $\text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{Ca}^{2+}(\text{aq}) \rightleftharpoons 2\text{H}^+(\text{aq}) + \text{CaCO}_3(\text{s})$

- b) Com a formação de CaCO₃, o equilíbrio representado no item (a) é deslocado para a direita, provocando a diminuição do CO₂ na atmosfera.
73. São corretos os itens (0) e (2)
74. Considerando que o equilíbrio dado é heterogêneo, temos: $K_p = p_{\text{CO}_2} = 0,22 \text{ atm}$; assim, concluímos que a constante de equilíbrio K_p é a própria pressão parcial do CO₂ no equilíbrio. Lembrando que o aquecimento é feito em recipiente aberto, temos:
 a) na Terra, a decomposição do CaCO₃ seria total, pois, sujeito à pressão externa de $3 \cdot 10^{-4}$ (menor do que a p_{CO_2}), o equilíbrio jamais seria alcançado;
 b) em Vênus, o CaCO₃ não sofreria decomposição, pois a pressão atmosférica é bem maior do que a p_{CO_2} .
75. a) Calculando a quantidade de NH₄OCONH₂ decomposta, temos $2 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$; uma vez que essa quantidade é menor que a inicial ($4 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$), concluímos que sobra NH₄OCONH₂.
 b) 
76. a) $9 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$; b) 66.666 g/mol
 c) O 2º equilíbrio dado, caminhando para a direita, consome O₂(aq), que provém do 1º equilíbrio. Ao ser gasto esse O₂(aq), o 1º equilíbrio é também deslocado para a direita, o que significa maior dissolução de O₂(g) no sangue (do que na água).
77. a) $K_3 = 7,3$
 b) Aumento de temperatura: desloca o equilíbrio para a esquerda, diminuindo o rendimento da reação em relação ao H₂. Catalisador: não influi no ponto de equilíbrio, não altera o rendimento de reação em relação ao H₂. Pressão: não influi no ponto de equilíbrio, pois as quantidades em mol são iguais nos dois sentidos da equação, ou seja, não há variação de volume (quantidade de mols).
78. a) Diminuir a temperatura.
 b) Aumentar a concentração do gás B e/ou diminuir a concentração do gás S.
79. b 80. c 81. c 82. c
83. e 84. Todas as proposições estão corretas.
85. a) pH > 3,5
 b) $2,0 < \text{pH} < 3,4$; em que só precipitará o Fe(OH)₃
 c) Não, pois o pH da água é igual a 7.
86. a) 55,5 dm³
 b) Não, pois seriam necessários $3,33 \cdot 10^{25} \text{ dm}^3$ de água, volume maior do que o existente na Terra.

Capítulo 8 Eletroquímica — oxi-redução e pilhas elétricas

1. (Resolvido) 2. e 3. c 4. e 5. b 6. (Resolvido) 7. a 8. a
9. b 10. d 11. e 12. c 13. b 14. O ferro oxidou-se nas etapas I e III.
15. a) $2\text{KMnO}_4 + 10\text{FeSO}_4 + 8\text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow \text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{MnSO}_4 + 5\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 8\text{H}_2\text{O}$
 b) $\text{MnO}_2 + 2\text{NaI} + 2\text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{MnSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{I}_2$
 c) $\text{Bi}_2\text{O}_3 + 2\text{NaClO} + 2\text{NaOH} \longrightarrow 2\text{NaBiO}_3 + 2\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$
16. d 17. 23 18. $3\text{Cl}_2 + 6\text{NaOH} \longrightarrow 5\text{NaCl} + \text{NaClO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$
19. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 3\text{H}_2\text{O}_2 + 4\text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + 7\text{H}_2\text{O} + 3\text{O}_2$
20. $2\text{FeCl}_2 + \text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{HCl} \longrightarrow 2\text{FeCl}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$
21. b 22. c 23. c



24. a) KMnO_4 é o agente oxidante e $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ é o agente redutor.
 b) $5 \text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 2 \text{KMnO}_4 + 8 \text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow \text{K}_2\text{SO}_4 + 5 \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2 \text{MnSO}_4 + 10 \text{CO}_2 + 8 \text{H}_2\text{O}$
25. d
26. a) O N_{ox} do arsênio varia de zero para -3 ; logo, a variação de seu N_{ox} é igual a 3.
 b) $2 \text{As} + 3 \text{H}_2 + \text{Ga}_2\text{O}_3 \xrightarrow{600^\circ\text{C}} 2 \text{GaAs} + 3 \text{H}_2\text{O}$
 No 2º membro, temos: 3H_2 ($3 \cdot 2 = 6$ átomos de H) e 2 átomos de As; a relação pedida é **6 : 2** (ou **3 : 1**).
27. a) $2 \text{KMnO}_4 + 16 \text{HCl} \longrightarrow 2 \text{KCl} + 2 \text{MnCl}_2 + 8 \text{H}_2\text{O} + 5 \text{Cl}_2$
 b) $3 \text{Hg} + 8 \text{HNO}_3 \longrightarrow 3 \text{Hg}(\text{NO}_3)_2 + 4 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{NO}$
28. a 29. e
30. a) $2 \text{MnO}_4^- + 5 \text{SO}_3^{2-} + 6 \text{H}^+ \longrightarrow 2 \text{Mn}^{2+} + 5 \text{SO}_4^{2-} + 3 \text{H}_2\text{O}$
 b) $2 \text{Co}^{2+} + 2 \text{BrO}^- + 4 \text{H}^+ \longrightarrow 2 \text{Co}^{3+} + \text{Br}_2 + \text{H}_2\text{O}$
31. $5 \text{NaBiO}_3 + 14 \text{H}^+ + 2 \text{Mn}^{2+} \longrightarrow 5 \text{Bi}^{3+} + 5 \text{Na}^+ + 2 \text{MnO}_4^- + 7 \text{H}_2\text{O}$

32. b 33. b 34. a
35. $\text{Cu}^0 + \text{Hg}^{2+} \longrightarrow \text{Cu}^{2+} + \text{Hg}^0$
 Agente oxidante: Hg^{2+}
36. (Resolvido) 37. e 38. e
39. São corretas as alternativas: **a, c**.
40. b 41. d 42. e 43. c
44. a) $2 \text{Al} + 3 \text{Ag}_2\text{S} \longrightarrow \text{Al}_2\text{S}_3 + 6 \text{Ag}$
 b) $\text{Ag}^+ + \text{e}^- \longrightarrow \text{Ag}^0$
45. (Resolvido) 46. a
47. d 48. a 49. b 50. a
51. São corretas as alternativas: **b, d, e**.
52. e 53. e 54. e 55. b
56. b 57. d 58. b 59. b
60. d 61. a 62. d
63. c 64. d 65. b 66. b
67. São corretas as alternativas (08), (16) e (64).
68. c 69. d 70. c 71. b

72. a) No anodo ocorre a semi-reação (I) e no catodo a (II).
 b) Na semi-reação (I), o anodo é o pólo negativo e fornece elétrons para o circuito externo. Na semi-reação (II), o catodo é o pólo positivo e recebe elétrons do circuito externo.
 c) $\text{Pb}(s) + \text{PbO}_2(s) + 2 \text{H}^+(aq) + 2 \text{HSO}_4^-(aq) \longrightarrow 2 \text{PbSO}_4(s) + 2 \text{H}_2\text{O}(l)$
 d) A densidade da solução de ácido sulfúrico vai diminuindo durante o processo de descarga da bateria, devido ao consumo de H^+ e HSO_4^- .
73. d 74. São corretas as alternativas (0) e (2). 75. c 76. d 77. b 78. c
79. São corretos os itens (3) e (4).
80. a) $\text{Ag}_2\text{O}(s) + \text{H}_2\text{O}(l) + 2 \text{e}^- \longrightarrow 2 \text{Ag}(s) + 2 \text{OH}^-(aq)$
 b) $\text{Zn}(s) + \text{Ag}_2\text{O}(s) + \text{H}_2\text{O}(l) \longrightarrow \text{Zn}(\text{OH})_2(s) + 2 \text{Ag}(s)$
 c) Do eletrodo de Zinco (Zn) para o de prata (Ag).

81. a 82. c 83. e 84. a
85. e 86. a
87. a) $3 \text{Sn} + 2 \text{Fe}^{3+} \longrightarrow 3 \text{Sn}^{2+} + 2 \text{Fe}$
 b) Certo. Como podemos ver pela equação dada na resposta do item (a), o estanho é oxidado e os íons Sn^{2+} formados se dissolvem na conserva, contaminando-a.
88. O elevado peso das baterias, a pequena potência dos veículos e a necessidade de recargas freqüentes e demoradas.
89. $2 \text{H}_2 + \text{O}_2 \longrightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$
90. No estado gasoso, exige pressão muito elevada; no estado líquido, além da pressão elevada, existe a necessidade de temperatura baixíssima.
91. a) Porque a reação global produz apenas água.
 b) O hidrogênio.
 c) A proporção **H : O**, em massa, deve ser **1 : 8**.
92. a) No frasco II: $\text{Fe} + \text{CuSO}_4 \longrightarrow \text{FeSO}_4 + \text{Cu}$
 b) 161 g/L de ZnSO_4
93. 1. $\text{Ni} + 2 \text{HCl} \longrightarrow \text{NiCl}_2 + \text{H}_2$
 2. 0,25 V
 3. A formação de bolhas gasosas (H_2) e a coloração esverdeada da solução final (NiCl_2).
94. a) Somente os objetos de cobre podem ser lavados sem haver corrosão.
 b) O alumínio é o melhor redutor.
95. c
96. a) $E_{\text{Fe}/\text{O}_2}^0 = 0,85 \text{ V}$; $E_{\text{Fe}/\text{Zn}}^0 = 0,32 \text{ V}$
 b) Porque o oxigênio tem o potencial de redução mais elevado.
97. a 98. b 99. b 100. c
101. a) O metal Y é o ferro; b) O agente oxidante é o Cu^{2+} .
102. e 103. e

Capítulo 9 Eletroquímica — eletrólise

1. c 2. d 3. d
4. b 5. e
6. a) No eletrodo A, que é negativo e provoca a reação:
 $\text{Cu}^{2+} + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{Cu}^0$
 b) A cor azul permanece inalterada, pois, para cada Cu^{2+} liberado no anodo, haverá exatamente um Cu^{2+} capturado no catodo.
7. b 8. (Resolvido) 9. d
10. b 11. Soma = 26 (02 + 08 + 16)
12. No início, forma-se o gás Cl_2 (esverdeado), segundo a reação:
 $2 \text{Cl}^- \longrightarrow \text{Cl}_2 + 2 \text{e}^-$. Quando termina o NaCl , o anodo libera O_2 (incolor), segundo a reação:
 $2 \text{OH}^- \longrightarrow \text{H}_2\text{O} + \frac{1}{2} \text{O}_2 + 2 \text{e}^-$.

13. d 14. a
15. a) A mensagem do anúncio não é correta, pois haverá formação de produtos químicos.
- b) • $2 \text{NaCl} + 2 \text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2 \text{NaOH} + \text{H}_2 + \text{Cl}_2$
(reação que forma o cloro, útil no tratamento da água de piscina).
- $2 \text{NaOH} + \text{Cl}_2 \longrightarrow \text{NaCl} + \text{NaClO} + \text{H}_2\text{O}$
(reação que forma o NaClO, que é forte bactericida).
16. Soma = 22 (02 + 04 + 16) 17. e
18. b 19. e 20. (Resolvido)
21. e 22. c 23. (Resolvido)
24. a 25. 100 segundos 26. +4
27. e 28. (Resolvido) 29. a
30. (Resolvido) 31. 36,4 g de impurezas 32. (Resolvido)
33. e 34. (Resolvido) 35. 3 mol/L
36. 0,1 mol/L 37. (Resolvido) 38. c
39. d 40. (Resolvido) 41. b
42. 670 horas 43. b 44. b 45. b
46. b 47. 210 u 48. c
49. a) $\text{CuSO}_4 \longrightarrow \text{Cu}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$; 0,10 mol de Cu^{2+} /L
b) 3.860 segundos
50. 0,02 mol/L
51. A massa de cobre obtida na primeira cuba será o dobro da massa de cobre na segunda cuba.
52. a 53. c
54. Devido à dificuldade de extração do alumínio de seus minérios.
55. Por eletrólise ígnea de uma mistura de 10% de Al_2O_3 e 90% de criolita.
56. Porque, reaproveitando-se o alumínio, que já está na forma metálica, consomem-se apenas 10% da energia que seria necessária para extraí-lo de seus minérios.
57. Só a alternativa (0) é correta. 58. e
59. a) $\text{Cu}_2\text{S}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{ar}) \xrightarrow{\Delta} 2 \text{Cu}(\text{s}) + \text{SO}_2(\text{g})$
b) No pólo negativo (catodo), de cobre puro, ocorre a redução: $\text{Cu}^{2+} + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{Cu}^0$.
No pólo positivo (anodo), de cobre impuro, ocorre a oxidação: $\text{Cu}^0 \longrightarrow \text{Cu}^{2+} + 2 \text{e}^-$.
c) No circuito, os elétrons fluem do cobre impuro para o puro. Na solução, os íons Cu^{2+} vão para o cobre puro e os íons Cu^{2+} saem do cobre impuro.
60. a) 45,9 toneladas; b) 801 g de AlCl_3
61. São corretas as alternativas a, c, d. 62. e
63. a) $4 \text{Al}(\text{OH})_3 \longrightarrow 4 \text{Al} + 3 \text{O}_2 + 6 \text{H}_2\text{O}$
b) 2,71 V
c) 1,5 s
64. a) 20 pilhas; b) 3,175 g de cobre 65. c

Capítulo 10 Reações nucleares

1. a) $Z = 9, N = 11$; b) $Z = 42, N = 57$; c) $Z = 47, N = 68$;
d) $Z = 92, N = 146$
2. São isótopos: d, f; são isóbaros: a, h, b, f; são isótonos: c, e, g, h
3. b 4. a 5. a 6. (Resolvido)
7. (Resolvido) 8. e 9. c 10. a
11. d 12. (Resolvido) 13. d 14. e
15. a) $Z = 8, N = 9$; b) $Z = 30, N = 38$; c) $Z = 55, N = 82$;
d) $Z = 88, N = 138$

16. O número de prótons (55) é o mesmo. O número de nêutrons no $^{133}_{55}\text{Cs}$ é 78 e no $^{137}_{55}\text{Cs}$ é 82. O número de elétrons, na eletrosfera de ambos, é o mesmo (55).
17. c 18. c 19. b 20. a
21. d 22. a 23. e
24. (Resolvido) 25. b 26. d
27. a 28. (Resolvido) 29. a
30. 16 g 31. d 32. c 33. c
34. a 35. a) 1 mg; b) 25 prótons e 31 nêutrons
36. e 37. b 38. b 39. b
40. (Resolvido) 41. c
42. O número atômico é 88. O número de massa é 223. O elemento químico é o rádio (Ra), que está no 7º período e no grupo 2 (família 2A).
43. (Resolvido) 44. d
45. a) O estrôncio tem a mesma distribuição eletrônica na camada de valência e, portanto, propriedades químicas semelhantes às do cálcio, podendo substituí-lo.
b) Pela tabela periódica, X é o escândio ($^{45}_{21}\text{Sc}$).
46. X é um gás nobre e o número de massa de Y é 289.
47. b 48. d 49. c 50. b
51. a 52. d 53. b
54. Apenas a alternativa (3) é correta. 55. a
56. São corretas as alternativas a, b, c, d. 57. a
58. c 59. Soma = 14 (02 + 04 + 08)
60. a 61. d 62. c 63. c
64. a 65. d 66. c
67. São corretas as alternativas (1) e (2).
68. São corretas as alternativas (3) e (4).
69. d
70. É a purificação do urânio para reaproveitamento nos reatores nucleares.
71. É todo o material radioativo que sobra nos processos de reaproveitamento do combustível nuclear e também os rejeitos radioativos.
72. Colocá-los em recipientes metálicos, que são encerrados em blocos de concreto, e depositá-los em poços de grande profundidade.
73. São corretas as alternativas (3) e (5). 74. b
75. a) Etapa II: $^{218}_{84}\text{Po} \longrightarrow ^4_2\alpha + ^{214}_{82}\text{Pb}$
Etapa III: $^{214}_{82}\text{Pb} \longrightarrow ^0_{-1}\beta + ^{214}_{83}\text{Bi}$
b) $6,0 \cdot 10^{23}$ átomos/mol
76. b
77. a) 0,25 g b) $\text{Tc}_2\text{S}_7 + 7 \text{H}_2 \longrightarrow 2 \text{Tc} + 7 \text{H}_2\text{S}$
78. a) 133 nêutrons; b) 4 min
79. a) 2,5 min; b) 6,72 L de He (CNTP)
80. a) $^{11}_6\text{C} \longrightarrow ^{11}_5\text{B} + ^0_{+1}\beta$ (o núcleo formado é o boro);
b) 40,8 minutos
81. b 82. d
83. a) Fotossíntese.
b) Não, o objeto é anterior ao Antigo Egito.
c) O número de prótons (número atômico).
84. Soma = 61 (01 + 04 + 08 + 16 + 32)
85. a) Pelo gráfico, a atividade caiu de 1,0 para 0,8, isto é, caiu $1,0 - 0,8 = 0,2$ ou 20%.
b) 4.800 mL ou 4,8 L
c) $^{67}_{31}\text{Ga} + ^0_{-1}\text{e} \longrightarrow ^{67}_{30}\text{Zn} + ^0_0\gamma$
(o núclídeo formado é o $^{67}_{30}\text{Zn}$)

LISTA DE SIGLAS

Acafe-SC	Associação Catarinense das Fundações Educacionais
Ceeteps-SP	Centro Estadual de Educação Tecnológica "Paula Souza"
Cefet-PR	Centro Federal de Educação Tecnológica do Paraná
Cefet-RJ	Centro Federal de Educação Tecnológica "Celso Suckow da Fonseca"
Cesgranrio-RJ	Fundação Cesgranrio
Ceub-DF	Centro de Ensino Unificado de Brasília
EEM-SP	Escola de Engenharia Mauá
Enem-MEC	Exame Nacional do Ensino Médio
F. Santo André-SP	Faculdade de Ciências Econômicas e Administração de Santo André
F. Ruy Barbosa-BA	Faculdade Ruy Barbosa
Faap-SP	Fundação Armando Álvares Penteado
Fafeod-MG	Faculdade Federal de Odontologia de Diamantina
Fatec-SP	Faculdade de Tecnologia de São Paulo
FCC-BA	Fundação Carlos Chagas da Bahia
FCMSCSP-SP	Faculdade de Ciências Médicas da Santa Casa de São Paulo
FEI-SP	Faculdade de Engenharia Industrial
Fesp-PE	Fundação do Ensino Superior de Pernambuco
Fesp-SP	Faculdade de Engenharia São Paulo
FGV-SP	Fundação Getúlio Vargas
FMI-MG	Faculdade de Medicina de Itajubá
FMTM-MG	Faculdade de Medicina do Triângulo Mineiro
FMU/Fiam-Faam/Fisp-SP	Vestibular integrado FMU, Fiam-Faam e Fisp
FUERN	Fundação Universidade do Estado do Rio Grande do Norte
Furb-SC	Fundação da Universidade Regional de Blumenau
Fuvest-SP	Fundação Universitária para o Vestibular
ITA-SP	Instituto Tecnológico de Aeronáutica
Mackenzie-SP	Universidade Presbiteriana Mackenzie
Osec-SP	Organização Santamarense de Ensino e Cultura
PUC-Campinas-SP	Pontifícia Universidade Católica de Campinas
PUC-MG	Pontifícia Universidade Católica de Minas Gerais
PUC-PR	Pontifícia Universidade Católica do Paraná
PUC-RJ	Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro
PUC-RS	Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul
PUC-SP	Pontifícia Universidade Católica de São Paulo
U. Anhembi Morumbi-SP	Universidade Anhembi Morumbi
U. São Francisco-SP	Universidade São Francisco
U. São Judas-SP	Universidade São Judas Tadeu
UCB-DF	Universidade Católica de Brasília



UCDB-MS	Universidade Católica Dom Bosco
UCG-GO	Universidade Católica de Goiás
UCS-RS	Universidade de Caxias do Sul
UCSal-BA	Universidade Católica do Salvador
Udesc	Universidade do Estado de Santa Catarina
Uece	Universidade Estadual do Ceará
UEL-PR	Universidade Estadual de Londrina
UEM-PR	Universidade Estadual de Maringá
UEMG	Universidade do Estado de Minas Gerais
Uepa	Universidade do Estado do Pará
UEPG-PR	Universidade Estadual de Ponta Grossa
Uerj	Universidade do Estado do Rio de Janeiro
Uespi	Universidade Estadual do Piauí
Ufac	Fundação Universidade Federal do Acre
UFBA	Universidade Federal da Bahia
UFC-CE	Universidade Federal do Ceará
Ufes	Universidade Federal do Espírito Santo
UFF-RJ	Universidade Federal Fluminense
UFG-GO	Universidade Federal de Goiás
UFJF-MG	Universidade Federal de Juiz de Fora
UFMA	Fundação Universidade Federal do Maranhão
UFMG	Universidade Federal de Minas Gerais
UFMS	Fundação Universidade Federal de Mato Grosso do Sul
UFMT	Fundação Universidade Federal de Mato Grosso
UFPA	Universidade Federal do Pará
UFPE	Universidade Federal de Pernambuco
UFPEl-RS	Fundação Universidade Federal de Pelotas
UFPI	Fundação Universidade Federal do Piauí
UFPR	Universidade Federal do Paraná
UFRGS-RS	Universidade Federal do Rio Grande do Sul
UFRJ	Universidade Federal do Rio de Janeiro
UFRN	Universidade Federal do Rio Grande do Norte
UFRO	Fundação Universidade Federal de Rondônia
UFRRJ	Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro
UFS-SE	Fundação Universidade Federal de Sergipe
UFSC	Universidade Federal de Santa Catarina
UFSCar-SP	Fundação Universidade Federal de São Carlos
UFSM-RS	Universidade Federal de Santa Maria
UFU-MG	Fundação Universidade Federal de Uberlândia
UFV-MG	Fundação Universidade Federal de Viçosa
UGF-RJ	Universidade Gama Filho
UMC-SP	Universidade de Mogi das Cruzes





Unaerp-SP	Universidade de Ribeirão Preto
UnB-DF	Fundação Universidade de Brasília
Uneb-BA	Universidade do Estado da Bahia
Unicamp-SP	Universidade Estadual de Campinas
Unicenp-PR	Centro Universitário Positivo
Unifenas-MG	Universidade de Alfenas
Unifesp	Universidade Federal de São Paulo
Unifor-CE	Universidade de Fortaleza
Unigranrio-RJ	Universidade do Grande Rio
Unimep-SP	Universidade Metodista de Piracicaba
Unip-SP	Universidade Paulista
Unirio-RJ	Fundação Universidade do Rio de Janeiro
Unisinos-RS	Universidade do Vale do Rio dos Sinos
Unitau-SP	Universidade de Taubaté
Univali-SC	Universidade do Vale do Itajaí
UPE	Universidade de Pernambuco
UPF-RS	Universidade de Passo Fundo
UVA-CE	Universidade Estadual Vale do Acaraú
Vunesp	Fundação para o Vestibular da Unesp

Reprodução proibida. Art. 184 do Código Penal e Lei 9.610 de 19 de fevereiro de 1998.



SUGESTÕES DE LEITURA PARA OS ALUNOS

▼ Ecologia

1. Samuel Murgel Branco, *O desafio amazônico*, 2ª edição, 2004, Editora Moderna.
2. José Lutzenberger, *Manual de ecologia – do jardim ao poder*, 1ª edição, 2004, Editora L&PM Editores.
3. Ronaldo Rogério de Freitas Mourão, *Ecologia Cósmica – Uma visão cósmica da ecologia*, 1ª edição, 2000, Editora Itatiaia.
4. Núbia Melhem Santos e outros, *Burle Marx – Jardins e ecologia*, 1ª edição, 2002, Editora Senac/Rio
5. Samuel Murgel Branco, *Água: origem, uso e preservação*, 2ª edição, 2004, Editora Moderna.
6. Zysman Neiman, *Era verde?*, 9ª edição, 1989, Editora Atual
7. Vera Lúcia Novaes, *Ozônio: aliado e inimigo*, 1ª edição, 1997, Editora Scipione.
8. Beatriz Marcondes e Maria Elisa Marcondes Helene, *Evolução e biodiversidade – o que nós temos com isso?*, 1ª edição, 1996, Editora Scipione.

▼ Energia

1. Valdir Montanari, *Energia nossa de cada dia*, 2ª edição, 2003, Editora Moderna.
2. Paulo Roberto Moraes, *Fontes de energia*, 1ª edição, 2002, Editora Harbra.
3. Jean-Marie Martim, *A economia mundial da energia*, 1ª edição, 1992, Editora Unesp.

▼ Escolha profissional

1. Dulce Whitaker, *A escolha da carreira e globalização*, 2ª edição, 1997, Editora Moderna.
2. Eliane Arbex Rodrigues, *Escolher a profissão*, 1ª edição, 2004, Editora Scipione.

▼ História da Química, Ciência e Tecnologia

1. Attico Chassot, *A ciência através dos tempos*, 2ª edição, 2004, Editora Moderna.
2. José Atílio Vanin, *Alquimistas e químicos*, 1ª edição, 1994, Editora Moderna.
3. Bernard Vidal, *História da Química*, 1ª edição, 1986, Edições 70.
4. Robson Fernandes de Faria e outros, *História da Química no Brasil*, 1ª edição, 2004, Editora Átomo.

5. Andrea Guerra, *Galileu e o nascimento da ciência moderna*, 1ª edição, 1998, Editora Atual.
6. Roberto de Andrade Martins, *O universo: teoria sobre sua origem e evolução*, 1ª edição, 1994, Editora Moderna.
7. Silvério Crestana, *Centros e museus de ciência — visões e experiências*, 1ª edição, 1998, Editora Saraiva.
8. *Cientistas do Brasil*, 1ª edição, Depoimentos, 1998, SBPC.

▼ Poluição

1. M. Elisa Marcondes Helene, *Poluentes atmosféricos*, 1ª edição, 1994, Editora Scipione.
2. Paulo Jorge Moraes Figueiredo, *A sociedade do lixo*, 2ª edição, 1995, Editora Unimep.
3. John Barnes, *Chuva ácida*, 1ª edição, 1993, Editora Scipione.
4. Francisco Capuano Scarlato, Joel Arnaldo Pontin, *Do nicho ao lixo*, 5ª edição, 1992, Editora Atual.
5. Mário Tolentino, Romeu Filho, Roberto da Silva, *A atmosfera terrestre*, 2ª edição, 2004, Editora Moderna.
6. Joel Arnaldo Pontin e Francisco Capuano Scarlato, *O ambiente urbano*, 1ª edição, 1999, Editora Atual.
7. Samuel Murgel Branco e Eduardo Murgel, *Poluição do ar*, 2ª edição, 2004, Editora Moderna.
8. S. Massaro E. J. Pontin, *Poluição química*, 3ª edição, 1994, Editora Brasiliense.

▼ Energia Nuclear

1. M. Elisa Marcondes Helene, *A radioatividade e o lixo nuclear*, 1ª edição, 1996, Editora Scipione.
2. José Goldemberg, *Energia nuclear: vale a pena?*, 1ª edição, 1994, Editora Scipione.
3. José Goldemberg, *Energia nuclear: sim ou não?*, 1ª edição, 2003, Editora José Olympio.
4. Emico Okuno, *Radiação: efeitos, riscos e benefícios*, 6ª edição, 1998, Editora Harbra.
5. Fernando Portela e Rubens Lichtenthäler Filho, *Energia Nuclear*, 1ª edição, 1998, Editora Ática.
6. Yuri Ishiguro, *A energia nuclear para o Brasil*, 1ª edição, 2001, Editora Makron Books.
7. The Observer, *Chernobyl: o fim do sonho nuclear*, 1ª edição, 1986, Editora José Olympio.

MUSEUS BRASILEIROS LIGADOS À CIÊNCIA

• Casa da Ciência

Centro Cultural de Ciência e Tecnologia da UFRJ
Rua Lauro Müller, 3 - Botafogo
22290-160 Rio de Janeiro (RJ)
tel/fax: (021) 2542-7494
e-mail: casadaciencia@casadaciencia.ufrj.br
site: <http://www.casadaciencia.ufrj.br>
Natureza: Pública Data de criação: 1995
Especialidade: Ciências

• Coleção de Fósseis, Minerais e Rochas

Universidade Estadual Paulista. Instituto de Biociências,
Letras e Ciências Exatas
Rua Cristóvão Colombo, 2.265
15054-000 São José do Rio Preto (SP)
tel: (017) 221-2350 fax: (017) 221-2356
Natureza: Pública Data de criação: 1963
Especialidade: Rochas. Minerais. Fósseis

• Espaço Ciência

Secretaria de Ciência, Tecnologia e Meio Ambiente
Complexo de Salgadinho
53111-960 Olinda (PE)
tel/fax: (081) 3301-6139 / 3301-6154 / 3301-6151
e-mail: pavao@ufpe.br
site: <http://www.espacociencia.pe.gov.br>
Natureza: Pública Data de criação: 1994
Especialidade: Ciências

• Estação Ciência

Universidade de São Paulo. Pró-Reitoria de Cultura e
Extensão Universitária
Rua Guaicurus, 1.274
05033-002 São Paulo (SP)
tel: (011) 3673-7022 fax: (011) 3673-2798
site: <http://www.eciencia.usp.br>
Natureza: Pública Data de criação: 1987
Especialidade: Ciências

• Museu de Minerais e Rochas Carlos Isotta

Departamento Nacional de Produção Mineral
Av. André Araújo, 2.150 - Aleixo
69060-001 Manaus (AM)
tel: (092) 611-1112 fax: (092) 611-1723
Natureza: Pública Data de criação: 1982
Especialidade: Minerais. Rochas. Mineração.
Metalurgia. Gemas

• Museu de Ciência e Tecnologia

Universidade Estadual da Bahia
Av. Jorge Amado, s/n
41710-050 Salvador (BA)
tel: (071) 231-9368
Natureza: Pública Data de criação: 1977
Especialidade: Ciência. Tecnologia

• Museu de Energia

Companhia Paranaense de Energia - Copel
Rua Desembargador Motta, 2.347
80420-190 Curitiba (PR)
tel: (041) 331-4407 / 310-5050, ramal 4407
fax: (041) 233-1592
Natureza: Pública Data de criação: 1994
Especialidade: Ciências

• Museu de Minerais Dr. Odorico Rodrigues de Albuquerque

Secretaria Estadual de Turismo
Rua Senador Pompeu, 350 - Centro
60025-000 Fortaleza (CE)
tel: (085) 231-3566
fax: (085) 218-1167
Natureza: Pública Data de criação: 1975
Especialidade: Minerais. Pedras ornamentais

• Museu de Geociências

Universidade de Brasília. Instituto de Geociências
Campus Universitário Darcy Ribeiro
70910-900 Brasília (DF)
tel: (061) 273-4735
fax: (061) 347-4062
Natureza: Pública Data de criação: 1960
Especialidade: Geociências

• Museu de História Natural e Jardim Botânico da UFMG

Universidade Federal de Minas Gerais
Rua Gustavo da Silveira, 1.035 - Santa Inês
31080-010 Belo Horizonte (MG)
tel: (031) 3461-7666
fax: (031) 3461-7486
Natureza: Pública Data de criação: 1968
Especialidade: Ciências naturais. Ciências da terra

• Museu de Mineralogia

Prefeitura Municipal de Congonhas. Fundação
Municipal de Cultura, Lazer e Turismo
Al. Cidade Matosinhos de Portugal, 153 - Romaria
36406-000 Congonhas (MG)
tel: (031) 3731-1300, ramal 302
fax: (031) 3731-3133
Natureza: Pública Data de criação: 1996
Especialidade: Mineralogia. Fósseis

• Museu de Ciência e Técnica

Universidade Federal de Ouro Preto. Escola de Minas
Praça Tiradentes, 20
35400-000 Ouro Preto (MG)
tel: (035) 3559-1526 fax: (031) 3559-1528
Natureza: Pública Data de criação: 2002
Especialidade: Mineralogia



- **Museu de Minerais e Rochas**

Universidade Federal de Uberlândia. Centro de Ciências Humanas e Artes. Geografia.
Av. Universitária, s/n - Bloco Q, Campus Santa Mônica
38400-902 Uberlândia (MG)
tel: (034) 3239-4229 fax: (034) 3239-4506
Natureza: Pública Data de criação: 1987
Especialidade: Paleontologia. Mineralogia. Geologia

- **Museu de Geologia**

Universidade Estadual de Maringá. Centro de Ciências Humanas, Letras e Artes. Geografia
Av. Colombo, 5.790 - Campus Universitário
87020-900 Maringá (PR)
tel/fax: (044) 261-4290, ramal 290
Natureza: Pública Data de criação: 1993
Especialidade: Geologia.

- **Museu Amsterdam Sauer de Pedras Preciosas e Minerais Raros**

Rua Garcia D'Ávila, 105 - Ipanema
22421-010 Rio de Janeiro (RJ)
tel: (021) 2512-1132 fax: (021) 2294-4728
Natureza: Privada Data de criação: 1989
Especialidade: Pedras preciosas. Minerais raros

- **Museu de Geologia**

Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais.
Superintendência Regional de Porto Alegre.
Departamento de Gerência de Relações Institucionais e Desenvolvimento
Rua Banco da Província, 105 - Santa Teresa
90840-030 Porto Alegre (RS)
tel: (051) 3233-7311 fax: (051) 3233-7772
e-mail: pa@portoweb.gov.br
Natureza: Pública Data de criação: 1995
Especialidade: Geologia. Mineralogia. Gemologia. Petrografia.

- **Museu de Geociências**

Universidade de São Paulo. Instituto de Geociências
Rua do Lago, 562 - Cidade Universitária
05508-080 São Paulo (SP)
tel: (011) 3091-3952 fax: (011) 3091-4670
site: <http://www.igc.usp.br>
Natureza: Pública Data de criação: 1934
Especialidade: Geociências

- **Museu de Rochas, Minerais e Minérios**

Universidade de São Paulo. Escola Politécnica
Av. Prof. Martins Rodrigues, 2.373 - Butantã
05508-900 São Paulo (SP)
tel: (011) 3091-5435
Natureza: Pública Data de criação: década de 1940
Especialidade: Rochas. Minerais. Minérios

- **Museu Vivo de Ciência e Tecnologia de Campina Grande**

Secretaria Especial de Tecnologia e Informática
Prefeitura Municipal de Campina Grande
Largo do Açude Novo, s/nº - Centro
58100-000 Campina Grande (PB)
tel: (083) 310-6171 / 310-6319 / 310-6323
e-mail: beteca@globo.com
Natureza: Pública Data de criação: 1997
Especialidade: Ciências

- **Seara da Ciência Universidade Federal do Ceará**

Rua Paulino Nogueira, 315, bloco 1, térreo
Benfica - 60020-270 Fortaleza (CE)
tel: (085) 288-7375 / 288-7376 / 288-8391
fax: (085) 288-8333
e-mail: seara@npd.ufc.br
site: <http://www.searadaciencia.ufc.br>
Natureza: Pública Data de criação: 1999
Especialidade: Ciências



REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- A Project of the American Chemical Society; ChemCom; Chemistry in the Community.* 2. ed. Dubuque, Kendall/Hunt Publishing Company, 1993.
- A Project of the American Chemical Society; Chemistry in Context; Applying Chemistry to Society.* 1. ed. Dubuque, Wm. C. Brown Publishers, 1994.
- ATKINS, P.; JONES, L. *Chemistry; Molecules, Matter and Change.* New York, W. H. Freeman Co., 1997.
- BROWN, T. L.; LE MAY JR., H. E.; BURSTEN, B. E. *Chemistry; the central Science.* 7. ed., Upper Saddle River, Prentice-Hall, 1997.
- CHANG, R. *Química.* 5. ed., Lisboa, McGraw-Hill, 1994.
- COTTON, F. A. *Advanced Inorganic Chemistry,* 6. ed. New York, John Wiley & Sons Inc., 1999.
- COX, P. A. *The Elements on Earth; Inorganic Chemistry in the Environment.* 1. ed. Oxford, Oxford University Press, 1995.
- EMSLEY, J. *The consumer's Good Chemical Guide.* 1. ed. Oxford, W. H. Freeman, Co. 1994.
- GILLESPIE, R. J. *Atoms, Molecules and Reactions; an Introduction to Chemistry.* New Jersey, Prentice-Hall, 1994.
- GREENWOOD, N. N.; EARNSHAW, A. *Chemistry of the Elements.* 2. ed. Oxford, Butterworth-Heinemann, 1997.
- HILL, J. W. *Chemistry for Changing Times.* 2. ed. New York, Macmillan, 1992.
- KOTZ, J. C.; JOESTEN, M. D.; WOOD, J. L.; MOORE, J. W. *The Chemical World: concepts and applications* 1. ed. Orlando Saunders College Publishing, 1994.
- KOTZ, J. C.; PURCELL, K. F. *Chemistry & Chemical Reactivity.* 2. ed. Fort Worth, Saunders College Publishing, 1991.
- LIDE, D. R. *Handbook of Chemistry and Physics.* 82. ed. Boca Raton, CRC Press, 2001.
- MAHAN, B. H.; MYERS, R. J. *University Chemistry.* 4. ed. Menlo Park, Benjamin Cummings, 1987.
- MASTERTON, W. L.; HURLEY, C. N. *Chemistry Principles & Reactions.* 3. ed. Orlando, Saunders College Publishing, 1997.
- The Merck Index.* 12. ed. New Jersey, Merck & Co. Inc., 1996.
- MILL, J. W.; PETRUCCI, R. H. *General Chemistry.* 2. ed. Upper Saddle River, Prentice-Hall Publishing, 1996.
- MURRY J.; Fay R. C. *Chemistry.* 3. ed. New Jersey, Prentice-Hall, 2001.
- OLMSTED III, J.; WILLIAMS, G. M. *Chemistry; the Molecular Science.* 1. ed. St. Louis, Mosby-Year Book Inc., 1994.
- PARTINGTON, J. R. *A short History of Chemistry.* 3. ed. New York, Dover Publications Inc., 1989.
- PAULING, L. *General Chemistry.* New York, Dover Publications Inc., 1970.
- SCHWARTZ, A. T. *Chemistry in Context.* New York, American Chemical Society, 1997.
- SELINGER, B. *Chemistry in the Marketplace.* 3. ed. Sydney, Harcourt Brace Jovanovich Publishers, 1986.
- SHRIVER, D. F.; ATKINS, P. W.; LANGFORD, C. H. *Inorganic Chemistry.* 2. ed. Oxford, Oxford University Press, 1994.
- SNYDER, C. H. *The Extraordinary Chemistry of Ordinary Things.* 1. ed. New York, John Wiley & Sons, Inc., 1992.

