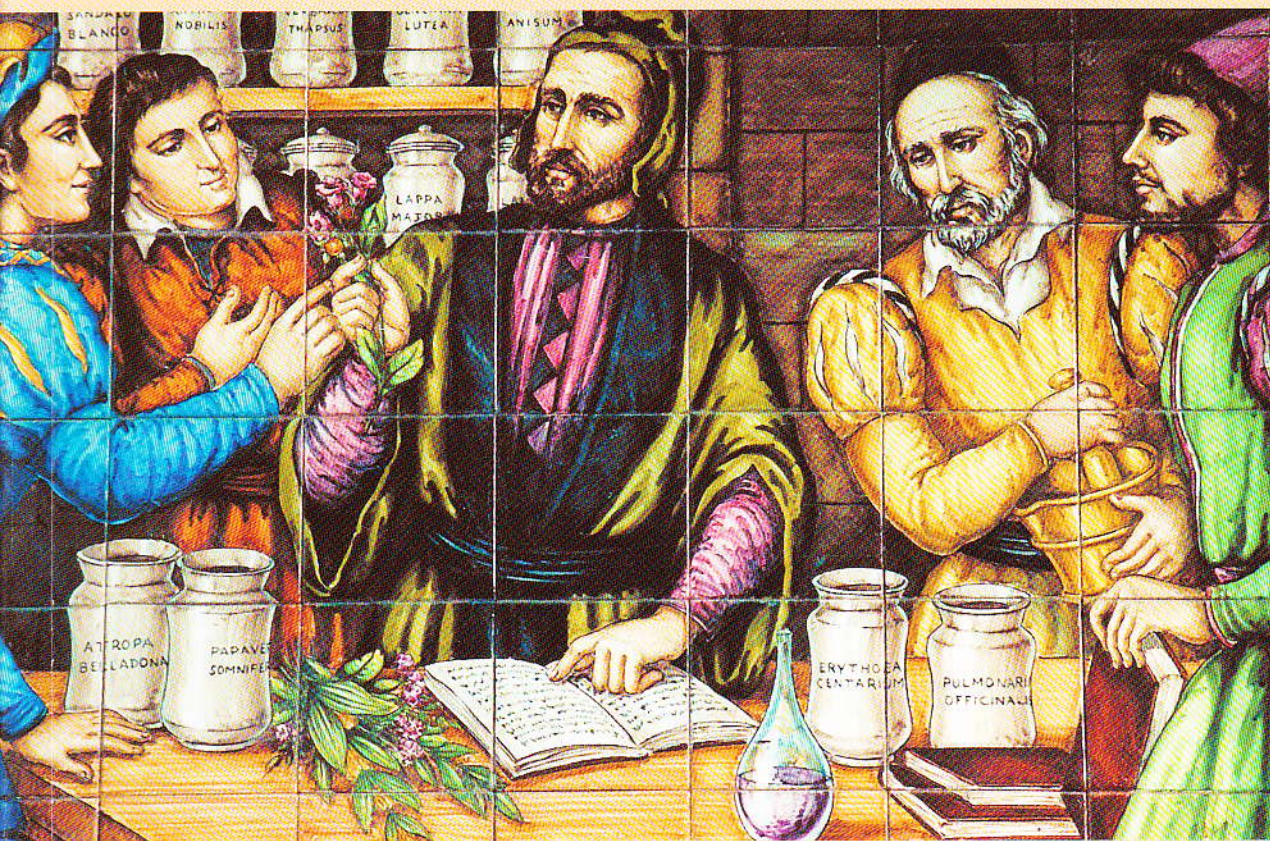


Amadeu Afonso
Anastácio Vilanculos

Q12

Química 12.ª Classe



Texto Editores
www.textoeditores.com

f i c h a t é c n i c a

título	Q12 • Química 12.ª Classe
autores	Amadeu Afonso • Anastácio Vilanculos
coordenação	Anastácio Vilanculos • Stella Morgadinho
editor	Texto Editores, Lda. - Moçambique
capa	Texto Editores, Lda. – Moçambique imagem: Alquimistas no laboratório
ilustrações	Moisés Utuy
arranjo gráfico	Acbar Khan
paginação	Yolanda Mondlane
impressão e acabamentos	Texto Editores, Lda.



Avenida Julius Nyerere, 46, r/c • Polana • Cimento B • Maputo • Moçambique
Tels. (+258) 21 49 86 48 • 21 49 90 71 Fax: 21 49 86 48
E-mail: info@ME.co.mz

© 2005, Texto Editores, Lda.

Reservados todos os direitos. É proibida a reprodução desta obra por qualquer meio (fotocópia, offset, fotografia, etc.) sem o consentimento escrito da Editora, abrangendo esta proibição o texto, a ilustração e o arranjo gráfico. A violação destas regras será passível de procedimento judicial, de acordo com o estipulado no Código do Direito de Autor. D.L. 4 de 27 de Fevereiro de 2001.

MAPUTO, JUNHO DE 2006 • 1.ª EDIÇÃO • REGISTADO NO INLD SOB O NÚMERO: 4492/RLINLD/05

Amadeu Afonso
Anastácio Vilanculos



Química 12.^a Classe



Texto Editores
www.textoeditores.com

Prefácio

A presente obra, constitui mais um contributo dos autores para o ensino da disciplina de Química da 12.^a classe do ensino secundário da República de Moçambique.

Em geral, o tratamento das matérias contidas neste livro, tem como base a interpretação dos resultados de experiências que podem ser realizadas nesta classe. Neste livro, os autores tentaram, na medida do possível, elaborar as leis abordadas, via interpretação gráfica ou por via dedutiva.

A primeira unidade temática aborda a Cinética Química, na qual se faz a dedução gráfica da Lei de Acção de Massa. Nesta unidade também se faz uma breve revisão dos conteúdos da Teoria Cinética dos Gases, para a fácil compreensão da Teoria das Colisões.

Nas duas unidades subsequentes, Equilíbrio Químico e Equilíbrio Químico em Solução Aquosa em que estão envolvidos equilíbrios de substâncias no estado gasoso, em solução aquosa e sólidos dissolvidos, teve-se em conta a aplicação prática das leis e princípios estudados.

A penúltima unidade, Reacção Redox e Electroquímica, serve de base para o esclarecimento do funcionamento da pilha e do fenómeno da electrólise.

A unidade mais ampla, e a última deste livro, aborda a Química Orgânica. Nesta unidade, que também já foi objecto de estudo na 10.^a classe, faz-se uma abordagem mais profunda, incluindo a obtenção e aplicação das diversas funções orgânicas.

Como forma de auxiliar os alunos na resolução de exercícios concretos, na aplicação das leis e equações deduzidas ao longo do livro, existem vários exercícios resolvidos, designados por «exemplo». Estes exemplos têm a grande função de ajudar o aluno autodidacta, e não só, na fácil compreensão da aplicação das fórmulas e leis químicas. Também foram colocados alguns exercícios, os exercícios de consolidação, pois estes servem para a auto-avaliação dos estudantes após compreenderem a resolução dos exemplos.

Desde já, esperamos que esta obra seja mais um modesto, mas eficaz contributo, para o ensino da Química.

Aos professores, esperamos que nos dêem as suas sugestões e críticas para que possamos melhorar a presente obra.

Os Autores

Programa da 12.^a classe

Unidade 1 • Cinética Química

- Teoria das colisões. Complexo activado. Energia de activação.
- Velocidade da reacção e factores que a afectam.
- Lei da velocidade. Ordem da reacção. Mecanismo da reacção.

Unidade 2 • Equilíbrio Químico

- Reacções reversíveis. Estado de equilíbrio.
- A lei do equilíbrio. Equilíbrio de sistemas homogéneos e heterogéneos.
- Factores que afectam o estado de equilíbrio. Princípio de Le Chatelier.
- Síntese industrial do amoníaco.
- Cálculos.

Unidade 3 • Equilíbrio Químico em Solução Aquosa

- Teoria ácido/base segundo Bronsted. Ião hidrónio.
- Reacção protolítica. Pares conjugados ácido/base.
- Forças de ácidos e de base. Constante de ácido (K_a) e de base (K_b). Produto iónico da água (K_w). Relação entre K_a e K_b .
- Relação entre grau de ionização e constante de ionização (K_i).
- Soluções ácidas e básicas pH, pOH.
- Indicadores e pH.
- Hidrólise de sais de ácidos fortes e bases fracas e de ácidos fracos e bases fortes.
- Relação: $pK_a + pK_b = pK_w$.
- O conceito de solução tampão.
- Solubilidade e produto de solubilidade (K_s).
- Titulação. Ácido forte e base forte. Cálculos.

Unidade 4 • Reacções Redox e Electroquímica

- Conceitos básicos: redutor, oxidante, redução, oxidação.
- Conceito histórico de redução.
- Número de oxidação. Regras da determinação do número de oxidação.
- Pares conjugados redox. Semi-equações. Forças de oxidantes e de redutores. Potencial normal redox. Tabela de potencial normal redox. Série de reactividade de metais e ametais.
- Acerto de equações moleculares e iónicas.
- Célula galvânica. A pilha de Daniel. Transferência de electrões e previsão de reacções.

- Conceito e tipos de eléctrodos. Eléctrodo normal de hidrogénio.
- Determinação da f.e.m. Potencial normal de um par conjugado. Diagrama da célula f.e.m. duma célula galvânica.
- Bateria de chumbo. Pilha seca.
- Electrólise de soluções aquosas e substâncias fundidas. Leis de Faraday. Aplicações da electrólise.

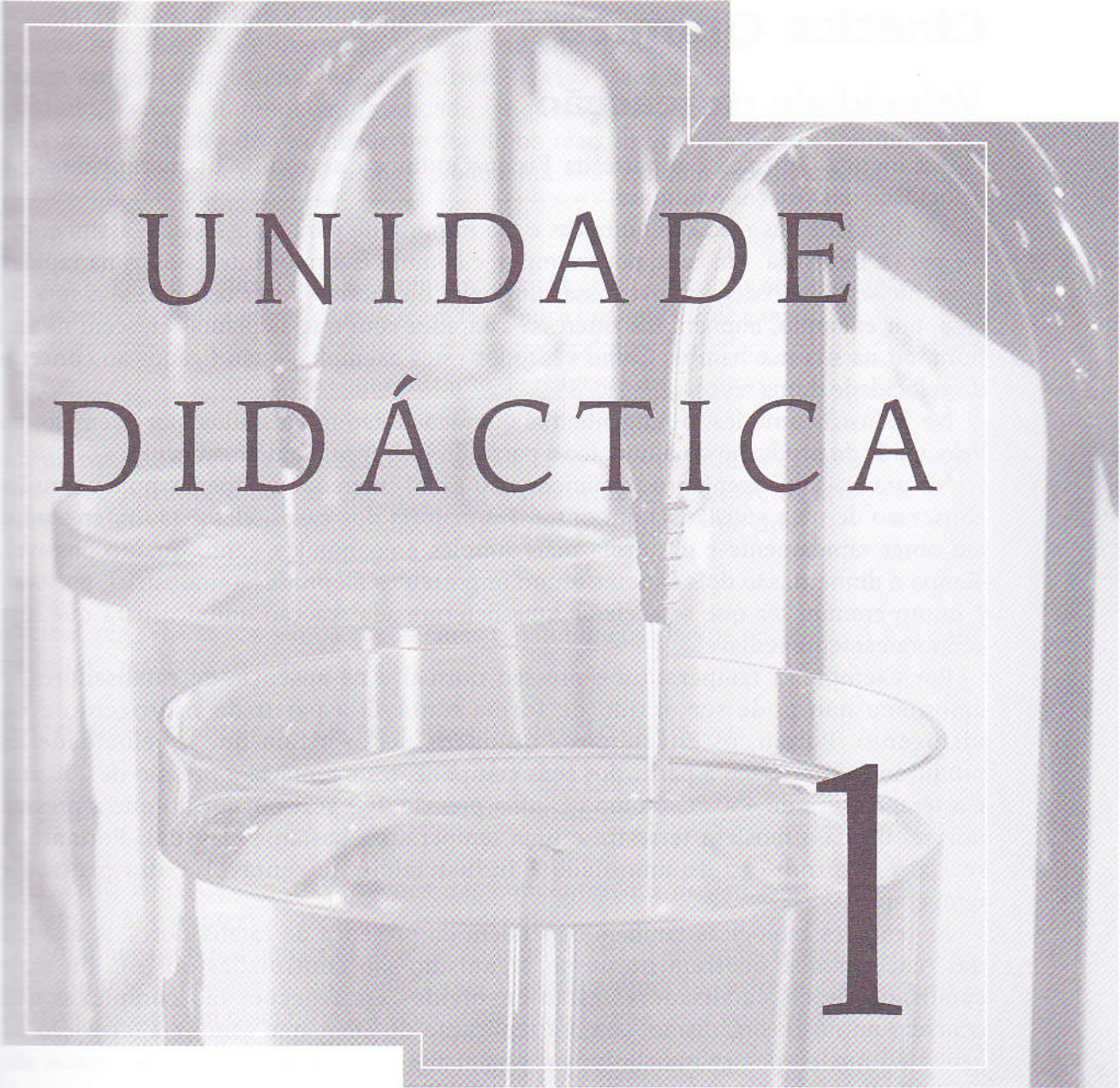
Unidade 5 • Química Orgânica

- Polímeros. Constituição, propriedades e aplicações do polieteno, policloreto de vinil, poliestireno, borracha natural e sintética.
- Nomenclatura. Classificação. Propriedades físicas e químicas, preparação e aplicações dos: álcoois, monálcoois, poliálcoois, etilenoglicol, glicerol e fenóis, éteres, aldeídos, cetonas, ácidos carboxílicos, ésteres, poliésteres, aminas, anilina, amidas, ureia, aminoácidos.
- Formação de polipeptídeos.
- Constituição dos lípidos. Gorduras: Sua composição e estrutura. Importância das gorduras. Sabão.
- Carbohidratos: Classificação e nomenclatura.
Importância dos carbohidratos. Isomeria óptica. Propriedades químicas.
- Proteínas: proteínas primárias. Importância bioquímica.

Índice

UNIDADE DIDÁCTICA 1 – Cinética Química	7
Cinética Química	8
Velocidade da reacção	8
Velocidade média de uma reacção química	8
Exercícios de consolidação	18
Velocidade instantânea	19
Exercícios de consolidação	21
Factores que afectam a velocidade de uma reacção química	21
Relação entre a concentração dos reagentes e a velocidade da reacção química	24
Exercícios de consolidação	30
Exercícios de consolidação	34
Efeito da temperatura na velocidade das reacções químicas - Teoria das colisões	35
Exercícios de consolidação	38
Efeito dos catalisadores na velocidade das reacções químicas	39
Exercício de consolidação	40
UNIDADE DIDÁCTICA 2 – Equilíbrio Químico	41
Equilíbrio Químico	42
Lei do equilíbrio químico	42
Exercícios de consolidação	46
Factores que afectam o equilíbrio químico – Princípio de Le Chatelier	48
Exercícios de consolidação	55
Aplicação dos princípios da cinética química	57
UNIDADE DIDÁCTICA 3 – Equilíbrio Químico em Solução Aquosa	59
Equilíbrio Químico em Solução Aquosa	60
Ionização e dissociação	60
Factores que influenciam o grau de ionização	61
Exercícios de consolidação	63
Reacções de ácido - base	64
Ácidos e bases de Arrhenius	64
Teoria de ácido e base segundo Bronsted-Lowry	65
Ácido-base de Lewis	65
Exercícios de consolidação	66
Força relativa dos ácidos e bases	66
Constante de acidez e de basicidade	68
Exercícios de consolidação	72
Ácidos polipróticos	72
Auto-ionização da água	73
A escala pH e pOH	75
Exercícios de consolidação	78
Hidrólise de sais	78
Exercícios de consolidação	83
Indicadores ácidos-base	83
Solução tampão	84
Cálculo do pH de soluções tampão	85
Exercícios de consolidação	87
Solubilidade e produto de solubilidade	88
Exercício de consolidação	91
Formação de precipitado	91
Exercícios de consolidação	92

UNIDADE DIDÁCTICA 4 – Reacções Redox e Electroquímica	93
Reacções Redox e Electroquímica	94
Processos redox em termos de transferência de electrões	94
Exercício de consolidação	95
Tipos de reacções redox	95
Número de oxidação	96
Regras para determinar o número de oxidação	97
Exercícios de consolidação	98
Variação do número de oxidação	98
Auto-oxidação – redução ou dismutação	99
Exercícios de consolidação	99
Acerto de equações redox	100
Método de variação do número de oxidação	100
Método das semi-equações	103
Exercícios de consolidação	105
Electroquímica	106
Células galvânicas	106
Exercícios de consolidação	110
Electrólise	110
Exercícios de consolidação	113
UNIDADE DIDÁCTICA 5 – Química Orgânica	115
Química Orgânica	116
Diferenças entre compostos inorgânicos e orgânicos	116
Ocorrência e aplicação dos compostos orgânicos	116
Ligação entre os átomos de carbono. Teoria da Estrutura Química-Teoria de Butlerov	117
Cadeias carbónicas	117
Exercícios de consolidação	118
Funções orgânicas	118
Hidrocarbonetos	118
Alcanos ou parafinas	119
Exercícios de consolidação	122
Exercício de consolidação	124
Alcenos ou olefinas	127
Exercícios de consolidação	129
Alcinos ou alquinos	133
Exercícios de consolidação	136
Hidrocarbonetos aromáticos	137
Exercícios de consolidação	140
Alcoois, fenóis e éteres	142
Alcoois	142
Fenóis	147
Éteres	148
Aldeídos e cetonas	149
Aldeídos	149
Cetonas	152
Ácidos carboxílicos	153
Esteres	157
Exercícios de consolidação	158
Gorduras ou glicéridos	159
Aminas, amidas e aminoácidos	160
Aminas	160
Amidas	163
Aminoácidos	165
Polipeptídeos e proteínas	166
Carboidratos e polímeros sintéticos	167
Carboidratos	167
Polímeros	169
Exercícios de consolidação	171
Soluções	172
Bibliografia	176



UNIDADE DIDÁCTICA

1

Cinética Química



Cinética Química

Velocidade da reacção

A Cinética Química é a parte da Físico-Química que estuda os mecanismos e a velocidade das reacções químicas.

A velocidade das reacções químicas é tão importante para a nossa vida, assim como o é para a indústria. Em casa, por exemplo, é comum estarmos interessados na rapidez com que se pode cozer um ovo, assar um bolo, ou mesmo cozer o feijão. Mas fora de casa, por exemplo, também lhe interessa a rapidez com que as plantas crescem na sua horta ou na sua machamba. Como vê, todos estes exemplos estão ligados ao conceito de velocidade duma reacção.

Na indústria química, os engenheiros químicos estão interessados, por exemplo, na velocidade de produção do amoníaco a partir do hidrogénio e do nitrogénio.

Na prática, os engenheiros químicos não estão interessados apenas numa simples conversão de uma substância em outra. Na maioria dos casos, eles estão interessados em obter rapidamente e da forma mais simples e económica, tanto quanto possível. Tempo e dinheiro são dois factores muito importantes na produção industrial, por isso, é muito comum ter que se acelerar uma determinada reacção química para que seja economicamente rentável.

Por exemplo, à temperatura e pressão normal e na ausência de catalisadores, o amoníaco não pode ser obtido de forma rentável a partir do hidrogénio e do nitrogénio. Porém, os engenheiros químicos descobriram que a velocidade de produção do amoníaco a partir dos seus componentes é rentável à pressão de 250 atm e à temperatura de 450 °C (como vê, uma pressão 250 vezes maior do que a pressão normal ou da atmosfera terrestre e uma temperatura bastante elevada). Portanto, a reacção de produção do amoníaco é industrialmente rentável a alta pressão e temperatura.

As reacções biológicas também dependem da presença de catalisadores. A maioria das reacções que ocorrem no nosso organismo são controladas por um ou mais catalisadores. Os catalisadores estão envolvidos em reacções tão complexas que ocorrem no nosso organismo, como a replicação do DNA que conduz à formação do genes no núcleo das células do nosso organismo. Estes catalisadores biológicos são chamados enzimas.

Velocidade média de uma reacção química

O conceito de velocidade duma reacção química, está directamente associado à conversão dos reagentes em produtos. Portanto, a velocidade duma reacção química dá-nos a rapidez com que decorre uma reacção química, dando-nos a indicação da quantidade de reagente que é consumida ou a quantidade de produto que se forma num dado intervalo de tempo. Porém, o processo de conversão dos reagentes em produtos não decorre sempre com a mesma rapidez. Uma vez desencadeada a reacção, à medida que a quantidade de reagentes vai diminuindo, a rapidez de conversão destes em produtos vai diminuindo até que a reacção pare. Por outras palavras, a velocidade

de uma reacção química diminui à medida que a quantidade de reagentes vai diminuindo. Por isso é que quando se acende um pedaço de papel, inicialmente a chama aumenta de intensidade até tornar-se viva. Mas à medida que o papel vai acabando, a chama diminui de intensidade até que se extingue.

Assim, o conceito de velocidade média duma reacção química dá-nos, em média, a quantidade de reagente consumido ou de produto que se forma num dado intervalo de tempo.

Definição

Velocidade média duma reacção química é a variação da concentração de qualquer dos reagentes ou produtos de uma reacção química, na unidade de tempo.

Por isso: $v_m = \frac{\text{Variação da concentração de reagente ou produto}}{\text{intervalo de tempo}}$

Durante o cálculo da velocidade média de uma reacção química, deve-se ter em conta que durante uma reacção química a quantidade de reagente diminui e de produto aumenta. Por isso, para o caso de uma reacção química do tipo:



onde:

as letras «a», «b» e «c» são os coeficientes estequiométricos dos reagentes A e B e do produto C, respectivamente.

A velocidade média da reacção pode ser calculada pelas expressões:

$$v_m = -\frac{\Delta[A]}{a \cdot \Delta t} = -\frac{\Delta[B]}{b \cdot \Delta t} = \frac{\Delta[C]}{c \cdot \Delta t}$$

onde:

$\Delta[A]$, $\Delta[B]$ e $\Delta[C]$ são as variações das concentrações dos reagentes A e B e do produto C, Δt é o intervalo de tempo considerado.

O sinal negativo nas equações deve-se ao facto de A e B serem os reagentes e, como sabe, durante a reacção, a quantidade dos reagentes diminui, pelo que a variação é negativa. Assim com o sinal (-), a velocidade obtida passa a ser positiva.

A velocidade de consumo de cada reagente pode ser calculada pelas expressões:

$$v_{mA} = -\frac{\Delta[A]}{\Delta t} ; v_{mB} = -\frac{\Delta[B]}{\Delta t} ,$$

onde:

v_{mA} e v_{mB} , são as velocidades médias de consumo dos reagentes A e B, respectivamente.

A velocidade de formação do produto pode ser calculada pela expressão:

$$v_{mC} = \frac{\Delta[C]}{\Delta t} ,$$

onde:

v_{mC} é a velocidade de formação do produto C.

Na figura 1.1 (a), (b) e (c), estão representados os gráficos da variação da concentração dos reagentes e dos produtos da reacção em função do tempo. O mais importante a realçar destes gráficos é que a concentração dos reagentes diminui com o tempo enquanto que a dos produtos aumenta.

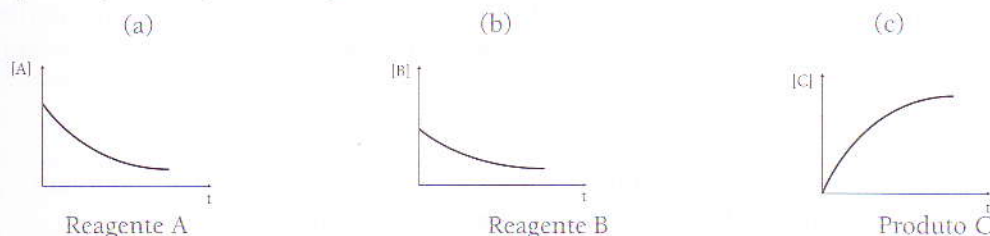
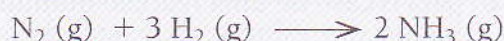


Fig.1.1 Variação da concentração dos reagentes e dos produtos.

Exemplo

Industrialmente, o amoníaco é obtido a partir dos seus componentes, o hidrogénio e o nitrogénio. A equação da reacção química é:



- No início as concentrações de $\text{N}_2(\text{g})$ e $\text{H}_2(\text{g})$ são respectivamente; 0,4 mol/l e 1,2 mol/l.
- 5 minutos após o estabelecimento da reacção, a concentração de $\text{N}_2(\text{g})$ é de 0,2 mol/l.
- 10 minutos após o início da reacção, a concentração de $\text{H}_2(\text{g})$ é de 0,3 mol/l.
- Finalmente, decorridos 15 minutos após o início da reacção, a concentração de $\text{NH}_3(\text{g})$ é de 0,7 mol/l.

Com base nestes dados podem ser colocadas várias questões.

- Qual é a concentração do amoníaco $[\text{NH}_3(\text{g})]$ no início da reacção?
- Quais são as concentrações de $\text{H}_2(\text{g})$ e $\text{NH}_3(\text{g})$ 5 minutos após o estabelecimento da reacção?
- Preencha a tabela que se segue.

Tempo (min.)	$[\text{N}_2(\text{g})]$ (mol/l)	$[\text{H}_2(\text{g})]$ (mol/l)	$[\text{NH}_3(\text{g})]$ (mol/l)
0			
5			
10			
15			

- Calcule a velocidade média da reacção nos intervalos de 0 a 5, de 5 a 10, de 10 a 15 e de 0 a 15 minutos.
- Compare as velocidades da reacção nos intervalos 0 a 5, 5 a 10 e 10 a 15 minutos. A que conclusão chegou? Tente explicar porquê.
- Construa, nos mesmos eixos, o gráfico da concentração de $\text{N}_2(\text{g})$, $\text{H}_2(\text{g})$ e $\text{NH}_3(\text{g})$ em função do tempo.

Resolução

a) É claro que no início a concentração do amoníaco é nula, porque a reacção ainda não teve o seu início.

b) Para responder a esta questão convém obedecer aos seguintes passos:

1.º Passo: Calcular a variação da concentração de uma das substâncias em que conhecemos o seu valor inicial e final (neste caso no início e após 5 minutos).

Já sabemos que no início a concentração de $N_2(g)$ é de $0,4 \text{ mol/l}$ e que 5 minutos após o estabelecimento da reacção a sua concentração é de $0,2 \text{ mol/l}$.

Isto significa que a variação da concentração de $N_2(g)$ é de $-0,2 \text{ mol/l}$, pois,

$$\Delta[N_2(g)] = [N_2]_{\text{final}} - [N_2]_{\text{inicial}} \Rightarrow \Delta[N_2(g)] = 0,2 - 0,4 \Rightarrow \Delta[N_2(g)] = -0,2 \text{ mol/l}$$

Este valor significa que em 5 minutos reagiram $0,2$ moles de $N_2(g)$. O sinal negativo deve-se ao facto de durante esta reacção a concentração dos reagentes diminuir.

2.º Passo: Determinar a variação das substâncias que desejamos calcular a sua concentração.

Para proceder a este cálculo devemos observar o que nos diz a reacção acertada do processo em causa.

Vendo os coeficientes estequiométricos de cada substância envolvida na reacção (os números antes de cada substância) podemos afirmar que:

• 1 mol de $N_2(g)$ reage com 3 mol de $H_2(g)$ e formam 2 mol de $NH_3(g)$.

Com os dados da reacção podemos escrever as seguintes proporções:

• Se 1 mol de $N_2(g)$ reage com 3 mol de $H_2(g)$, então, $0,2 \text{ mol}$ de $N_2(g)$ devem reagir com $X \text{ mol}$ de $H_2(g)$. Assim,

$$1 \text{ mol } N_2(g) \text{ — } 3 \text{ mol de } H_2(g) \quad \left| \quad \Rightarrow X = \frac{0,2 \text{ mol } N_2(g) \cdot 3 \text{ mol } H_2(g)}{1 \text{ mol } N_2(g)}\right.$$

$$0,2 \text{ mol } N_2(g) \text{ — } X \text{ mol de } H_2(g) \quad \left| \quad \Rightarrow X = 0,6 \text{ mol } H_2(g)\right.$$

Isto significa que a variação do $H_2(g)$ é de $-0,6 \text{ mol}$, ou seja,
 $\Delta[H_2] = -0,6 \text{ mol}$

O sinal negativo deve-se ao facto de nesta reacção a concentração dos reagentes diminuir com o tempo.

3.º Passo: Aplicar a fórmula de determinar a variação da concentração para calcular a concentração final.

Já sabemos que:

$$\begin{array}{l} \Delta[\text{H}_2(\text{g})] = [\text{H}_2(\text{g})]_{\text{final}} - [\text{H}_2(\text{g})]_{\text{inicial}} \\ [\text{H}_2(\text{g})]_{\text{inicial}} = 1,2 \text{ mol/l} \end{array} \left| \begin{array}{l} \Rightarrow [\text{H}_2(\text{g})]_{\text{final}} = [\text{H}_2(\text{g})]_{\text{inicial}} + \Delta[\text{H}_2(\text{g})] \\ \Rightarrow [\text{H}_2(\text{g})]_{\text{final}} = 1,2 - 0,6 \neq 1,2 + (-0,6) \\ \Rightarrow [\text{H}_2(\text{g})]_{\text{final}} = 0,6 \text{ mol/l} \end{array} \right.$$

Isto significa que a concentração de $\text{H}_2(\text{g})$ 5 minutos após o início da reacção é de 0,6 mol/l.

Para calcular a concentração de $\text{NH}_3(\text{g})$ devemos proceder da mesma forma. Assim,

- Na reacção de 1 mol de $\text{N}_2(\text{g})$ formam-se 2 mol de $\text{NH}_3(\text{g})$.
- Se a reacção de 1 mol de $\text{N}_2(\text{g})$ forma 2 mol de $\text{NH}_3(\text{g})$, então, 0,2 mol de $\text{N}_2(\text{g})$ devem formar X mol de $\text{NH}_3(\text{g})$. Assim,

$$1 \text{ mol } \text{N}_2(\text{g}) \quad \text{---} \quad 2 \text{ mol de } \text{NH}_3(\text{g}) \quad \left| \Rightarrow X = \frac{0,2 \text{ mol } \text{N}_2(\text{g}) \cdot 2 \text{ mol } \text{NH}_3(\text{g})}{1 \text{ mol } \text{N}_2(\text{g})} \right.$$

$$0,2 \text{ mol } \text{N}_2(\text{g}) \quad \text{---} \quad X \text{ mol de } \text{NH}_3(\text{g}) \quad \left| \Rightarrow X = 0,4 \text{ mol } \text{NH}_3(\text{g}) \right.$$

Isto significa que a variação do $\text{NH}_3(\text{g})$ é de + 0,4 mol, ou seja,

$$\Delta[\text{NH}_3(\text{g})] = + 0,4 \text{ mol}$$

O sinal positivo deve-se ao facto de nesta reacção a concentração dos produtos aumentar com o tempo.

Como,

$$\begin{array}{l} \Delta[\text{NH}_3(\text{g})] = [\text{NH}_3(\text{g})]_{\text{f}} - [\text{NH}_3(\text{g})]_{\text{i}} \\ [\text{NH}_3(\text{g})]_{\text{inicial}} = 0 \text{ mol/l} \end{array} \left| \begin{array}{l} \Rightarrow [\text{NH}_3(\text{g})]_{\text{f}} = [\text{NH}_3(\text{g})]_{\text{i}} + \Delta[\text{NH}_3(\text{g})] \\ \Rightarrow [\text{NH}_3(\text{g})]_{\text{f}} = 0 + 0,4 \\ \Rightarrow [\text{H}_2(\text{g})]_{\text{f}} = 0,4 \text{ mol/l} \end{array} \right.$$

Isto significa que a concentração de $\text{NH}_3(\text{g})$ 5 minutos após o início da reacção é de 0,4 mol/l.

Nota: Neste caso, também poderíamos ter usado os valores das concentrações de $\text{H}_2(\text{g})$.

Assim, temos que na reacção de 3 mol de $\text{H}_2(\text{g})$ formam-se 2 mol de $\text{NH}_3(\text{g})$. E já sabemos que a variação da concentração de $\text{H}_2(\text{g})$ após 5 minutos é de 0,6 mol/l. Logo,

$$3 \text{ mol } \text{H}_2(\text{g}) \quad \text{---} \quad 2 \text{ mol de } \text{NH}_3(\text{g}) \quad \left| \Rightarrow X = \frac{0,6 \text{ mol } \text{H}_2(\text{g}) \cdot 2 \text{ mol } \text{NH}_3(\text{g})}{3 \text{ mol } \text{H}_2(\text{g})} \right.$$

$$0,6 \text{ mol } \text{H}_2(\text{g}) \quad \text{---} \quad X \text{ mol de } \text{NH}_3(\text{g}) \quad \left| \Rightarrow X = 0,4 \text{ mol } \text{NH}_3(\text{g}) \right.$$

Como vê, a variação da concentração do $\text{NH}_3(\text{g})$ é de + 0,4 mol, ou seja, o mesmo valor que calculámos anteriormente. Daqui em diante, os cálculos são os mesmos que fizemos anteriormente.

c) Para preencher este tipo de tabelas, convém acrescentarmos uma linha entre dois intervalos de tempo consecutivos e colocarmos os valores dados. Assim,

Tempo (min.)	[N ₂ (g)] (mol/l)	[H ₂ (g)] (mol/l)	[NH ₃ (g)] (mol/l)
0	0,4	1,2	0
$\Delta[C]$	(-0,2)	(-0,6)	(+ 0,4)
5	0,2	0,6	0,4
$\Delta[C]$			
10		0,3	
$\Delta[C]$			
15			0,7

Repare que:

- As variações entre 0 e 5 minutos, correspondem às variações que calculámos anteriormente.
- As concentrações após 5 minutos também já calculámos anteriormente.
- As concentrações de H₂(g) e de NH₃(g) após 10 minutos e 15 minutos respectivamente, são dadas no enunciado do exercício.

Vamos, em seguida, preencher as variações entre 5 e 10 minutos. Como vê, temos:

$$\begin{array}{l|l} \begin{array}{l} [\text{H}_2(\text{g})]_{\text{inicial}} = 0,6 \text{ mol/l} \\ [\text{H}_2(\text{g})]_{\text{final}} = 0,3 \text{ mol/l} \end{array} & \begin{array}{l} \Delta[\text{H}_2(\text{g})] = [\text{H}_2(\text{g})]_{\text{final}} - [\text{H}_2(\text{g})]_{\text{inicial}} \\ \Rightarrow \Delta[\text{H}_2(\text{g})] = 0,3 - 0,6 = -0,3 \text{ mol/l} \end{array} \end{array}$$

- Para calcularmos a variação de [N₂(g)] usamos a proporção já conhecida, que nos é dada pela reacção. Assim,

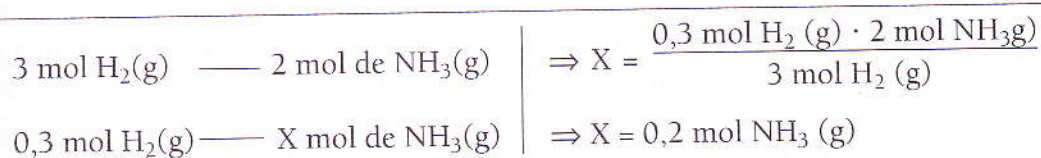
$$\begin{array}{l|l} \begin{array}{l} 1 \text{ mol N}_2(\text{g}) \text{ — } 3 \text{ mol de H}_2(\text{g}) \\ \text{X mol N}_2(\text{g}) \text{ — } 0,3 \text{ mol de H}_2(\text{g}) \end{array} & \begin{array}{l} \Rightarrow X = \frac{1 \text{ mol N}_2(\text{g}) \cdot 0,3 \text{ mol H}_2(\text{g})}{3 \text{ mol H}_2(\text{g})} \\ \Rightarrow X = 0,1 \text{ mol N}_2(\text{g}) \end{array} \end{array}$$

Então, a variação da concentração de N₂(g) é igual a - 0,1 mol/l.

$$\Delta[\text{N}_2(\text{g})] = -0,1 \text{ mol/l.}$$

Nota: Não se esqueça que o N₂(g) é um reagente, por isso a variação da sua concentração é negativa.

- Para calcularmos a variação de [NH₃(g)] usamos a proporção já conhecida, que nos é dada pela reacção. Assim,



Então, a variação da concentração de $\text{NH}_3(\text{g})$ é igual a $+ 0,2 \text{ mol/l}$.
 $\Delta[\text{NH}_3(\text{g})] = + 0,2 \text{ mol/l}$.

Agora podemos preencher o espaço correspondente à variação entre 5 e 10 minutos.

Tempo (min.)	$[\text{N}_2(\text{g})]$ (mol/l)	$[\text{H}_2(\text{g})]$ (mol/l)	$[\text{NH}_3(\text{g})]$ (mol/l)
0	0,4	1,2	0
$\Delta[\text{C}]$	(-0,2)	(-0,6)	(+ 0,4)
5	0,2	0,6	0,4
$\Delta[\text{C}]$	(-0,1)	(-0,3)	(+ 0,2)
10		0,3	
$\Delta[\text{C}]$			
15			0,7

Em seguida vamos calcular as concentrações de $\text{N}_2(\text{g})$ e de $\text{NH}_3(\text{g})$ 10 minutos após o início da reacção. Assim,

- A concentração final de $\text{N}_2(\text{g})$ é igual a:

$$[\text{N}_2(\text{g})]_{\text{final}} = [\text{N}_2(\text{g})]_{\text{inicial}} + \Delta[\text{N}_2(\text{g})] \Rightarrow [\text{N}_2(\text{g})]_{\text{final}} = 0,2 - 0,1 = 0,1 \text{ mol/l}$$

Nota: Neste caso, a concentração inicial de $\text{N}_2(\text{g})$ é o valor da concentração de $\text{N}_2(\text{g})$ após 5 minutos.

- A concentração final de $\text{NH}_3(\text{g})$ é igual a:

$$[\text{NH}_3(\text{g})]_{\text{final}} = [\text{NH}_3(\text{g})]_{\text{inicial}} + \Delta[\text{NH}_3(\text{g})] \Rightarrow [\text{NH}_3(\text{g})]_{\text{final}} = 0,4 + 0,2 = 0,6 \text{ mol/l}$$

Assim, podemos continuar a preencher a tabela.

Tempo (min.)	$[\text{N}_2(\text{g})]$ (mol/l)	$[\text{H}_2(\text{g})]$ (mol/l)	$[\text{NH}_3(\text{g})]$ (mol/l)
0	0,4	1,2	0
$\Delta[\text{C}]$	(-0,2)	(-0,6)	(+ 0,4)
5	0,2	0,6	0,4
$\Delta[\text{C}]$	(-0,1)	(-0,3)	(+ 0,2)
10	0,1	0,3	0,6
$\Delta[\text{C}]$			
15			0,7

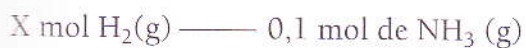
Observando a tabela, vê-se que vamos começar por calcular a variação da concentração de $\text{NH}_3(\text{g})$ porque conhecemos os valores das concentrações inicial e final. Assim,

$$\begin{array}{lcl}
 [\text{NH}_3(\text{g})]_{\text{inicial}} = 0,6 \text{ mol/l} & \left| \quad \Delta[\text{NH}_3(\text{g})] = [\text{NH}_3(\text{g})]_{\text{final}} - [\text{NH}_3(\text{g})]_{\text{inicial}} \right. \\
 [\text{NH}_3(\text{g})]_{\text{final}} = 0,7 \text{ mol/l} & \Rightarrow \Delta[\text{H}_2(\text{g})] = 0,7 - 0,6 = + 0,1 \text{ mol/l}
 \end{array}$$

Agora vamos calcular as variações de $\text{H}_2(\text{g})$ e de $\text{N}_2(\text{g})$.

Usando as proporções já conhecidas, teremos:

- Para o Hidrogénio



$$\Rightarrow X = \frac{3 \text{ mol } \text{H}_2(\text{g}) \cdot 0,1 \text{ mol } \text{NH}_3(\text{g})}{2 \text{ mol } \text{NH}_3(\text{g})}$$

$$\Rightarrow X = 0,15 \text{ mol } \text{H}_2(\text{g})$$

Então a variação da concentração de H_2 é igual a $-0,15 \text{ mol/l}$

$$\Rightarrow \Delta[\text{H}_2(\text{g})] = -0,15 \text{ mol/l}$$

- Para o Nitrogénio



$$\Rightarrow X = \frac{1 \text{ mol } \text{N}_2(\text{g}) \cdot 0,1 \text{ mol } \text{NH}_3(\text{g})}{2 \text{ mol } \text{NH}_3(\text{g})}$$

$$\Rightarrow X = 0,05 \text{ mol } \text{N}_2(\text{g})$$

Então a variação da concentração de N_2 é igual a $-0,05 \text{ mol/l}$

$$\Rightarrow \Delta[\text{N}_2(\text{g})] = -0,05 \text{ mol/l}$$

Então podemos preencher as variações entre 10 e 15 minutos. Assim,

Tempo (min.)	$[\text{N}_2(\text{g})]$ (mol/l)	$[\text{H}_2(\text{g})]$ (mol/l)	$[\text{NH}_3(\text{g})]$ (mol/l)
0	0,4	1,2	0
$\Delta[\text{C}]$	$(-0,2)$	$(-0,6)$	$(+0,4)$
5	0,2	0,6	0,4
$\Delta[\text{C}]$	$(-0,2)$	$(-0,3)$	$(+0,2)$
10	0,1	0,3	0,6
$\Delta[\text{C}]$	$(-0,05)$	$(-0,15)$	$(+0,1)$
15			0,7

Agora podemos calcular a concentração de $\text{H}_2(\text{g})$ e de $\text{N}_2(\text{g})$ após 15 minutos. Assim,

- A concentração final de $\text{H}_2(\text{g})$ é igual a:

$$[\text{H}_2(\text{g})]_{\text{final}} = [\text{H}_2(\text{g})]_{\text{inicial}} + \Delta[\text{H}_2(\text{g})] \Rightarrow [\text{H}_2(\text{g})]_{\text{final}} = 0,3 - 0,15 = 0,15 \text{ mol/l}$$

- A concentração final de $\text{N}_2(\text{g})$ é igual a:

$$[\text{N}_2(\text{g})]_{\text{final}} = [\text{N}_2(\text{g})]_{\text{inicial}} + \Delta[\text{N}_2(\text{g})] \Rightarrow [\text{N}_2(\text{g})]_{\text{final}} = 0,1 - 0,05 = 0,05 \text{ mol/l}$$

Finalmente podemos acabar de preencher a tabela.

Tempo (min.)	$[\text{N}_2(\text{g})]$ (mol/l)	$[\text{H}_2(\text{g})]$ (mol/l)	$[\text{NH}_3(\text{g})]$ (mol/l)
0	0,4	1,2	0
$\Delta[\text{C}]$	$(-0,2)$	$(-0,6)$	$(+0,4)$
5	0,2	0,6	0,4
$\Delta[\text{C}]$	$(-0,4)$	$(-0,3)$	$(+0,2)$
10	0,1	0,3	0,6
$\Delta[\text{C}]$	$(-0,05)$	$(-0,15)$	$(+0,1)$
15	0,05	0,15	0,7

d) Para calcular a velocidade média da reacção de 0 a 5 minutos, podemos usar as concentrações de qualquer das substâncias. Mas vamos usar as concentrações de $N_2(g)$. Assim,

• Para o Nitrogénio

$$[N_2(g)]_{\text{inicial}} = 0,4 \text{ mol/l}$$

$$[N_2(g)]_{\text{final}} = 0,2 \text{ mol/l}$$

$$\Rightarrow \Delta[N_2(g)] = 0,2 - 0,4 = -0,2 \text{ mol/l}$$

$$\Delta t = 5 - 0 = 5 \text{ min}$$

$$v_m = -\frac{\Delta[N_2(g)]}{\Delta t} \Rightarrow v_m = -\frac{-0,2 \text{ mol/l}}{5 \text{ min}}$$

$$\Rightarrow v_m = 0,04 \text{ mol/l} \cdot \text{min}$$

• Para o Hidrogénio

$$[H_2(g)]_{\text{inicial}} = 1,2 \text{ mol/l}$$

$$[H_2(g)]_{\text{final}} = 0,6 \text{ mol/l}$$

$$\Rightarrow \Delta[H_2(g)] = 1,2 - 0,6 = -0,6 \text{ mol/l}$$

$$\Delta t = 5 - 0 = 5 \text{ min}$$

$$v_m = -\frac{\Delta[H_2(g)]}{3 \cdot \Delta t}$$

$$v_m = -\frac{-0,6 \text{ mol/l}}{3 \cdot 5 \text{ min}}$$

$$\Rightarrow v_m = 0,04 \text{ mol/l} \cdot \text{min}$$

Nota: O «3» na equação da velocidade média, em função do hidrogénio, é o coeficiente estequiométrico de $H_2(g)$ na reacção. Por isso, se quiséssemos calcular a velocidade média da reacção usando o $NH_3(g)$, teríamos que colocar o coeficiente «2» na fórmula para o cálculo da velocidade média.

• Para calcular a velocidade média da reacção de 5 a 10 minutos, podemos, também, usar as concentrações de qualquer das substâncias. Mas vamos usar as concentrações de $H_2(g)$. Assim,

$$[H_2(g)]_{\text{inicial}} = 0,6 \text{ mol/l}$$

$$[H_2(g)]_{\text{final}} = 0,3 \text{ mol/l}$$

$$\Rightarrow \Delta[H_2(g)] = 0,3 - 0,6 = -0,3 \text{ mol/l}$$

$$\Delta t = 10 - 5 = 5 \text{ min}$$

De 5 a 10 minutos

$$v_m = -\frac{\Delta[H_2(g)]}{3 \cdot \Delta t} \Rightarrow v_m = -\frac{-0,3 \text{ mol/l}}{3 \cdot 5 \text{ min}}$$

$$\Rightarrow v_m = 0,02 \text{ mol/l} \cdot \text{min}$$

Então, a velocidade média da reacção no intervalo de 5 a 10 minutos é de $0,04 \text{ mol/l} \cdot \text{min}$.

• Para calcular a velocidade média da reacção nos intervalos subsequentes, podemos, também, usar as concentrações de qualquer das substâncias. Assim,

De 10 a 15 minutos

$$[NH_3(g)]_{\text{inicial}} = 0,6 \text{ mol/l}$$

$$[NH_3(g)]_{\text{final}} = 0,7 \text{ mol/l}$$

$$\Rightarrow \Delta[NH_3(g)] = 0,7 - 0,6 = 0,1 \text{ mol/l}$$

$$\Delta t = 15 - 10 = 5 \text{ min}$$

De 0 a 15 minutos

$$[H_2(g)]_{\text{inicial}} = 1,2 \text{ mol/l}$$

$$[H_2(g)]_{\text{final}} = 0,15 \text{ mol/l}$$

$$\Rightarrow \Delta[H_2(g)] = 0,15 - 1,2 = -1,05 \text{ mol/l}$$

$$\Delta t = 15 - 0 = 15 \text{ min}$$

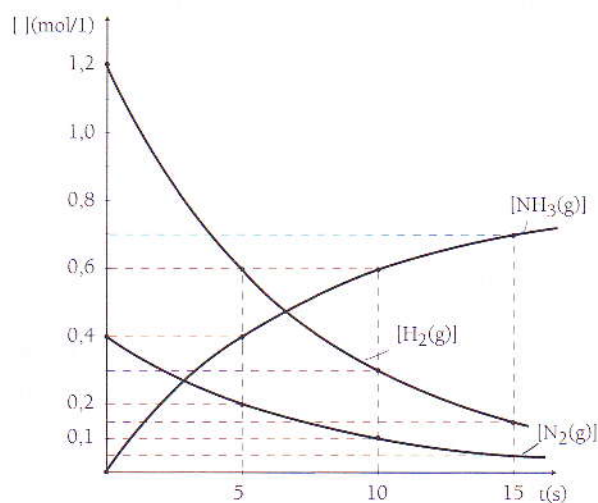
$$\Rightarrow v_m = - \frac{\Delta[\text{H}_2(\text{g})]}{3 \cdot \Delta t} \Rightarrow v_m = - \frac{-1,05 \text{ mol/l}}{3 \cdot 15 \text{ min}} \Rightarrow v_m = 0,023 \text{ mol/l} \cdot \text{min}$$

Então, a velocidade média da reacção no intervalo de 0 a 15 minutos é de 0,023 mol/l·min.

- e) Certamente que verificou que com o decurso da reacção, a velocidade média diminui. Isto acontece, porque à medida que a reacção decorre, a concentração dos reagentes diminui e consequentemente a velocidade média também diminui.
- f) Para construir este gráfico vamo-nos basear nos dados da última tabela (a tabela que está completamente preenchida). Assim, os dados a serem usados são os que constam da tabela seguinte:

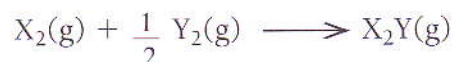
Tempo (min.)	[N ₂ (g)] (mol/l)	[H ₂ (g)] (mol/l)	[NH ₃ (g)] (mol/l)
0	0,4	1,2	0
5	0,2	0,6	0,4
10	0,1	0,3	0,6
15	0,05	0,15	0,7

Nota: Neste caso não precisamos das variações das concentrações.
Com os dados desta tabela obteremos o gráfico que se segue.

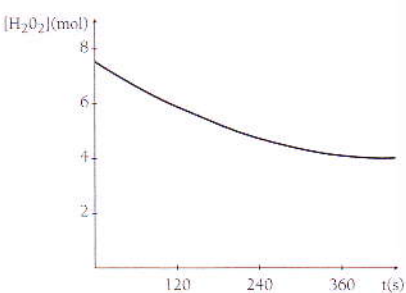


Exercícios de consolidação

1. Os dados da tabela deste exercício foram colhidos com base na reacção:



Tempo (min.)	[X ₂ (g)] (mol/l)	[Y ₂ (g)] (mol/l)	[X ₂ Y (g)] (mol/l)
0	0,4	0,3	0
10	0,2	0,2	0,2
20	0,1	0,15	0,3
30	0,075		

- Complete a tabela.
 - Calcule a velocidade média de consumo de X₂(g) de 0 a 10 minutos.
 - Calcule a velocidade média da reacção de 0 a 10, 10 a 20, 20 a 30 e 0 a 30 minutos.
 - Construa, nos mesmo eixos, o gráfico da concentração de X₂(g), Y₂(g) e X₂Y(g) em função do tempo.
2. O gráfico corresponde à variação da quantidade de água oxigenada [H₂O₂] em função do tempo durante a sua reacção de decomposição.
- 
- Calcule a velocidade média de decomposição da água oxigenada nos intervalos 0 a 120, 120 a 240 e 240 a 360 segundos.
 - Compare os resultados obtidos na alínea anterior e tire conclusões.
3. A velocidade média de consumo de Y₂ (g) na reacção, $\text{X}_2(\text{g}) + 3\text{Y}_2(\text{g}) \longrightarrow 2\text{XY}_3(\text{g})$, num dado instante, é de 0,6 mol/l·min. Calcule:
- A velocidade média de consumo de X₂ (g).
 - A velocidade média da reacção.
4. A reacção $2\text{NO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow 2\text{NO}_2(\text{g})$, ocorre num recipiente de 10 litros e sabe-se que se formaram 3,36 dm³ de NO₂ (g) em 5 segundos (CNTP). Calcule:
- A velocidade média de formação do NO₂(g).
 - A velocidade média de consumo de O₂.
 - A velocidade média da reacção.

5. A reacção da decomposição de N_2O_5 é representada:



A tabela dá-nos os valores obtidos experimentalmente da concentração de N_2O_5 (g) ao longo do tempo a uma temperatura de 45°C .

a) Calcule a velocidade média da reacção em função da variação da concentração de N_2O_5 (g) para todos os intervalos de tempo dados.

b) Diga, justificando, se as velocidades médias calculadas para cada intervalo de tempo dado são correctas.

c) Complete a tabela calculando as concentrações de NO_2 (g) e de O_2 (g).

d) Construa, nos mesmos eixos, os gráficos das concentrações de N_2O_5 (g), de NO_2 (g) e de O_2 (g) em função do tempo.

Tempo (horas)	$[\text{N}_2\text{O}_5(\text{g})]$ (mol/l)
0	2,33
3	2,08
5	1,91
9	1,67
15	1,35
20	1,11
32	0,72

Velocidade instantânea

Já vimos que a velocidade média duma reacção química é a variação da concentração de qualquer dos reagentes ou produtos de uma reacção química num certo intervalo de tempo. Por isso, para calcularmos a velocidade média duma reacção química, necessitamos de medir a variação da concentração num determinado intervalo de tempo. Porém, não é possível medirmos a concentração de uma determinada substância a cada instante (a cada segundo, por exemplo) para podermos calcular a velocidade instantânea.

Definição

A velocidade instantânea ou simplesmente velocidade é igual ao coeficiente angular, o declive ou inclinação da recta tangente ao gráfico da concentração em função do tempo.

Observe a figura 1.2

- Quanto maior é o coeficiente angular ou inclinação da recta tangente, maior é a velocidade nesse instante.

Por isso, para determinar a velocidade da reacção num determinado instante, traça-se uma recta tangente ao gráfico no instante dado (neste caso no instante t_A), e calcula-se o declive da recta através dos valores de dois pontos quaisquer da recta. Assim, a velocidade da reacção no instante desejado pode ser determinada pela

expressão:

$$v = - \frac{[P]_2 - [P]_1}{t_2 - t_1} \quad \text{ou} \quad v = \frac{[P]_2 - [P]_1}{t_2 - t_1}$$

onde:
 $[P]_1$ e $[P]_2$ são as concentrações dos reagentes nos instantes t_1 e t_2 respectivamente. Repare que no caso dos reagentes temos um sinal negativo para tornar a velocidade positiva, pois a concentração dos reagentes diminui com o tempo, o que torna a variação da concentração negativa.

Vejamos então, como calcular a velocidade instantânea de uma reacção química através do coeficiente angular da recta tangente ao gráfico da concentração em função do tempo de um reagente ou de um produto da reacção.

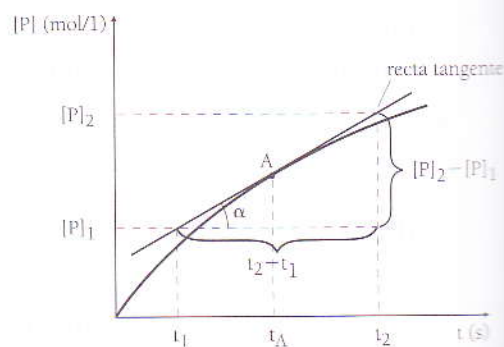
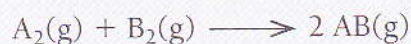


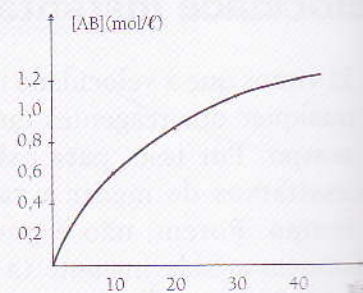
Fig. 1.2 Velocidade instantânea.

Exemplo

O gráfico representa a variação da concentração do produto $AB(g)$ da reacção:

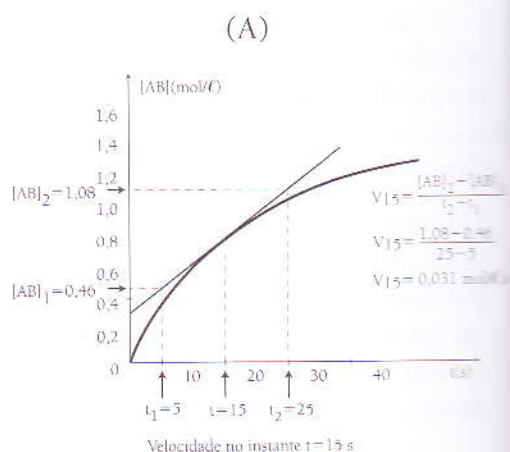


- Calcule a velocidade no instante $t = 15$ s.
- Calcule a velocidade no instante $t = 30$ s.
- Compare as velocidades nos instantes $t = 15$ s e $t = 30$ s, e explique com base na inclinação da recta tangente a razão da diferença dos valores obtidos.

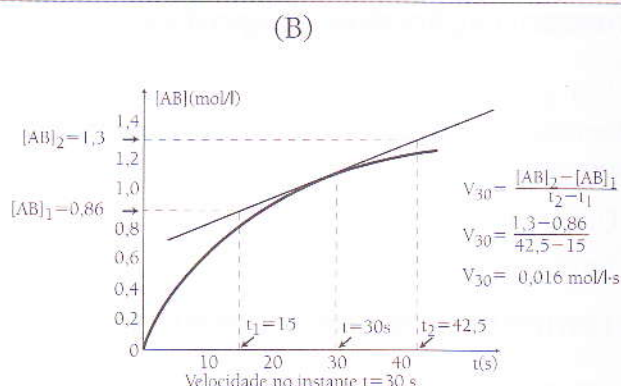


Resolução

- Comecemos por traçar a recta tangente ao gráfico no instante $t = 15$ s, veja a figura (A).



- b) Também começamos por traçar a recta tangente ao gráfico no instante $t = 30$ s, veja a figura (B).



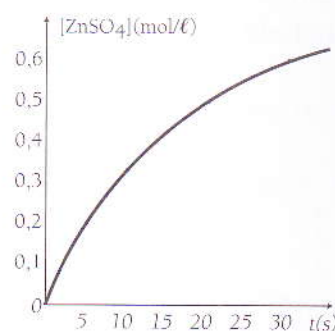
- c) Comparando os resultados das alíneas a) e b) chegamos à conclusão de que a velocidade no instante $t = 15$ s é maior do que no instante $t = 30$ s. Isto deve-se ao facto de a inclinação da recta tangente ao gráfico no instante $t = 15$ s ser maior do que a inclinação da recta tangente no instante $t = 30$ s. Como vimos, quanto maior é a inclinação do gráfico, maior é a velocidade nesse instante.

Exercício de consolidação

1. O gráfico corresponde à reacção entre o ácido sulfúrico e o zinco.

Com base no gráfico dado:

- Calcule a velocidade no instante $t = 6$ minutos.
- Calcule a velocidade no instante $t = 20$ minutos.
- Compare as velocidades nos instantes $t = 6$ minutos e $t = 20$ minutos, e explique com base na inclinação da recta tangente a razão da diferença dos valores obtidos.



Factores que afectam a velocidade de uma reacção química

Superfície de contacto dos reagentes

Do nosso dia-a-dia sabemos que é mais fácil fazer fogo usando os ramos mais finos de uma árvore do que os mais grossos. Da mesma forma a reacção entre o ácido sulfúrico e o zinco em pó é mais rápida do que entre o ácido sulfúrico e o zinco em grãos. Por isso, a velocidade da reacção depende do tamanho das partículas que reagem entre si.

- Quanto menor é o tamanho das partículas que reagem, maior é a superfície de contacto exposta à reacção e consequentemente maior é a velocidade da reacção.

Concentração dos reagentes

Em geral, um aumento da concentração dos reagentes provoca um aumento da velocidade da reacção. Por isso, a velocidade da reacção depende da concentração dos reagentes.

- *Quanto maior é a concentração dos reagentes maior é a velocidade da reacção.*

Porém, nem sempre isto acontece, mas esses casos veremos mais adiante.

A temperatura dos reagentes

Em geral, a comida estraga-se mais depressa no Verão do que no Inverno. Isto acontece porque a reacção de deterioração dos alimentos ocorre mais rapidamente a temperaturas elevadas. Por isso, *a velocidade da reacção depende da temperatura dos reagentes.*

- *Geralmente, quanto maior é a temperatura dos reagentes maior é a velocidade da reacção.*

A figura 1.3, mostra a variação da velocidade das reacções em função da temperatura. Em (a), representa-se o caso mais comum ou geral nas reacções. Em (b), representa-se o caso das reacções explosivas. Como vê, a uma determinada temperatura a velocidade sobe vertiginosamente. Em (c), está representado o caso de reacções catalisadas por enzimas. Neste caso, a velocidade aumenta até uma determinada temperatura atingindo o seu máximo e decrescendo em seguida, com o aumento da temperatura.

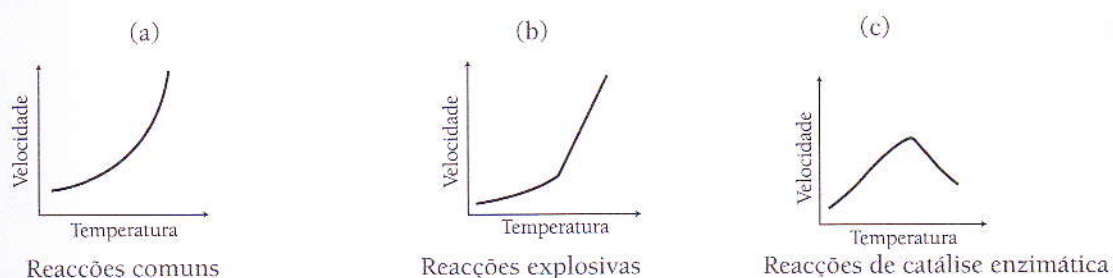


Fig.1.3 Velocidade das reacções em função da temperatura.

Catalisadores

Catalisadores são substâncias que alteram a velocidade das reacções químicas sem se submeterem a qualquer alteração química. Por isso, os catalisadores não são consumidos durante a reacção, eles participam apenas na formação de compostos intermediários durante a conversão dos reagentes em produtos. Assim,

Catalisadores são substâncias que variam ou alteram a velocidade de uma reacção química sem serem consumidos.

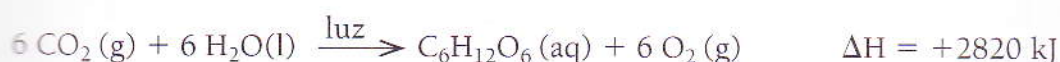
Também se usa o termo catalisador para designar a substância que aumenta a velocidade da reacção química e o termo inibidor para designar a substância que diminui a velocidade da reacção química.

Normalmente, os catalisadores são usados para acelerar as reacções químicas em que participam.

Os catalisadores têm larga aplicação nos processos bioquímicos e na indústria química, tornando possível a ocorrência de reacções em condições em que jamais poderiam decorrer sem a sua presença. Muitos processos industriais, incluindo a produção de amoníaco, ácido sulfúrico, ácido nítrico, eteno e polieteno, requerem o uso de catalisadores. Os organismos vivos, por exemplo, requerem muito mais a presença de catalisadores, porque cada reacção química que ocorre num organismo requer a presença de uma enzima específica (um catalisador específico).

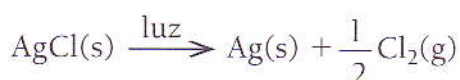
A fotossíntese e a fotografia envolvem reacções químicas sensíveis à presença da luz. As folhas das plantas contêm um pigmento verde chamado clorofila. Este pode absorver radiação electromagnética e usar esta energia na síntese de substâncias químicas ou nutrientes necessários para a vida da planta.

Durante a fotossíntese, as plantas transformam o dióxido de carbono e a água em oxigénio e açúcares como a glicose:



Na ausência de luz solar, não há fornecimento de energia à reacção, por isso a fotossíntese pára.

O cloreto de prata branco torna-se púrpúreo quando é exposto à luz solar. A luz solar providencia a energia necessária para a decomposição do cloreto de prata.



O uso de sais de prata na fotografia depende da fotosensibilidade deste tipo.

- A velocidade de uma reacção fotosensível depende da exposição dos reagentes à radiação luminosa.
- Geralmente, quanto maior é o tempo de exposição à radiação luminosa maior é a velocidade da reacção fotosensível.

A reacção de halogéneos com hidrogénio e com alcanos são outros exemplos de reacções fotoquímicas. Por exemplo, o cloro reage lentamente com o hidrogénio ou o metano quando exposto à radiação solar difusa (fraca). Mas quando exposto a intensa radiação ultravioleta torna-se explosivo. Isto acontece porque a radiação solar provoca a separação da molécula de cloro em iões ou radicais altamente reactivos, figura 1.4.

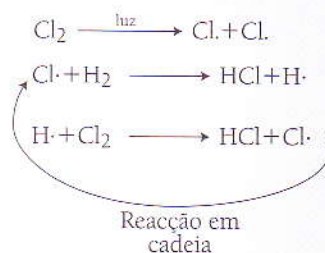


Fig. 1.4 Reacção do cloro com hidrogénio.

Relação entre a concentração dos reagentes e a velocidade da reacção química

Já vimos que a velocidade da reacção depende da concentração dos reagentes e quanto maior é a concentração dos reagentes maior é a velocidade da reacção.

Agora vamos ver quantitativamente como essa influência da concentração, em termos quantitativos, se expressa.

Tomemos, por exemplo, a reacção entre o bromo e o ácido metanóico (ácido fórmico) numa solução aquosa e catalisada por um ácido.



Esta reacção pode ser acompanhada através da análise de cor, medindo a intensidade da cor vermelha acastanhada do bromo em determinados intervalos de tempo, tabela 1.

Tempo (s)	0	30	60	90	120	180	240	360	480	600
[Br ₂] (10 ⁻³ mol/l)	10	9	8,1	7,3	6,6	5,3	4,4	2,8	2,0	1,3

Tabela 1: Variação da concentração do bromo na reacção com o ácido metanóico.

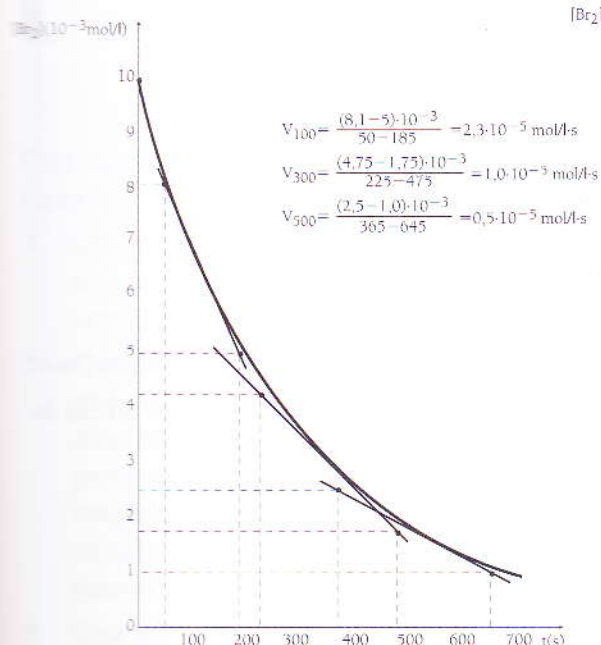
Com os dados da tabela podemos construir o gráfico da concentração do bromo em função do tempo, figura 1.5

Com base no gráfico da figura 1.5 podemos calcular a velocidade nos instantes 100, 200, 300, 400 e 500 segundos, calculando o coeficiente angular ou a inclinação da recta tangente ao gráfico.

Na figura 1.5 (a), foram traçadas as rectas tangentes ao gráfico para os instantes 100, 300 e 500 segundos, e na figura 1.5 (b), foram traçadas as rectas tangentes ao gráfico nos instantes 200 e 400 s.

Nota: Esta separação é apenas para que as rectas tangentes não fiquem muito próximas umas das outras.

(a)



(b)

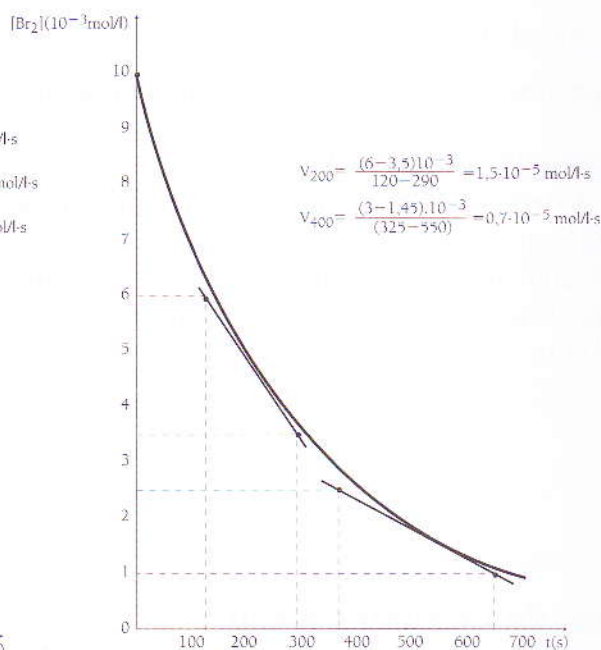


Fig 1.5 Gráfico da concentração do bromo em função do tempo.

Com base nos resultados podemos preencher a tabela 2 da variação da velocidade da reacção em função da concentração do bromo.

A tabela 2, permite-nos construir o gráfico da variação da velocidade da reacção em função da concentração do bromo, figura 1.6.

Como vê, o gráfico da velocidade da reacção entre o bromo e o ácido metanóico é uma linha recta. Pelo que a expressão da velocidade deve ter a forma: $y = ax$. Por isso, substituindo a letra «y» por «v», a letra «a» pela letra «k» e a letra «x» por « $[Br_2]$ », a equação da velocidade terá a forma: $v = k [Br_2]$.

Assim, com base no gráfico da figura 1.6 podemos concluir que:

• A velocidade da reacção é directamente proporcional à concentração do bromo, por isso é que o gráfico é uma linha recta.

Tempo (s)	$[Br_2]$ (10^{-3} mol/l)	Velocidade (10^{-5} mol/l.s)	$\frac{v}{[Br_2]}$ (s^{-1})
100	7,0	2,3	0,0033
200	4,9	1,5	0,0031
300	3,5	1,0	0,0029
400	2,5	0,7	0,0028
500	1,6	0,5	0,0031

Tabela 2: Variação da velocidade da reacção em função da concentração do bromo.

• A equação para o cálculo da velocidade da reacção é dada pela expressão: $v = k [\text{Br}_2]$.

Na tabela 2, podemos observar também que o quociente $\frac{v}{[\text{Br}_2]}$ tem um valor aproximadamente constante e igual a $0,003 \text{ s}^{-1}$.

Este valor corresponde ao valor da constante «k», que é chamada constante da reacção. A unidade de «k» pode ser obtida, substituindo as unidades das grandezas intervenientes. Assim,

$$k = \frac{\text{mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}}{\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}} = \text{s}^{-1}$$

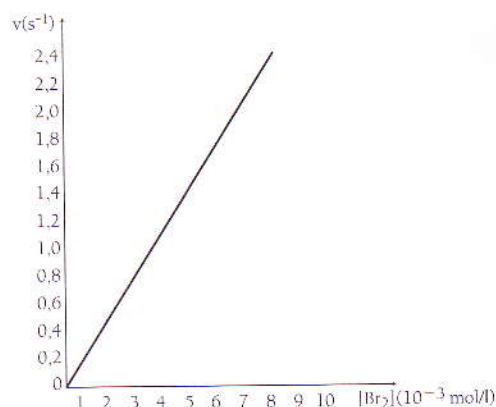


Fig.1.6 Gráfico da velocidade em função da concentração do bromo.

Lei de Guldberg-Waag

Com base no gráfico da figura 1.5, podemos em geral concluir que a equação da velocidade de uma reacção química em função da concentração individual de um reagente «R», é dada na forma:

$$v = k[R]^x$$

onde:

«v» é a velocidade da reacção, [R] é a concentração do reagente e «x» é a ordem da reacção. Esta expressão traduz a Lei de Velocidade ou Lei de Acção de Massas ou ainda Lei de Guldberg-Waage.

Se houver mais do que um reagente, a equação da velocidade da reacção é dada na forma:

$$v = k [R_1]^x \cdot [R_2]^y$$

onde:

«v» é a velocidade da reacção, [R₁] é a concentração do reagente R₁ e [R₂] é a concentração do reagente R₂; «x» é a ordem da reacção em relação ao reagente R₁ e «y» é a ordem da reacção em relação ao reagente R₂.

A ordem total da reacção ou simplesmente ordem da reacção é igual à soma dos expoentes x e y.

Nota: Na equação que traduz a Lei de Acção de Massas só participam as substâncias nos estados gasoso e aquoso, pois as suas concentrações variam. As substâncias no estado sólido e líquido têm uma concentração constante, que não influencia a velocidade, por isso não participam na referida equação.

Definição*Lei de Acção de Massas*

A uma determinada temperatura, a velocidade de uma reacção química é directamente proporcional ao produto das concentrações molares dos reagentes.

$$v = k [R_1]^x [R_2]^y$$

Esta equação traduz a Lei de Acção de Massas ou Lei de Guldberg-Waage, em honra aos cientistas noruegueses C.M. Guldberg (1836 – 1902) e Peter Waage (1833 – 1900).

- Quando $x = 0$, a equação é de ordem zero, ou seja, a velocidade da reacção não depende da concentração do reagente «R₁».
- Quando $x = 1$, a equação é de 1.^a ordem ou ordem um, ou seja, a velocidade da reacção é directamente proporcional à concentração do reagente «R». Isto significa que se a concentração do reagente aumenta duas, três, quatro vezes, a velocidade da reacção também aumenta duas, três e quatro vezes, respectivamente.
- Quando $x = 2$, a equação é de 2.^a ordem ou de ordem dois, ou seja, a velocidade da reacção é directamente proporcional ao quadrado da concentração do reagente «R». Isto significa que se a concentração do reagente aumenta duas, três, quatro vezes, a velocidade da reacção aumenta quatro, nove e dezasseis vezes, respectivamente. A figura 1.7, dá-nos os gráficos correspondentes a uma reacção de ordem zero, 1.^a e 2.^a ordens.

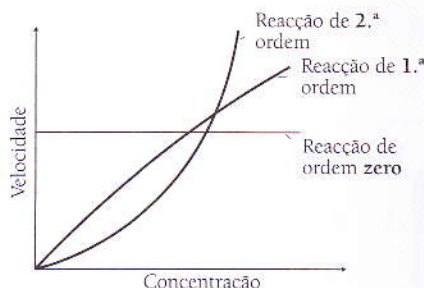


Fig. 1.7 Gráfico de uma reacção de ordem zero, 1.^a e 2.^a ordens.

Os expoentes «x» e «y» da equação da velocidade, são determinados experimentalmente.

- No caso de uma reacção *elementar* (reacção que ocorre apenas num processo elementar), os expoentes x e y, coincidem com os valores dos *coeficientes estequiométricos* dos respectivos reagentes.
- No caso de um reacção não elementar, o processo mais lento determina a lei da velocidade da reacção, pois a reacção só termina quando termina a etapa mais lenta.

Em seguida vamos resolver um exercício para que possa ver como escrever a equação da lei da velocidade de uma reacção.

Exemplo

- Dada a reacção elementar: $2\text{NO(g)} + \text{Cl}_2\text{(g)} \longrightarrow 2\text{NOCl(g)}$
 - Escreva a equação que traduz a lei da velocidade da reacção.
 - Qual é a ordem da reacção em relação à concentração de NO(g)? E em relação a Cl₂(g)?
 - Determine a ordem total da reacção.

- d) Se a concentração de $\text{Cl}_2(\text{g})$ aumentar duas vezes o que acontece com a velocidade da reacção?
- e) Se a concentração de $\text{NO}(\text{g})$ aumentar três vezes o que acontece com a velocidade da reacção?
- f) Se a concentração de $\text{NO}(\text{g})$ aumentar 2 vezes e de $\text{Cl}_2(\text{g})$ aumentar três vezes o que acontece com a velocidade da reacção?
- g) Se a concentração de $\text{NO}(\text{g})$ aumentar 3 vezes e de $\text{Cl}_2(\text{g})$ diminuir três vezes o que acontece com a velocidade da reacção?

Resolução

1. a) Como se trata de uma reacção elementar: $v = k \cdot [\text{NO}]^2 \cdot [\text{Cl}_2]$.
- b) • Como o expoente de $[\text{NO}]$ é dois (2), então a ordem da reacção em relação à concentração de $\text{NO}(\text{g})$ é dois ($x = 2$).
- Como o expoente de $[\text{Cl}_2]$ é um (1), então a ordem da reacção em relação à concentração de $[\text{Cl}_2]$ é um ($y = 1$).
- c) A ordem total da reacção é 3, porque $x + y = 2 + 1 = 3$.
- d) Se a concentração de $\text{Cl}_2(\text{g})$ aumentar duas vezes, a velocidade da reacção também aumenta duas vezes, porque a reacção é de primeira ordem em relação a $\text{Cl}_2(\text{g})$. Isto significa que a velocidade da reacção é directamente proporcional à concentração de $\text{Cl}_2(\text{g})$.

Esta conclusão também pode ser alcançada analiticamente da seguinte forma:

- Antes de se aumentar a concentração de $\text{Cl}_2(\text{g})$, já sabemos que a equação da velocidade é:

$$v_1 = k \cdot [\text{NO}]^2 \cdot [\text{Cl}_2]$$

- Se aumentarmos duas vezes a concentração de $\text{Cl}_2(\text{g})$, então a equação da velocidade é:

$$v_2 = k \cdot [\text{NO}]^2 \cdot 2 \cdot [\text{Cl}_2] \Rightarrow v_2 = 2 \cdot \underbrace{k \cdot [\text{NO}]^2 \cdot [\text{Cl}_2]}_{v_1} \Rightarrow v_2 = 2 \cdot v_1$$

Como vê, a velocidade da reacção aumenta duas vezes quando se aumenta duas vezes a concentração de $\text{Cl}_2(\text{g})$.

- e) Se a concentração de $\text{NO}(\text{g})$ aumentar três vezes, a velocidade da reacção aumenta nove vezes, porque a reacção é de segunda ordem em relação a $\text{NO}(\text{g})$. Isto significa que a velocidade da reacção é directamente proporcional ao quadrado da concentração de $\text{NO}(\text{g})$.

Esta conclusão também pode ser alcançada analiticamente da seguinte forma:

- Antes de se aumentar a concentração de NO(g), já sabemos que a equação da velocidade é:

$$v_1 = k \cdot [\text{NO}]^2 \cdot [\text{Cl}_2]$$

- Se aumentarmos três vezes a concentração de NO(g), então a equação dada velocidade é:

$$v_2 = k \cdot \{[\text{NO}] \cdot 3\}^2 \cdot [\text{Cl}_2] \Rightarrow v_2 = k \cdot [\text{NO}]^2 \cdot 3^2 \cdot [\text{Cl}_2] \Rightarrow v_2 = 9 \cdot \underbrace{k \cdot [\text{NO}]^2 \cdot [\text{Cl}_2]}_{v_1} \\ \Rightarrow v_2 = 9 \cdot v_1$$

Como vê, a velocidade da reacção aumenta nove vezes quando se aumenta três vezes a concentração de NO(g).

f) Neste caso, convém calcularmos analiticamente.

- Já sabemos que no início: $v_1 = k \cdot [\text{NO}]^2 \cdot [\text{Cl}_2]$

Aumentando duas vezes as concentrações de NO(g) e três vezes a de Cl₂(g) teremos:

$$v_2 = k \cdot \{[\text{NO}] \cdot 2\}^2 \cdot 3 \cdot [\text{Cl}_2] \Rightarrow v_2 = k \cdot [\text{NO}]^2 \cdot 2^2 \cdot 3 \cdot [\text{Cl}_2] \Rightarrow v_2 = 4 \cdot 3 \cdot \underbrace{k \cdot [\text{NO}]^2 \cdot [\text{Cl}_2]}_{v_1} \\ \Rightarrow v_2 = 12 \cdot v_1$$

Como vê, a velocidade da reacção aumenta doze vezes quando se aumenta duas vezes a concentração de NO(g) e se aumenta três vezes a concentração de Cl₂(g).

g) Também vamos resolver de forma analítica.

- Já sabemos que no início: $v_1 = k \cdot [\text{NO}]^2 \cdot [\text{Cl}_2]$

Aumentando três vezes a concentração de NO(g) e diminuindo três vezes a de Cl₂(g) teremos:

Nota: Diminuir três vezes é o mesmo que multiplicar por $\frac{1}{3}$.

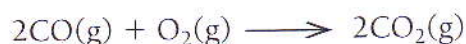
Assim,

$$v_2 = k \cdot \{[\text{NO}] \cdot 3\}^2 \cdot \frac{1}{3} \cdot [\text{Cl}_2] \Rightarrow v_2 = k \cdot [\text{NO}]^2 \cdot 3^2 \cdot \frac{1}{3} \cdot [\text{Cl}_2] \\ \Rightarrow v_2 = 9 \cdot \frac{1}{3} \cdot \underbrace{k \cdot [\text{NO}]^2 \cdot [\text{Cl}_2]}_{v_1} \Rightarrow v_2 = 3 \cdot v_1$$

Como vê, a velocidade da reacção aumenta três vezes quando se aumenta três vezes a concentração de NO(g) e se diminui três vezes a concentração de Cl₂(g).

Exercícios de consolidação

1. A equação química:

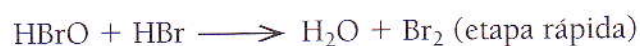


representa uma reacção elementar.

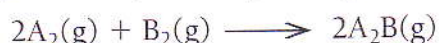
- Escreva a expressão da lei da velocidade.
 - Determine a ordem da reacção.
 - Como variará a velocidade da reacção se duplicarmos a concentração de CO(g) e triplicarmos a concentração de $\text{O}_2\text{(g)}$.
2. Considere a reacção:



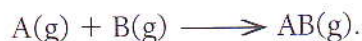
que se processa de acordo com os mecanismos seguintes:



- Escreva a expressão da lei da velocidade.
 - Qual é a ordem da reacção em relação a HBr(g) e $\text{O}_2\text{(g)}$?
 - Qual é a ordem total da reacção?
 - Como varia a velocidade da reacção se duplicarmos a concentração de HBr(g) e diminuirmos duas vezes a concentração de $\text{O}_2\text{(g)}$?
3. Escreva a expressão da lei da velocidade das seguintes reacções:
- $2\text{NO(g)} + \text{Cl}_2\text{(g)} \longrightarrow 2\text{NOCl(g)}$
 - $\text{CaCO}_3\text{(s)} \longrightarrow \text{CaO(s)} + \text{CO}_2\text{(g)}$
4. Considere um processo químico que é representado pela equação:

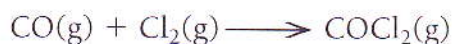


- Como se altera a velocidade da reacção se aumentarmos a concentração de $\text{A}_2\text{(g)}$ em quatro vezes e diminuirmos a concentração de $\text{B}_2\text{(g)}$ também em quatro vezes?
 - Em quantas vezes se deve aumentar ou diminuir a concentração da substância $\text{B}_2\text{(g)}$ para que ao se aumentar a concentração de $\text{A}_2\text{(g)}$ em quatro vezes, a velocidade da reacção não se altere?
5. Calcule o valor da constante da velocidade da reacção:



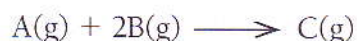
Sabendo que quando as concentrações de A e B são iguais a 0,005 M e 0,01 M, respectivamente, a velocidade da reacção é igual a $5 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

6. Considere a reacção elementar:



Sabendo que a concentração de CO(g) foi aumentada de 0,03 para 0,12 mol/l, e a concentração de $\text{Cl}_2\text{(g)}$ de 0,02 para 0,06 mol/l, em quantas vezes a velocidade da reacção aumentou?

7. A reacção entre as substâncias A e B expressa-se através da equação:



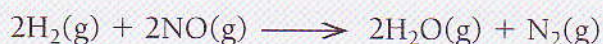
As concentrações iniciais de A e B são 0,03 e 0,05 mol/l, respectivamente. A constante da velocidade da reacção é igual a $0,4 \text{ s}^{-1}$. Calcule:

- A velocidade da reacção no início.
- A velocidade da reacção quando a concentração da substância A já foi reduzida em 0,01 mol/l.

Já sabe que a lei da velocidade de uma reacção química é determinada experimentalmente. Vamos agora determinar a lei usando dados colhidos durante uma experiência que pode ser usada para produzir nitrogénio.

Exemplo

A tabela dada corresponde à reacção entre o hidrogénio e o monóxido de nitrogénio a uma temperatura de 800°C :



N.º da Experiência	Concentração inicial de NO(g) (10^{-3} mol/l)	Concentração inicial de $\text{H}_2\text{(g)}$ (10^{-3} mol/l)	Velocidade inicial de produção de $\text{N}_2\text{(g)}$ ($10^{-3} \text{ mol/l}\cdot\text{s}$)
1	6	1	3
2	6	2	6
3	6	2	6
4	1	6	0,5
5	2	6	2,0
6	3	6	4,5

- Dê a expressão da lei da velocidade da reacção.
- Qual é a ordem da reacção?
- Se diminuirmos quatro vezes a concentração de $\text{H}_2\text{(g)}$ e aumentarmos 8 vezes a concentração de NO(g) , o que acontece com a velocidade da reacção?

Resolução

- a) Para podermos determinar a relação entre a velocidade e a concentração de $\text{H}_2(\text{g})$, devemos observar os dados da tabela para os quais a concentração de $\text{NO}(\text{g})$ permanece constante. Por isso, vamos analisar o que acontece da experiência 1 para a experiência 2 e da experiência 1 para a experiência 3.
- Da experiência 1 para a 2, verifica-se que a concentração de $\text{H}_2(\text{g})$ aumentou duas vezes (de $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$ para $2 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$) e que a velocidade da reacção também aumentou duas vezes (de $3 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l.s}$ para $6 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l.s}$).
- Da experiência 1 para a 3, verifica-se que a concentração de $\text{H}_2(\text{g})$ aumentou duas vezes (de $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$ para $2 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$) e que a velocidade da reacção também aumentou duas vezes (de $3 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l.s}$ para $6 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l.s}$).

Isto significa que a velocidade da reacção é directamente proporcional à concentração do $\text{H}_2(\text{g})$. Por isso, $x = 1$.

Este valor também se pode determinar analiticamente:

A expressão geral é $v = k \cdot [\text{H}_2]^x \cdot [\text{NO}]^y$.

Na experiência 1 temos: $3 \cdot 10^{-3} = k \cdot (1 \cdot 10^{-3})^x \cdot (6 \cdot 10^{-3})^y$

Na experiência 2 temos: $6 \cdot 10^{-3} = k \cdot (2 \cdot 10^{-3})^x \cdot (6 \cdot 10^{-3})^y$

Em seguida podemos dividir as duas últimas equações entre si. Assim,

$$\frac{3 \cdot 10^{-3}}{6 \cdot 10^{-3}} = \frac{k \cdot (1 \cdot 10^{-3})^x \cdot (6 \cdot 10^{-3})^y}{k \cdot (2 \cdot 10^{-3})^x \cdot (6 \cdot 10^{-3})^y} \Rightarrow \frac{1}{2} = \left(\frac{1 \cdot 10^{-3}}{2 \cdot 10^{-3}} \right)^x \Rightarrow \frac{1}{2} = \left(\frac{1}{2} \right)^x \Rightarrow x = 1$$

Como pode ver, $x = 1$, ou seja, a velocidade da reacção é de primeira ordem em relação à concentração de $\text{H}_2(\text{g})$. Por isso, a velocidade da reacção é directamente proporcional à concentração de $\text{H}_2(\text{g})$.

Para podermos determinar a relação entre a velocidade e a concentração de $\text{NO}(\text{g})$, devemos observar os dados da tabela para os quais a concentração de $\text{H}_2(\text{g})$ permanece constante. Por isso, vamos analisar o que acontece da experiência 4 para a experiência 5 e da experiência 4 para a experiência 6.

- Da experiência 4 para a 5, verifica-se que a concentração de $\text{NO}(\text{g})$ aumentou duas vezes (de $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$ para $2 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$) mas que a velocidade da reacção aumentou quatro vezes (de $0,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l.s}$ para $2 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l.s}$).
- Da experiência 4 para a 6, verifica-se que a concentração de $\text{NO}(\text{g})$ aumentou três vezes (de $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$ para $3 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$) e que a velocidade da reacção aumentou nove vezes (de $0,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l.s}$ para $4,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l.s}$).

Isto significa que a velocidade da reacção é directamente proporcional ao quadrado da concentração do NO(g). Por isso, $y = 2$.

O valor de y também se pode determinar analiticamente:

Na experiência 4 temos: $0,5 \cdot 10^{-3} = k \cdot (6 \cdot 10^{-3})^x \cdot (1 \cdot 10^{-3})^y$

Na experiência 6 temos: $2 \cdot 10^{-3} = k \cdot (6 \cdot 10^{-3})^x \cdot (2 \cdot 10^{-3})^y$

Em seguida podemos dividir as duas últimas equações entre si. Assim,

$$\frac{0,5 \cdot 10^{-3}}{2 \cdot 10^{-3}} = \frac{k \cdot (6 \cdot 10^{-3})^x \cdot (1 \cdot 10^{-3})^y}{k \cdot (6 \cdot 10^{-3})^x \cdot (2 \cdot 10^{-3})^y} = \left(\frac{1 \cdot 10^{-3}}{2 \cdot 10^{-3}} \right)^y \Rightarrow \left(\frac{1}{4} \right)^4 = \left(\frac{1}{2} \right)^y \Rightarrow y = 2$$

Como pode ver, $y = 2$, ou seja, a velocidade da reacção é de segunda ordem em relação à concentração de NO(g). Por isso, a velocidade da reacção é directamente proporcional ao quadrado da concentração de NO(g).

Como a expressão geral da lei da velocidade é: $v = k \cdot [\text{H}_2]^x \cdot [\text{NO}]^y$, e já sabemos que $x = 1$ e $y = 2$, então, substituindo na equação geral a expressão da lei da velocidade da reacção dada é:

$$v = k \cdot [\text{H}_2] \cdot [\text{NO}]^2$$

b) A ordem total da reacção é 3, porque $x + y = 1 + 2 = 3$.

c)

• Já sabemos que no início a lei da velocidade da reacção é: $v_1 = k \cdot [\text{H}_2] \cdot [\text{NO}]^2$

Diminuir quatro vezes a concentração de $\text{H}_2(\text{g})$ e aumentar oito vezes a concentração de NO(g), significa multiplicar a concentração inicial de $\text{H}_2(\text{g})$ por $\frac{1}{4}$ e multiplicar a concentração inicial de NO(g) por 8. Assim,

$$v_2 = k \cdot \frac{1}{4} \cdot [\text{H}_2] \cdot \{8 \cdot [\text{NO}]\}^2 \Rightarrow v_2 = k \cdot \frac{1}{4} \cdot [\text{H}_2] \cdot 8^2 [\text{NO}]^2$$

$$\Rightarrow v_2 = \frac{1}{4} \cdot 8^2 \cdot \underbrace{k \cdot [\text{H}_2] \cdot [\text{NO}]^2}_{v_1} \Rightarrow v_2 = 16 v_1$$

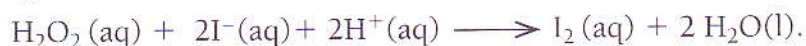
Isto significa que diminuindo quatro vezes a concentração de $\text{H}_2(\text{g})$ e aumentando oito vezes a concentração de NO(g) a velocidade da reacção aumenta 16 vezes.

Exercícios de consolidação

1. Duas substâncias A e B no estado gasoso foram investigadas. O conjunto de dados obtidos são os que se seguem.

Experiência n.º	[A] (mol/l)	[B] (mol/l)	Velocidade (mol/l·s)
1	0,15	0,15	1
	0,30	0,15	4
	0,15	0,30	2
2	0,15	0,15	1
	0,30	0,30	4
	0,60	0,30	16

- a) Calcule a expressão da lei da velocidade para cada experiência.
 b) Determine o valor da constante da velocidade para cada experiência.
2. O peróxido de hidrogénio reage com os iões de iodo em meio ácido de acordo com a equação:



A velocidade da reacção pode ser determinada medindo o tempo necessário para que comece a surgir o iodo na reacção. Nesta base foi construída a tabela que se segue.

Experiência n.º	[H ₂ O ₂] (mol/l)	[I ⁻] (mol/l)	[H ⁺] (mol/l)	Velocidade (mol/l.s)
1	0,010	0,010	0,10	$1,67 \cdot 10^{-6}$
2	0,005	0,010	0,10	$8,33 \cdot 10^{-6}$

- a) Calcule a ordem da reacção em função de H₂O₂(aq).
 b) Sabendo que a reacção é de primeira ordem em relação a I⁻(aq) e H⁺(aq), calcule o valor da constante da velocidade.
 c) Determine as unidades da constante da velocidade.
 d) Calcule a velocidade da reacção quando [H₂O₂] = 0,05 M, [H⁺] = 0,10 M e [I⁻] = 0,02 M.
3. Dois gases, X e Y, reagem entre si de acordo com a equação:



As experiências foram realizadas a uma temperatura de 400 K com o objectivo de determinar a ordem da reacção e os resultados obtidos foram os seguintes:

Experiência n.º	[X] (mol/l)	[Y] (mol/l)	Velocidade (mol/l.s)
1	0,10	0,10	$1 \cdot 10^{-4}$
2	0,10	0,20	$4 \cdot 10^{-4}$
3	0,10	0,30	$9 \cdot 10^{-4}$
4	0,20	0,10	$1 \cdot 10^{-4}$
5	0,30	0,10	$1 \cdot 10^{-4}$

- Qual é a ordem desta reacção em relação a X? E em relação a Y?
- Escreva a expressão da lei da velocidade da reacção.
- Calcule o valor da constante da velocidade.
- Quais são as unidades de k?

Efeito da temperatura na velocidade das reacções químicas

Teoria das colisões

Quando uma solução diluída de ácido clorídrico HCl(aq) é adicionada a uma solução de tiosulfato de sódio, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3\text{(aq)}$, a solução torna-se turva devido à precipitação do enxofre. Gradualmente a solução torna-se mais turva e visível a cor amarela do enxofre. A reacção iónica do processo descrito é:



Para medir a velocidade desta reacção, adicionam-se 10 cm^3 de HCl(aq) a $1,0 \text{ M}$ a 50 cm^3 de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3\text{(aq)}$, mistura-se muito bem a solução e mede-se o tempo necessário para que a solução se torne amarelada após a adição de HCl(aq) . Esta experiência é repetida várias vezes para diferentes temperaturas.

Os resultados típicos desta experiência são apresentados na tabela 3.

Temperatura (K)	300	310	320	330
Tempo (s)	120	60	30	20

Tabela 3: Efeito da temperatura na velocidade da reacção entre $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3\text{(aq)}$ e HCl(aq) .

Com base nos dados da tabela vê-se que a velocidade da reacção aumenta com o aumento da temperatura. Por exemplo, um aumento da temperatura em 10 K (de 300 K para 310 K), a velocidade da reacção duplica.

Para a explicação deste facto devemos recorrer à teoria das colisões a qual estabelece que só ocorre uma reacção química se houver colisões entre as partículas que participam na reacção.

Esta teoria tem como base a teoria cinética dos gases, a qual se baseia nos seguintes postulados:

- *Todos os corpos são constituídos por partículas que estão sempre em movimento. Esse movimento é denominado energia interna do corpo.*
- *A temperatura de um corpo é uma manifestação do movimento das partículas que constituem esse corpo.*

O nível de energia interna de um corpo depende da velocidade com que as suas partículas se movimentam, isto é, se o movimento é rápido, o corpo possui um nível de energia interna alto; se o movimento é lento, o corpo tem um nível de energia interna baixo. Assim,

D e f i n i ç ã o

Temperatura é uma grandeza física que mede o grau de agitação das partículas (átomos e moléculas) que constituem um corpo.

Quanto maior for o estado de agitação das partículas tanto maior será a sua temperatura.

Com base na teoria das colisões pode-se esclarecer o aumento da velocidade de uma reacção química da seguinte forma:

- *O aumento da temperatura provoca um aumento da agitação das partículas que reagem.*
- *Aumentando a agitação das partículas aumenta a possibilidade de ocorrência de choques entre as partículas.*
- *Com o aumento do choque entre as partículas cresce a possibilidade de ocorrência da reacção química, aumentando desta forma a velocidade da reacção química.*

O aumento da agitação das partículas significa um aumento da energia cinética das mesmas. Isto significa que a energia cinética das partículas é directamente proporcional à temperatura «T». Assim,

$$E_c \sim T$$

$$\Rightarrow \frac{1}{2} mv^2 \sim T$$

Mas como a massa das partículas que reagem permanece constante então, o quadrado da velocidade é directamente proporcional à temperatura, $v^2 \sim T$. Assim, aplicando esta equação para os dois primeiros valores da tabela 3, em que $T_1 = 300$ K e $T_2 = 310$ K, teríamos

$$\frac{v_1^2}{v_2^2} = \frac{300}{310} \Rightarrow v_2 = 1,016 v_1$$

Como vê, de acordo com a teoria das colisões, a velocidade teve apenas um aumento de cerca de 1,6% com o aumento da temperatura de 300 K para 310 K. Porém, experimentalmente vimos que a velocidade duplicou (aumento de 100%), pois o tempo para que a solução se torne amarelada passou de 120 segundos para 60 segundos.

Isto significa que a teoria das colisões, por si só, não explica o aumento da velocidade da reacção com o aumento da temperatura.

Durante as reacções químicas, primeiro quebram-se as ligações químicas e só depois se formam novas ligações. Consequentemente, é necessária uma certa energia para quebrar as ligações químicas e dar-se o início a este processo, independentemente de se tratar de uma reacção exotérmica ou endotérmica. Portanto, pode-se concluir que *nem todas as partículas reagem quando colidem entre si*, porque nem todas as partículas possuem energia suficiente para quebrar as ligações químicas. Por isso, para que da colisão entre duas partículas ocorra uma reacção química, elas devem possuir uma energia mínima para quebrar as ligações químicas. Essa energia é chamada *energia de activação*.

Definição

Energia de activação é a energia mínima que as partículas devem possuir para que estas possam reagir durante uma colisão.

A energia de activação permite que as ligações químicas se quebrem para que depois se possam formar novas ligações.

O processo de uma reacção química pode ser esquematizado como mostra a figura 1.8 (a) e (b).

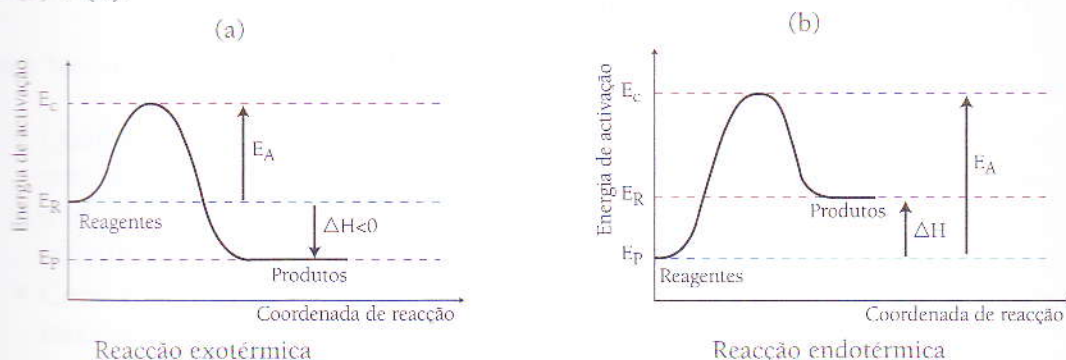


Fig.1.8 Decurso de uma reacção química.

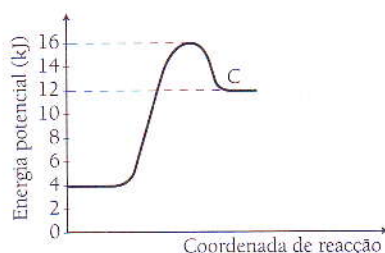
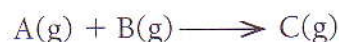
Os diagramas apresentados mostram a relação entre a energia de activação « E_A » e a energia térmica da reacção, ΔH , para uma reacção exotérmica e endotérmica. A energia de activação está relacionada a uma reacção que decorre com velocidade constante. Ela dá-nos uma indicação da rapidez do decurso de uma reacção química. Por isso,

- Se a energia de activação é grande, apenas uma pequena parte das partículas possui energia suficiente para quebrar as ligações químicas, daí que a reacção se torna lenta.
- Se a energia de activação é pequena, a maior parte das partículas possui energia suficiente para quebrar as ligações químicas, daí que a reacção se torna rápida.

Por exemplo, dos diagramas representados na figura 1.8, pode-se verificar que as reacções exotérmicas são mais rápidas porque têm uma energia de activação menor do que as endotérmicas.

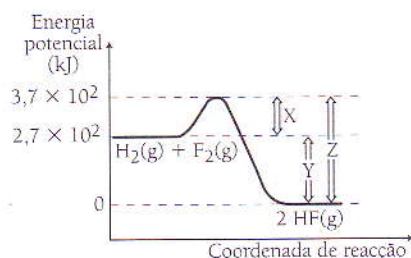
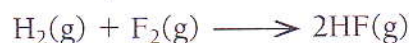
Exercícios de consolidação

1. Observe o gráfico referente a uma situação da reacção química:



Determine para a reacção:

- A energia dos reagentes.
 - A energia dos produtos.
 - A energia do complexo activado.
 - A energia de activação.
 - A variação da energia ΔH , e diga se a reacção é exotérmica ou endotérmica.
2. O gráfico refere-se à reacção química:



- Que representam as letras X, Y e Z no diagrama?
- Que representa a diferença $X - Z$?
- Qual é a energia de activação, por mole de fluoreto de hidrogénio formado?
- Qual a energia libertada na formação de 8 g de fluoreto de hidrogénio?

Efeito dos catalisadores na velocidade das reacções químicas

Já sabemos que durante uma reacção química quebram-se as ligações químicas existentes e formam-se novas ligações quando os reagentes se transformam em produtos. Para que isto aconteça deve-se fornecer energia, em geral na forma calorífica. Por exemplo, a figura 1.9 mostra o processo energético da reacção de produção de amoníaco a partir dos seus componentes. Este gráfico é também designado perfil de energia da reacção.

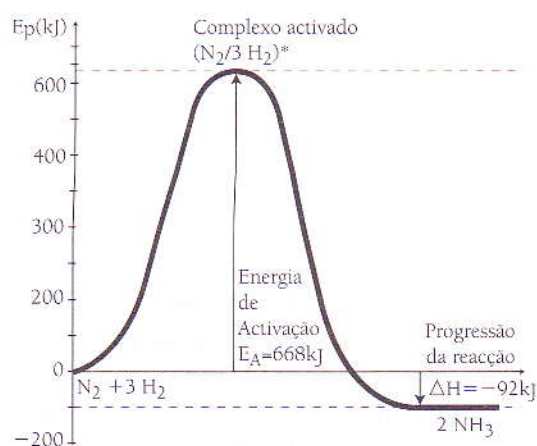


Fig.1.9 Perfil de energia da reacção de produção do amoníaco.

Com base no gráfico podemos descrever o processo da seguinte forma:

- Quando as moléculas de $H_2(g)$ se aproximam das moléculas de $N_2(g)$, elas têm de vencer as forças electrostáticas entre os seus núcleos e entre os electrões, para que possam quebrar as suas ligações. Para que isto aconteça, as moléculas devem possuir uma energia mínima, a energia de activação.
- Com a quebra das ligações, forma-se o complexo activado, que é um estado intermédio e que dura muito pouco tempo.
- O complexo activado está em condições de prosseguir a reacção química formando novas ligações químicas ou voltar ao estado inicial.

Já sabemos que os catalisadores alteram a velocidade das reacções químicas sem que sejam consumidos. Também sabemos que:

- Quanto maior é a energia de activação, menor é a velocidade da reacção e,
- Quanto menor é a energia de activação, maior é a velocidade da reacção.

Os catalisadores conseguem alterar a velocidade de uma reacção química, diminuindo a energia de activação.

Na figura 1.10 (a) está representado o perfil de energia da reacção de formação do amoníaco na presença e na ausência de um catalisador. Como pode ver, na presença do catalisador a reacção é mais rápida, porque a energia de activação é menor.

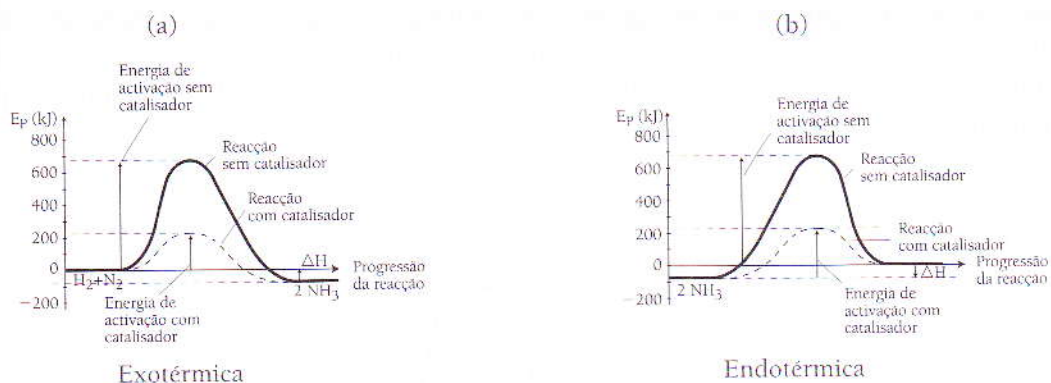


Fig.1.10 Perfil de energia da reacção de produção do amoníaco com e sem catalisador.

Se observarmos a reacção inversa, obtemos o gráfico da figura 1.10 (b), que representa o caso de uma reacção endotérmica, que neste caso seria a reacção de decomposição do amoníaco nos seus componentes.

Distinguem-se ainda a *catálise homogénea* e *heterogénea*. Numa catálise homogénea todos os reagentes estão no mesmo estado físico e numa catálise heterogénea os reagentes e o catalisador estão em estados físicos diferentes.

A catálise heterogénea pode reduzir a poluição atmosférica do fumo libertado pelos carros. Os produtos químicos tóxicos presentes no fumo libertado pelos motores dos automóveis, incluem óxidos de nitrogénio, monóxido de carbono e combustível não queimado.

Para diminuir os efeitos nefastos destes químicos, a indústria automóvel desenvolveu catalisadores sólidos que podem ser usados nos tubos de escape dos automóveis para converterem estes químicos em produtos completamente oxidados e inofensivos.

Exercício de consolidação

Com base no gráfico responda às questões seguintes:

a) Qual é a energia do complexo activado quando está presente um catalisador?

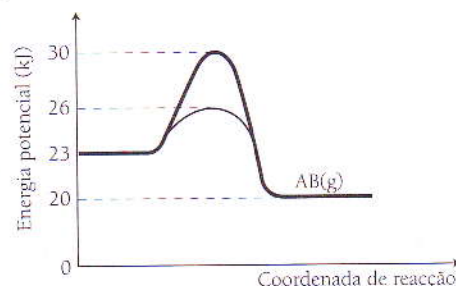
b) Qual é a energia da reacção

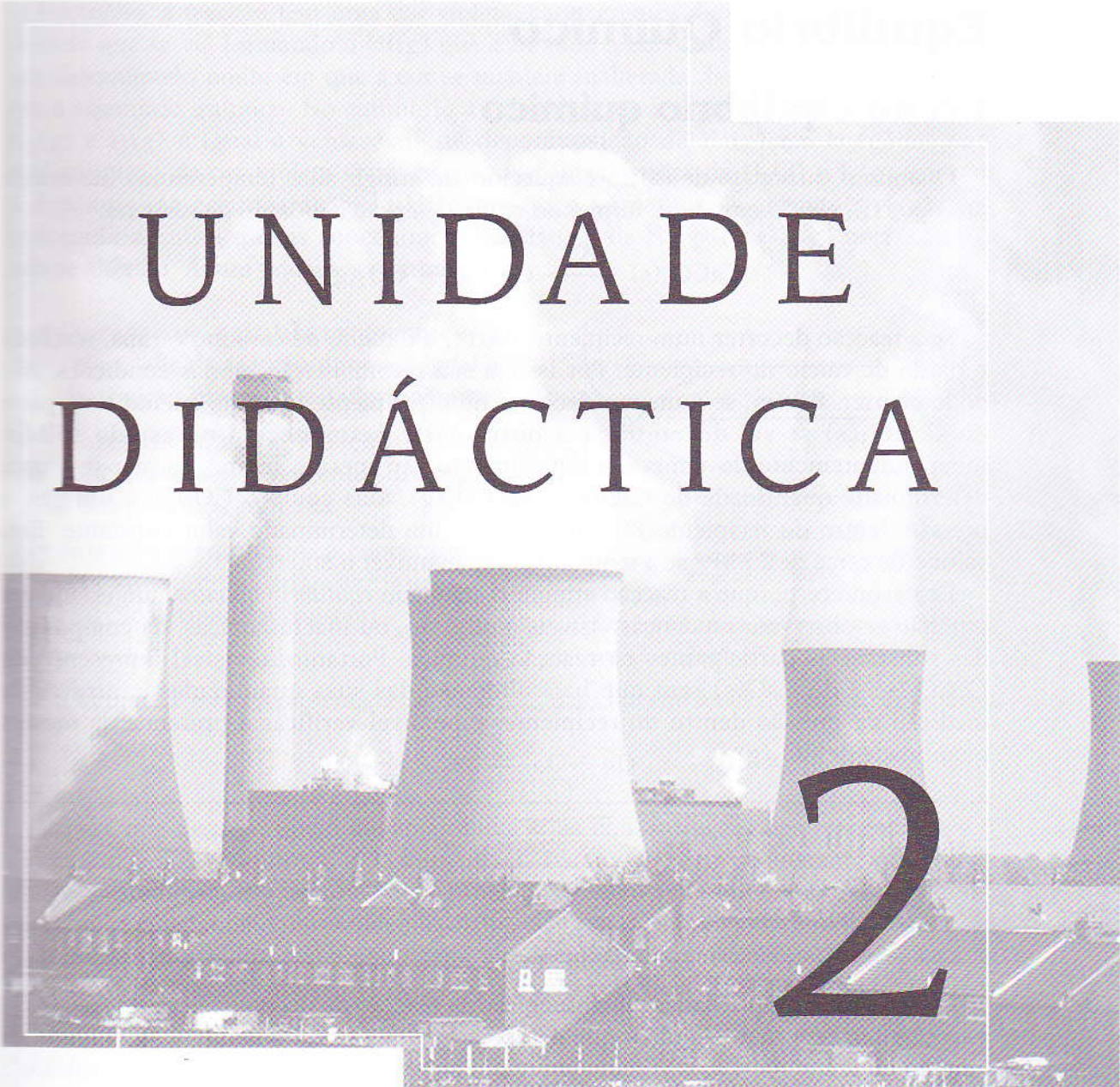
$\text{A(g)} + \text{B(g)} \longrightarrow \text{AB(g)}$ sem catalisador?

c) Qual é a energia de activação da reacção

$\text{A(g)} + \text{B(g)} \longrightarrow \text{AB(g)}$ com catalisador?

d) De quanto varia a energia de activação devido à presença de um catalisador?





UNIDADE DIDÁCTICA

2

Equilíbrio Químico



Equilíbrio Químico

Lei do equilíbrio químico

Quando o carbonato de cálcio é aquecido até atingir altas temperaturas (na ordem dos 800 °C), ele decompõe-se formando óxido de cálcio e dióxido de carbono:



Se a reacção decorrer num recipiente aberto, o dióxido de carbono escapa, restando o óxido de cálcio no recipiente. Por isso, a sua recombinação, nestas condições, não pode ocorrer. Porém, se a mesma decorrer num recipiente fechado, apenas uma parte do $\text{CaCO}_3(\text{s})$ se vai decompor e a outra parte permanecerá no estado sólido independentemente do tempo de aquecimento. Ao mesmo tempo, formar-se-á uma determinada quantidade de $\text{CaO}(\text{s})$ e de $\text{CO}_2(\text{g})$. Mas como o $\text{CO}_2(\text{g})$ é um gás, a pressão dentro do recipiente vai aumentar até um determinado valor constante. Este valor é de cerca de 25 kPa se a temperatura se mantiver a 800 °C.

Isto acontece porque a reacção atingiu o chamado *equilíbrio químico*, um estado em que não se observam mudanças visíveis a olho nu, ou macroscópicas, da composição das substâncias participantes na reacção química. Portanto, é visível a presença de $\text{CaCO}_3(\text{s})$ e do $\text{CaO}(\text{s})$ sem que haja alteração das suas quantidades e, através da medição da pressão dentro do recipiente, é possível verificar a presença da mesma quantidade de $\text{CO}_2(\text{g})$.

Definição

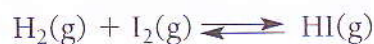
Equilíbrio químico é o estado de uma reacção química em que as propriedades macroscópicas das substâncias que nela participam não se alteram.

O facto de as propriedades macroscópicas da reacção de decomposição do CaCO_3 não se alterarem, não significa que a reacção parou, simplesmente, a velocidade da reacção directa é igual à da reacção inversa. Por isso se diz que o equilíbrio químico é um *estado dinâmico* da reacção química.

Uma reacção que pode decorrer nos dois sentidos (directo e inverso) é chamada reacção reversível e representa-se através de duas setas de sentidos contrários ($\rightleftharpoons$). Por isso, a reacção reversível de decomposição do carbonato de cálcio é representada na forma:



Outro exemplo de uma reacção de equilíbrio é a que ocorre entre o $\text{H}_2(\text{g})$ e $\text{I}_2(\text{g})$ na formação do $\text{HI}(\text{g})$ num recipiente fechado. A reacção do processo pode ser escrita na forma:





No início, a reacção tem uma cor violeta, característica de vapores de iodo. Mas à medida que se vai formando o HI(g) que é incolor, a cor violeta vai-se atenuando até um determinado ponto em que a cor se mantém inalterada. Isto significa que se atingiu o equilíbrio químico. No equilíbrio a velocidade de formação do HI(g) a partir do $\text{H}_2(\text{g})$ e $\text{I}_2(\text{g})$ é igual à velocidade de decomposição de HI(g) em $\text{H}_2(\text{g})$ e $\text{I}_2(\text{g})$. A diminuição da cor violeta significa que as concentrações de $\text{H}_2(\text{g})$ e $\text{I}_2(\text{g})$ estavam a diminuir e a concentração do HI(g) estava a aumentar. A permanência da cor inalterada significa que as concentrações de HI(g) , de $\text{H}_2(\text{g})$ e de $\text{I}_2(\text{g})$ no equilíbrio não se alteram. Assim podemos resumir:

- Durante o equilíbrio químico a velocidade da reacção directa é igual à da reacção inversa – estado dinâmico.
- Antes de se atingir o equilíbrio a concentração dos reagentes diminui e a dos produtos aumenta.
- Atingido o equilíbrio, a concentração das substâncias intervenientes na reacção permanece constante.

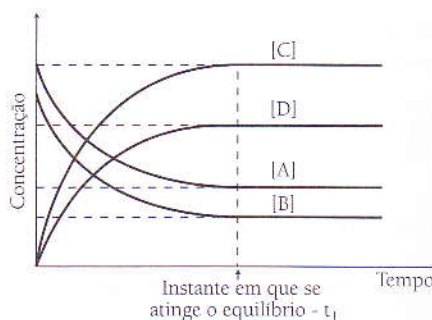


Fig.2.1 Decurso de uma reacção reversível até ao equilíbrio.

Na figura 2.1 estão representadas as variações das concentrações da reacção reversível:



Repare que desde o início até ao instante t_1 as concentrações dos reagentes A e B diminuem e dos produtos C e D aumentam. Porém, a partir do instante em que se atinge o equilíbrio, as concentrações, tanto dos reagentes assim como dos produtos, mantêm-se constantes.

Já sabemos que durante o equilíbrio, a velocidade da reacção directa v_1 é igual à velocidade da reacção inversa v_2 ($v_1 = v_2$). Então podemos escrever as seguintes Leis da Velocidade

- Para a reacção directa: $v_1 = k_1 [A]^a \cdot [B]^b$
- Para reacção inversa: $v_2 = k_2 [C]^c \cdot [D]^d$
- Mas como $v_1 = v_2 \Rightarrow k_1 [A]^a \cdot [B]^b = k_2 [C]^c \cdot [D]^d \Rightarrow \frac{k_1}{k_2} = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b}$

Como k_1 e k_2 são constantes, o seu quociente define uma nova constante K ou K_C , chamada constante de equilíbrio. Assim,

$$K = \frac{k_1}{k_2} \Rightarrow K = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b}$$

onde:

K ou K_C é a constante de equilíbrio (em função das concentrações) e a, b, c e d são os coeficientes estequiométricos das substâncias A, B, C, e D, respectivamente.

Esta equação traduz a *Lei do Equilíbrio Químico*.

Definição

Lei do Equilíbrio Químico

A uma dada temperatura, numa reacção química em equilíbrio, o produto das concentrações dos produtos é directamente proporcional ao produto das concentrações dos reagentes, elevados aos seu respectivos coeficientes estequiométricos.

As concentrações dos produtos aparecem no numerador por simples convenção.

Na expressão da constante de equilíbrio só intervêm as substâncias no estado gasoso e aquoso. As substâncias sólidas e líquidas não participam na expressão da constante de equilíbrio porque as suas concentrações são constantes a uma dada temperatura.

Exemplo

Quando 1 mole de ácido iodídrico é dissociado num recipiente de 1 litro à temperatura de 440 °C, restam, no equilíbrio, 0,78 moles de HI. Calcule as concentrações das restantes substâncias no equilíbrio e o valor da constante de equilíbrio, dado que a reacção do processo é:



Para este tipo de exercícios, convém construir uma tabela com as concentrações iniciais e no equilíbrio e as respectivas variações.

Resolução

$$n_{\text{HI}} = 1 \text{ mol}; V = 1\text{l} \Rightarrow C = \frac{n}{V} \Rightarrow C = \frac{1 \text{ mol}}{1\text{l}} \Rightarrow C = 1 \text{ mol/l}$$

Como já sabe:

- As concentrações iniciais dos produtos da reacção são iguais a zero, porque o $\text{H}_2\text{(g)}$ e $\text{I}_2\text{(g)}$ são produzidos quando se dá início à dissolução ou consumo do HI(g) .
- As variações são calculadas de acordo com as proporções estequiométricas dadas pela equação química. Assim:

Para calcular a variação da concentração de H_2 fazemos a seguinte proporção:

2 mol HI	—————	1 mol H_2	$X = \frac{1 \text{ mol } \text{H}_2 \cdot 0,22 \text{ mol HI}}{2 \text{ mol HI}}$
0,22 mol HI	—————	X mol H_2	$X = 11 \text{ mol } \text{H}_2$



Como o volume do recipiente é de um litro, então a variação da concentração do H_2 é de $0,11 \text{ mol/l}$. Por isso este valor foi colocado na tabela, para a variação da concentração para o H_2 .

Para calcular a variação da concentração de I_2 fazemos a seguinte proporção:

$$\begin{array}{lcl} 2 \text{ mol HI} & \text{—————} & 1 \text{ mol } I_2 \\ 0,22 \text{ mol HI} & \text{—————} & X \text{ mol } I_2 \end{array} \quad \left| \quad \begin{array}{l} X = \frac{1 \text{ mol } I_2 \cdot 0,22 \text{ mol HI}}{2 \text{ mol HI}} \\ X = 0,11 \text{ mol } I_2 \end{array} \right.$$

Como o volume do recipiente é de um litro, então a variação da concentração do I_2 é de $0,11 \text{ mol/l}$. Por isso este valor foi colocado na tabela, para a variação da concentração para o I_2 .

Decurso	[HI] (mol/l)	[H ₂] (mol/l)	[I ₂] (mol/l)
Início	1	0	0
$\Delta []$	(- 0,22)	(+0,11)	(+0,11)
Equilíbrio	0,78	$0 + 0,11 = 0,11$	$0 + 0,11 = 0,11$

Como vê, as concentrações no equilíbrio tanto para o H_2 assim como para o I_2 , são iguais a $0,11 \text{ mol/l}$, ou seja:

$$[H_2] = [I_2] = 0,11 \text{ mol/l}$$

De acordo com a reacção, a expressão para o cálculo da constante de equilíbrio é:

$$K = \frac{[H_2] \cdot [I_2]}{[HI]^2}$$

$$K = \frac{0,11 \cdot 0,11}{0,78^2}$$

$$K = 2,0 \cdot 10^{-2}$$

A unidade de K pode ser determinada da seguinte forma:

$$K = \frac{M \cdot M}{M^2} = 1$$

Portanto, neste caso K não tem unidades, ou seja, é adimensional.

Exercícios de consolidação

1. Considere o equilíbrio químico que decorre a uma temperatura constante:



No início, as concentrações de X e Y eram ambas iguais a 0,4 mol/l. Ao se atingir o equilíbrio a concentração de Z era de 0,3 mol/l.

Calcule:

- As concentrações no equilíbrio de todas as substâncias que participam na reacção.
 - A constante de equilíbrio.
2. Para o sistema em equilíbrio:



a uma temperatura constante e fechada num recipiente de 2 litros, foram colhidos os seguintes dados experimentais:

Fase da reacção	$\text{Cl}_2(g)$ (mol)	$\text{H}_2(g)$ (mol)	$\text{HCl}(g)$ (mol)	$\text{O}_2(g)$ (mol)
No início		6		
Reagiu	4			
No equilíbrio	3	2		

- Acabe de preencher a tabela dada.
 - Calcule a constante de equilíbrio.
3. Num recipiente de 5 dm³ introduziu-se, a uma determinada pressão e temperatura, 0,1 mol de pentacloreto de fósforo (PCl_5).

A reacção do equilíbrio é:



Atingido o equilíbrio a concentração do pentacloreto de fósforo é de 0,0075 mol/l.

Determine:

- A concentração de $\text{PCl}_5(g)$, $\text{PCl}_3(g)$ e $\text{Cl}_2(g)$ no equilíbrio.
- A constante de equilíbrio.



4. Num recipiente fechado cuja capacidade é de 6 dm^3 introduziu-se, a uma determinada temperatura e pressão, 3 mol de $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ tendo sofrido uma decomposição em $\text{H}_2(\text{g})$ e $\text{O}_2(\text{g})$. Atingido o equilíbrio:



Constatou-se que 60% de $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ tinha sido decomposta. Calcule a constante de equilíbrio à temperatura da experiência.

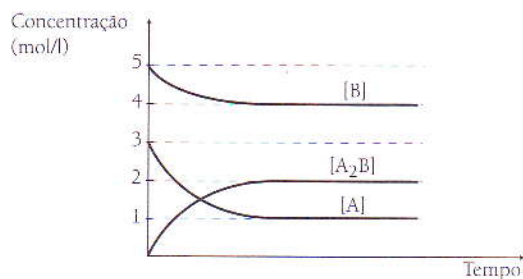
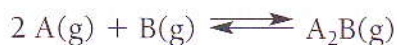
5. Realizaram-se quatro experiências à temperatura de 350°C , referentes ao equilíbrio:



Os resultados das experiências estão registados na tabela que se segue:

Experiência	$[\text{A}_2(\text{g})]$ (mol/l)	$[\text{B}_2(\text{g})]$ (mol/l)	$[\text{AB}(\text{g})]$ (mol/l)
1	4,56	0,74	13,54
2	1,83	3,13	17,67
3	0,48	0,48	3,54
4	1,14	1,14	8,41

- a) Na experiência 2 já se atingiu o equilíbrio? Justifique.
b) Qual é o valor da constante de equilíbrio?
6. O gráfico representa a variação das concentrações dos reagentes e dos produtos em função do tempo para a reacção:



- a) Quais são as concentrações de todas as substâncias que participam na reacção na fase de equilíbrio?
b) Calcule o valor da constante de equilíbrio da reacção.

Factores que afectam o equilíbrio químico – Princípio de Le Chatelier

Já sabemos que a uma dada temperatura, durante o equilíbrio químico a velocidade da reacção directa é igual à da reacção inversa – estado dinâmico, e que atingido o equilíbrio, a concentração das substâncias intervenientes na reacção permanece constante. Porém, este estado de equilíbrio pode ser destruído pela acção de diversos factores externos à reacção, como o aumento ou diminuição da concentração de algumas das substâncias intervenientes, ou da temperatura, ou da pressão e mesmo do volume.

- Se o factor externo favorecer a velocidade da reacção directa, isto é, aumentando a concentração dos produtos ou diminuindo a concentração dos reagentes, diz-se que o equilíbrio *deslocou-se para a direita*.
- Se o factor externo favorecer a velocidade da reacção inversa, isto é, aumentando a concentração dos reagentes e diminuindo a concentração dos produtos, diz-se que o equilíbrio *deslocou-se para a esquerda*.

Como a constante de equilíbrio é determinada pelo quociente entre as concentrações dos produtos pela concentração dos reagentes:

- Quando o equilíbrio se desloca para a direita, o valor da constante de equilíbrio aumenta, porque a concentração dos produtos aumenta e dos reagentes diminui.
- Quando o equilíbrio se desloca para a esquerda, o valor da constante de equilíbrio diminui, porque a concentração dos produtos diminui e dos reagentes aumenta.

Porém, quando se perturba o estado de equilíbrio de uma reacção química, após um determinado tempo, a reacção volta a alcançar o equilíbrio de novo. É importante aqui referir que se trata de um novo estado de equilíbrio, porque as concentrações das substâncias intervenientes no equilíbrio não serão as mesmas que no equilíbrio anterior. No entanto, a constante de equilíbrio continua a ter o mesmo valor.

Este fenómeno foi estudado pelo químico francês, Le Chatelier, tendo chegado a uma conclusão que foi então designada pelo nome de Princípio de Le Chatelier.

Definição

Princípio de Le Chatelier

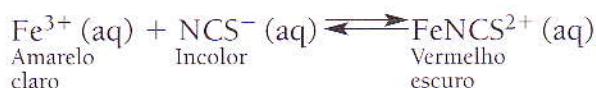
Se um sistema em equilíbrio é submetido a uma perturbação externa, o equilíbrio desloca-se no sentido de contrariar essa perturbação, alcançando um novo estado de equilíbrio.



O efeito da concentração no equilíbrio

De acordo com o Princípio de Le Chatelier, sabe-se que se um sistema em equilíbrio é perturbado ele reage no sentido de repor um novo estado de equilíbrio.

Consideremos então o seguinte equilíbrio que se estabelece quando se adicionam volumes iguais de uma solução de nitrato de ferro (III) e outra de tiocianeto de potássio, ambas com a mesma concentração:



Desta mistura resulta uma solução avermelhada. Isto deve-se ao facto de se terem produzido iões de tiocianeto de ferro. Porém, se adicionarmos um sal de ferro à solução, esta torna-se mais avermelhada do que anteriormente. Isto significa que se produziram mais iões de tiocianeto de ferro (III), ou seja, o equilíbrio deslocou-se para a direita.

O mesmo acontece se adicionarmos à solução um tiocianeto solúvel em água.

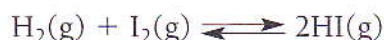
No entanto, se retirarmos iões Fe^{3+} ou $\text{NCS}^{-}(\text{aq})$, a solução torna-se pálida, ou seja, a cor avermelhada dilui-se ficando mais clara.

Assim, o efeito da concentração no equilíbrio químico pode ser resumido da seguinte forma:

- Quando se aumenta a concentração dos reagentes o equilíbrio desloca-se no sentido dos produtos, ou seja, para a direita. O mesmo acontece quando se diminui a concentração dos produtos.
- Quando se aumenta a concentração dos produtos o equilíbrio desloca-se no sentido dos reagentes, ou seja, para a esquerda. O mesmo acontece quando se diminui a concentração dos reagentes.

Esta observação está de acordo com o Princípio de Le Chatelier, pois quando se aumenta a concentração de uma substância, a reacção responde no sentido de diminuir a concentração desse mesmo reagente. Por exemplo, o aumento da concentração dos reagentes desloca o equilíbrio no sentido dos produtos, para que a concentração dos reagentes diminua.

Podemos ainda observar quantitativamente este fenómeno, no caso da reacção:



a) Suponha que no início as concentrações de $\text{H}_2(\text{g})$ e $\text{I}_2(\text{g})$ sejam ambas de 0,045 M, e que no equilíbrio a concentração de $\text{H}_2(\text{g})$ seja de 0,01 M. Deseja-se saber o valor da constante de equilíbrio.

Já sabe que deve começar por preencher uma tabela como a que se segue.

Decurso	$[\text{H}_2]$ (mol/l)	$[\text{I}_2]$ (mol/l)	$[\text{HI}]$ (mol/l)
Início	0,045	0,045	0
$\Delta []$	(-0,035)	(-0,035)	(+ 0,07)
Equilíbrio I	0,01	$0,045 - 0,035 = 0,01$	$0 + 0,07 = 0,07$

Assim, o valor da constante de equilíbrio já pode ser determinada:

$$K = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2][\text{I}_2]} \Rightarrow K = \frac{0,07^2}{0,01^2} \Rightarrow K = 49$$

b) Suponha que a concentração de $\text{H}_2(\text{g})$ é duplicada. Qual é o valor da constante de equilíbrio agora?

Como foi dito anteriormente, apenas as concentrações das substâncias que participam no equilíbrio mudam no novo equilíbrio, mas o valor da constante de equilíbrio mantém-se. Por isso, o valor de K é 49 ($K = 49$).

c) Se as concentrações das substâncias que participam no equilíbrio mudam no novo equilíbrio, então determine as concentrações de $\text{H}_2(\text{g})$, $\text{I}_2(\text{g})$ e $2\text{HI}(\text{g})$ no novo equilíbrio.

Já sabe que deve começar por preencher uma tabela.

Nota:

- A concentração de $\text{H}_2(\text{g})$ deve ser o dobro da concentração do equilíbrio 1.
- Como não conhecemos as concentrações no equilíbrio, não temos o valor da variação. Por isso:
- Consideramos a variação de $\text{H}_2(\text{g})$ igual a « $-x$ », porque a concentração de $\text{H}_2(\text{g})$ vai diminuir.
- Então, a variação de $\text{I}_2(\text{g})$ também é igual a « $-x$ », de acordo com os coeficientes estequiométricos da reacção e porque a concentração de $\text{I}_2(\text{g})$ vai diminuir.
- Também, de acordo com a reacção, a variação de $\text{HI}(\text{g})$ é igual a « $2x$ ».

Decurso	$[\text{H}_2]$ (mol/l)	$[\text{I}_2]$ (mol/l)	$[\text{HI}]$ (mol/l)
Início	0,02	0,01	0,07
$\Delta[]$	$(-x)$	$(-x)$	$(+2x)$
Equilíbrio 2	$0,02 - x$	$0,01 - x$	$0,07 + 2x$

Não se esqueça que $K = 49$. Assim podemos escrever:

$$\begin{aligned}
 K &= \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2] \cdot [\text{I}_2]} \Rightarrow 49 = \frac{(0,07 + 2x)^2}{(0,02 - x) \cdot (0,01 - x)} \\
 &\Rightarrow (0,0049 + 0,28x + 4x^2) = 49 \cdot (0,0002 - 0,02x - 0,01x + x^2) \\
 &\Rightarrow 0,0049 + 0,28x + 4x^2 = 0,0098 - 0,98x - 0,49x + 49x^2 \\
 &\Rightarrow 45x^2 - 1,75x + 0,0049 = 0 \\
 &\Rightarrow x_1 = -0,036 \quad \vee \quad x_2 = 0,003 \\
 &\quad x = 0,003 \text{ M}
 \end{aligned}$$



$$[\text{H}_2] = 0,02 - x = 0,02 - 0,003 = 0,017 \text{ M} \Rightarrow [\text{H}_2] = 0,017 \text{ M}$$

$$[\text{I}_2] = 0,01 - x = 0,01 - 0,003 = 0,007 \text{ M} \Rightarrow [\text{I}_2] = 0,007 \text{ M}$$

$$[\text{HI}] = 0,07 + 2x = 0,07 + 2 \cdot 0,003 = 0,076 \text{ M} \Rightarrow [\text{HI}] = 0,076 \text{ M}$$

d) Esta situação também pode ser representada graficamente.

Repare na figura 2.2, que:

- No instante « t_1 », o sistema atingiu o seu primeiro estado de equilíbrio.
- No instante « t_2 », a concentração de $\text{H}_2(\text{g})$ aumentou bruscamente e depois começou a diminuir, à medida que o equilíbrio se deslocava para a direita.
- Ainda no instante « t_2 » a concentração de $\text{I}_2(\text{g})$ diminui à medida que o equilíbrio se desloca para a direita.
- Porém, nesse mesmo instante « t_2 », a concentração de $\text{HI}(\text{g})$ aumenta, porque o equilíbrio se desloca para a direita.
- Finalmente, no instante « t_3 », as concentrações de $\text{H}_2(\text{g})$, $\text{I}_2(\text{g})$ e $2\text{HI}(\text{g})$ mantêm-se constantes, porque o sistema já atingiu o novo equilíbrio.

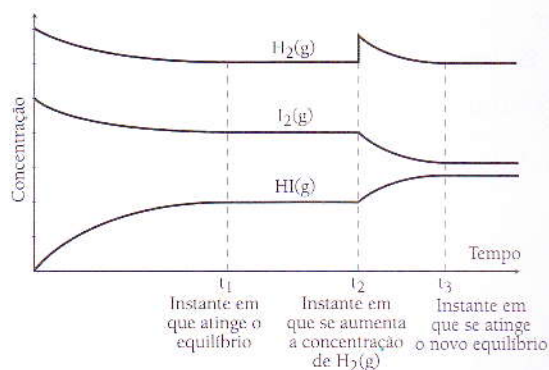


Fig.2.2 Equilíbrios múltiplos.

Consideremos a reacção:



Já sabe que a constante de equilíbrio para esta reacção é: $K = \frac{[\text{NH}_3(\text{g})]^2}{[\text{N}_2(\text{g})][\text{H}_2(\text{g})]^3}$

Da Física sabemos que a equação de estado do gás perfeito ou ideal é dada pela expressão:

$$PV = nRT \Rightarrow n = \frac{PV}{RT}$$

onde:

P é a pressão, V é o volume, n é o número de moles, R é a constante universal dos gases e T é a temperatura.

A concentração é definida pelo número de moles de soluto por unidade de volume da solução. Donde:

$$C = \frac{n}{V} \Rightarrow C = \frac{PV}{RT} \Rightarrow C = \frac{P}{RT}$$

onde:

C é a concentração, n é o número de moles e V é o volume.

Assim, a constante de equilíbrio pode ser determinada pela expressão:

$$K = \frac{\frac{(P_{\text{NH}_3})^2}{(RT)^2}}{\frac{P_{\text{N}_2} \cdot (P_{\text{H}_2})^3}{RT \cdot (RT)^3}} \Rightarrow K = \frac{(P_{\text{NH}_3})^2 \cdot (RT)^4}{(RT)^2 \cdot P_{\text{N}_2} \cdot (P_{\text{H}_2})^3} \Rightarrow K = \frac{(P_{\text{NH}_3})^2 \cdot (RT)^2}{P_{\text{N}_2} \cdot (P_{\text{H}_2})^3} \Rightarrow \frac{K}{(RT)^2} = \frac{(P_{\text{NH}_3})^2}{P_{\text{N}_2} \cdot (P_{\text{H}_2})^3}$$

Como a constante de equilíbrio é definida a temperatura constante ($T = \text{constante}$) e R é uma constante universal, então, o quociente: $\frac{K}{(RT)^2}$, define uma nova constante K_p , ou seja,

$$K_p = \frac{K}{(RT)^2} \Rightarrow \boxed{K_p = \frac{(P_{\text{NH}_3})^2}{P_{\text{N}_2} \cdot (P_{\text{H}_2})^3}}$$

onde:

K_p é a constante de equilíbrio da reacção em função das pressões parciais.

P_{NH_3} é a pressão parcial de $\text{NH}_3(\text{g})$, P_{N_2} é a pressão parcial de $\text{N}_2(\text{g})$ e P_{H_2} é a pressão parcial de $\text{H}_2(\text{g})$

Numa mistura gasosa, a pressão parcial de um gás, é a pressão exercida por esse gás em separado.

Por exemplo, a pressão parcial de $\text{NH}_3(\text{g})$, é a pressão exercida pelo $\text{NH}_3(\text{g})$ sozinho.

Da última equação podemos concluir que:

A uma dada temperatura, o produto das pressões parciais dos produtos duma reacção química é directamente proporcional ao produto das pressões parciais dos reagentes elevadas aos coeficientes estequiométricos respectivos.

Isto corresponde à lei do equilíbrio químico, mas neste caso em função das pressões parciais no lugar das concentrações molares.

A pressão total é igual à soma das pressões parciais de todas as substâncias gasosa que participam na reacção.

$$\boxed{P_t = P_1 + P_2 + P_3}$$

Por isso, para que a pressão total da reacção duplique duas vezes, por exemplo, as pressões parciais também devem duplicar duas vezes, porque se:

$$P_t = P_1 + P_2 + P_3 \Rightarrow 2 \cdot P_t = 2 \cdot (P_1 + P_2 + P_3) \\ \Rightarrow 2 \cdot P_t = 2 \cdot P_1 + 2 \cdot P_2 + 2 \cdot P_3$$

Como já sabemos que: $K_{P1} = \frac{(P_{NH_3})^2}{P_{N_2} \cdot (P_{H_2})^3}$

E que se a pressão total da reacção duplica, as pressões parciais também duplicam, então:

$$K_{P2} = \frac{(2 \cdot P_{NH_3})^2}{2 \cdot P_{N_2} \cdot (2 P_{H_2})^3} \Rightarrow K_{P2} = \frac{2^2 \cdot P_{NH_3}^2}{2 \cdot P_{N_2} \cdot 2^3 \cdot (P_{H_2})^3} \Rightarrow K_{P2} = \frac{1}{4} \cdot \frac{P_{NH_3}^2}{P_{N_2} \cdot (P_{H_2})^3}$$

$$K_{P2} = \frac{K_{P1}}{4}$$

Isto significa que se duplicarmos a pressão total, a constante de equilíbrio em função das pressões parciais diminui quatro vezes.

Então, de acordo com o Princípio de Le Chatelier, o equilíbrio deve-se deslocar por forma a contrariar a diminuição da constante de equilíbrio, isto é, no sentido de aumentar o valor da constante de equilíbrio em função das pressões parciais. Porém, para aumentar a constante de equilíbrio, é necessário aumentar a concentração dos produtos, ou seja, deslocar o equilíbrio para a direita. Assim, podemos concluir que:

O aumento da pressão desloca o equilíbrio para a direita, isto é, favorece a reacção de $N_2(g)$ e $H_2(g)$ para formar $NH_3(g)$.

Esta alteração do equilíbrio é fácil de perceber se observarmos novamente a reacção:



- De acordo com os coeficientes estequiométricos, o número total de moles de moléculas nos reagentes é igual a quatro (4) [1 mole de moléculas de $N_2(g)$ e 3 moles de moléculas de $H_2(g)$] e nos produtos é igual a dois (2) [2 moles de moléculas de $NH_3(g)$].
- Da equação de estado do gás perfeito ou ideal podemos escrever, $P = \frac{nRT}{V}$. Como n , R e T são constantes, significa que a pressão é inversamente proporcional ao volume. Por isso, quando a pressão aumenta o volume diminui e quando a pressão diminui o volume aumenta.
- A concentração é definida pela relação, $C = \frac{n}{V}$. Como o número de moles «n» permanece constante, a concentração é inversamente proporcional ao volume. Assim, quanto maior é o volume, menor é a concentração e quanto menor é o volume maior é a concentração. Já sabemos que:
- Os reagentes possuem maior número de moles de partículas do que os produtos;
- Ao aumentarmos a pressão, o volume diminui e,
- Ao diminuirmos o volume a concentração diminui.

Isto leva-nos à conclusão de que um aumento da pressão provoca um aumento da concentração do lado da reacção com maior número de moles de partículas, neste caso do

lado dos reagentes. Mas, como já sabemos, o aumento da concentração dos reagentes, provoca um deslocamento do equilíbrio para a direita, no sentido de aumento dos produtos.

Duma maneira geral, podemos concluir que:

- O aumento da pressão provoca um deslocamento do equilíbrio para o lado da reacção com menor número de moles de partículas.
- A diminuição da pressão provoca um deslocamento do equilíbrio para o lado da reacção com maior número de moles de partículas.

Como o volume é inversamente proporcional à pressão podemos afirmar que:

- O aumento do volume provoca um deslocamento do equilíbrio para o lado da reacção com maior número de moles de partículas.
- A diminuição do volume provoca um deslocamento do equilíbrio para o lado da reacção com menor número de moles de partículas.

O efeito de catalisadores no equilíbrio

Já vimos que catalisadores são substâncias que alteram a velocidade de uma reacção química sem serem consumidos. Portanto, os catalisadores influenciam apenas a rapidez do decurso das reacções químicas, permitindo que o equilíbrio se estabeleça em menor tempo.

A figura 2.3 mostra o decurso de uma reacção que atinge o equilíbrio com e sem catalisador.

Como vê, na presença de um catalisador, o equilíbrio é atingido no instante t_1 . Mas sem a presença de um catalisador o equilíbrio é atingido no instante t_2 , após t_1 .

Concluindo podemos afirmar que:

- Os catalisadores não afectam o equilíbrio químico. Apenas permitem alcançá-lo mais rapidamente.

O efeito da temperatura no equilíbrio

Já vimos que o equilíbrio é afectado pela variação da concentração, da pressão, mas não é afectado pela presença de catalisadores. Porém, vimos que quando a temperatura se mantém constante, o valor da constante de equilíbrio, quer em função da concentração, quer em função das pressões parciais, não varia com a alteração ou variação da concentração ou da pressão.

A tabela 1 mostra-nos a variação do valor da constante de equilíbrio para uma reacção:

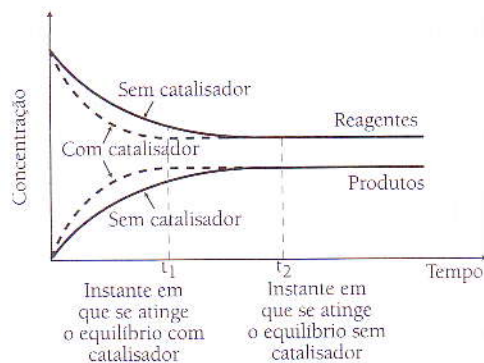


Fig.2.3. Decurso de uma reacção em equilíbrio com e sem catalisador.



Reacção exotérmica		Reacção endotérmica	
$2 \text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{SO}_3(\text{g})$ $\Delta H = -197 \text{ kJ}$		$2 \text{NO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ $\Delta H = + 57 \text{ kJ}$	
Temperatura	$K_c = \frac{[\text{SO}_3]^2}{[\text{SO}_2]^2 \cdot [\text{O}_2]}$	Temperatura	$K_c = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]}$
(K)	Kc	(K)	Kc
600	160,0	200	$3,2 \cdot 10^2$
700	11,7	300	$4,2 \cdot 10^4$
800	2,1	400	$1,7 \cdot 10^{10}$
900	0,5	500	$6,2 \cdot 10^{11}$
1000	0,2	600	$7,0 \cdot 10^{12}$

Tabela 1: Variação da constante de equilíbrio com a temperatura.

Com base na tabela 1 verifica-se que:

- Para uma reacção exotérmica, o valor da constante de equilíbrio aumenta quando a temperatura diminui e diminui quando a temperatura aumenta.
- Para uma reacção endotérmica, o valor da constante de equilíbrio aumenta quando a temperatura aumenta e diminui quando a temperatura também diminui.

Como vê, o aumento da temperatura favorece as reacções endotérmicas e a diminuição da temperatura favorece as reacções exotérmicas. Assim, podemos concluir que:

- Quando a temperatura aumenta, o equilíbrio desloca-se no sentido da reacção endotérmica.
- Quando a temperatura diminui, o equilíbrio desloca-se no sentido da reacção exotérmica.

Exercícios de consolidação

1. A 200 °C, o valor de K_c para a reacção:



Tem o valor numérico $8 \cdot 10^{-3}$.

- Quais são as unidades de K_c ?
- Para onde se desloca o equilíbrio se se aumentar a pressão? Justifique.
- Para onde se desloca o equilíbrio se se diminuir a concentração de $\text{PCl}_5(\text{g})$? Justifique.
- Para onde se desloca o equilíbrio se se aumentar a temperatura? Justifique.
- Para onde se desloca o equilíbrio se se aumentar o volume? Justifique.
- Para onde se desloca o equilíbrio se se adicionar um catalisador à reacção? Justifique.
- Se a concentração de $\text{PCl}_5(\text{g})$ no equilíbrio for igual a 0,05 mol/l, calcule a concentração das outras substâncias no equilíbrio.
- Nas condições da alínea anterior, calcule a concentração inicial de $\text{PCl}_5(\text{g})$.

2. A uma temperatura de 500 °C, 3,0 mol de $A_2(g)$ reagem com 3,0 mol de $B_2(g)$, num recipiente cuja capacidade é de 15 dm³. Atingido o equilíbrio:



Sabendo que a constante de equilíbrio é igual a 45, calcule a concentração de cada uma das substâncias presente no equilíbrio.

3. A 25 °C, o valor da constante K_c para o sistema seguinte é 10^{10} .



a) Mostre que K_c não possui unidades.

b) Qual é o valor de K_c para a reacção:



4. Colocou-se num recipiente fechado cuja capacidade é de 5 dm³, a uma determinada temperatura, 1,0 mol de $NO_2(g)$. Após se ter estabelecido o equilíbrio:



Constatou-se que a constante de equilíbrio do sistema tem os seguintes valores:

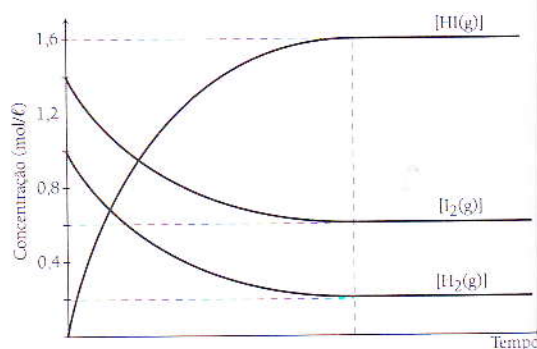
$$K_c = 76 \text{ a } 0^\circ\text{C} ; \quad K_c = 8,8 \text{ a } 25^\circ\text{C}$$

- a) A reacção directa é exotérmica ou endotérmica? Justifique.
 b) Que condições de pressão e temperatura favorecem a formação de $N_2O_4(g)$?
 c) Calcule a concentração de todas as espécies no equilíbrio à temperatura de 0 °C.
 5. A figura mostra o gráfico da concentração em função do tempo do equilíbrio:



Que decorre num recipiente de 1 dm³, a uma determinada temperatura.

- a) Quais são as concentrações iniciais de cada espécie?
 b) Calcule a constante de equilíbrio da reacção.
 c) Adicionando 0,1 mol de $H_2(g)$ e 0,1 mol de $I_2(g)$, quais serão as concentrações de todas as espécies presentes no novo equilíbrio?
 d) Complete o esboço do gráfico a partir do instante em que se acrescentam os reagentes.





Aplicação dos princípios da cinética química

Os princípios da cinética química estudados jogam um papel muito importante no estabelecimento das condições para a ocorrência de certas reacções químicas em processos industriais. A compatibilidade económica e comercial de qualquer processo baseia-se na rapidez, eficiência e economia com que os produtos são obtidos dos reagentes.

Engenheiros químicos, economistas, directores de grandes indústrias químicas são sempre envolvidos na decisão sobre métodos e materiais a serem usados em qualquer processo industrial. Porém, os maiores problemas para os químicos são a conversão de reagentes em produtos:

1. O mais rápido possível.
2. O mais competitivo possível (em termos financeiros em especial).

O primeiro problema é claramente da cinética química. Ele envolve uma maior velocidade da reacção química na formação dos produtos.

O segundo problema está relacionado com o equilíbrio químico. Ele envolve a escolha das condições que favorecem uma óptima proporção dos produtos no equilíbrio.

A resolução destes problemas requer uma escolha cuidadosa das condições da reacção tais como a temperatura, a pressão e o uso de catalisadores. Por isso, o Princípio de Le Chatelier joga um papel importante na escolha das condições que produzam um maior rendimento de um determinado produto da reacção no equilíbrio.

Vejamos como se aplicam os princípios estudados na cinética química em processos industriais tais como na produção do ácido sulfúrico e do amoníaco.

Produção do amoníaco – Processo de Haber

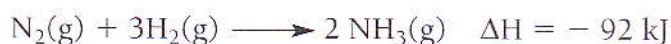
No século XIX, a indústria agrícola começou a necessitar de um rápido incremento das quantidades de fertilizantes nitrogenados. Isto deveu-se ao grande crescimento populacional na Europa e na América do Norte e daí a necessidade de um aumento da produção agrícola.

Por outro lado, a indústria química também necessitava de compostos nitrogenados para a produção de ácido nítrico e explosivos, tais como o TNT e o dinamite.

Consequentemente, a indústria química e a agrícola competiam entre si na procura de produtos nitrogenados.

Em 1909, a companhia química germânica, *Badische Anilin and Soda Fabric* (BASF), usou as suas investigações e recursos financeiros para este problema. Assim, começou por investigar a possibilidade de produzir amoníaco a partir do nitrogénio da atmosfera, pois no ano anterior o químico germânico, Fritz Haber, tinha descoberto que o nitrogénio e o hidrogénio formavam uma mistura em equilíbrio contendo amoníaco, a uma temperatura de 600 °C, uma pressão de 200 atm e na presença de um catalisador.

A reacção deste processo é:



De acordo com a reacção, a quantidade de $\text{NH}_3(\text{g})$ pode ser incrementada:

- Aumentando a pressão, pois iria favorecer os produtos, porque é onde existe menor número de moles de moléculas.
- Diminuindo a temperatura, porque a reacção directa é exotérmica.
- Usando um catalisador.

Porém, a manutenção de altas pressões, aumenta os custos de conservação do equipamento. Por isso, na prática, usa-se uma pressão de 250 atm.

Por outro lado, já sabemos que a baixa temperatura a reacção torna-se lenta. Por isso, na prática a temperatura de produção é de 450 °C.

Um catalisador eficiente permite que a reacção ocorra a uma temperatura mais baixa do que a normalmente exigida. A experiência mostra que o melhor catalisador para esta reacção é o óxido de ferro misturado com pequenas quantidades de uma substância que é chamada «promotora», que pode ser o óxido de potássio (K_2O) ou o óxido de alumínio (Al_2O_3).

Na figura 2.4 está representado o diagrama de produção industrial do amoníaco pelo processo de Haber.

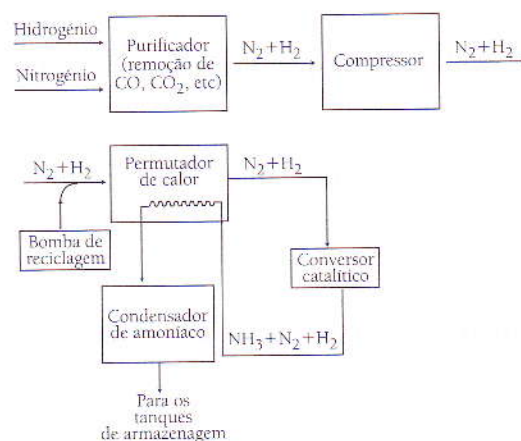
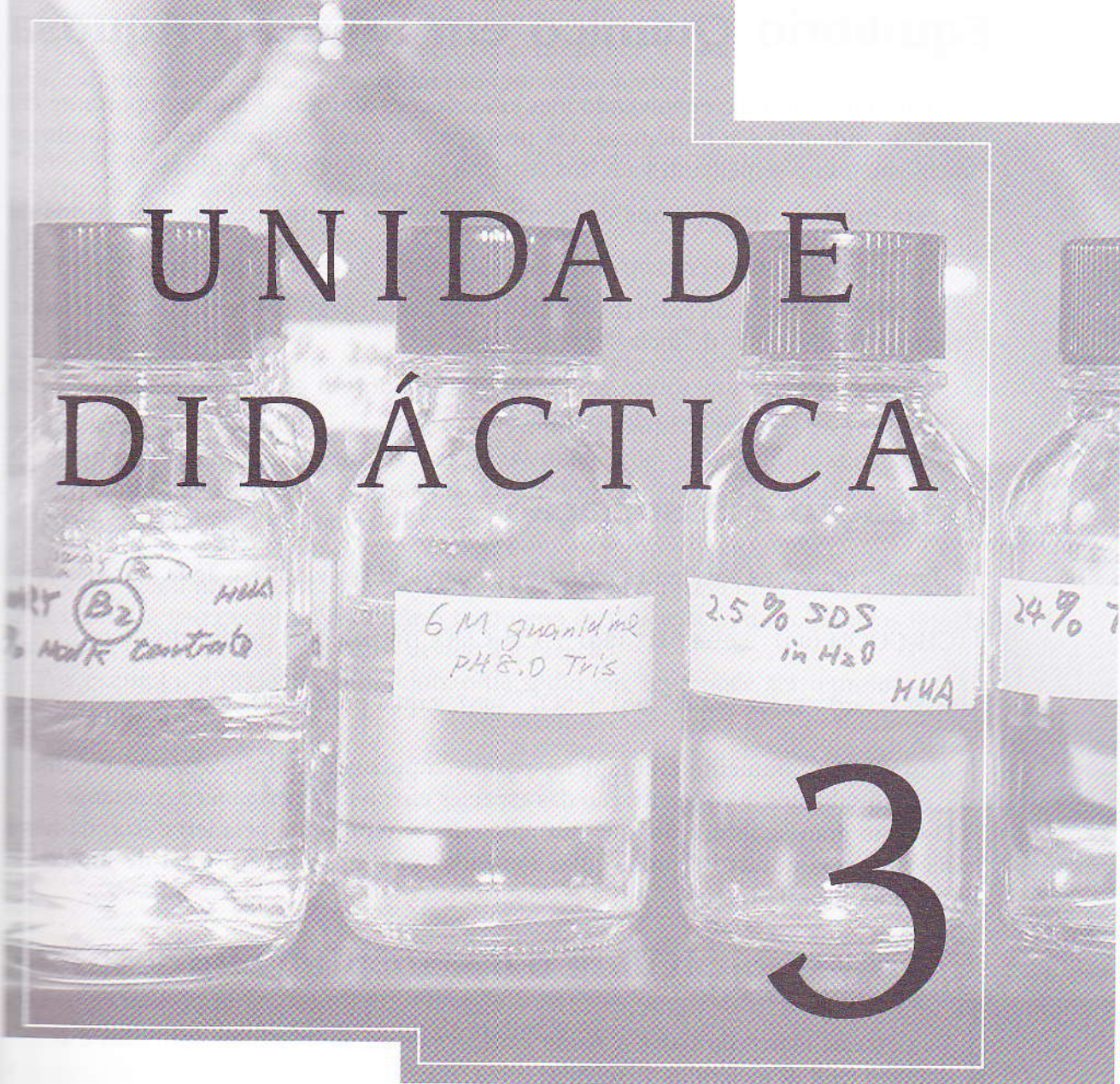


Fig.2.4 Esquema de produção do amoníaco pelo processo de Haber.

- O oxigénio pode ser obtido por destilação fraccionada de ar liquefeito, enquanto que o hidrogénio pode ser obtido a partir da Nafta, que é uma mistura de hidrocarbonetos ou a partir do gás natural.
- A purificação do $\text{N}_2(\text{g})$ e do $\text{H}_2(\text{g})$ é feita para remover o monóxido de carbono (CO), o dióxido de carbono (CO_2), compostos de enxofre e vapor de água para não «envenenarem» o catalisador.
- Os gases quentes produzidos, são usados para aquecer o purificador de $\text{N}_2(\text{g})$ e $\text{H}_2(\text{g})$ no permutador de calor, antes deles entrarem no conversor.



UNIDADE DIDÁTICA

3

Equilíbrio Químico
em Solução Aquosa

Equilíbrio Químico em Solução Aquosa

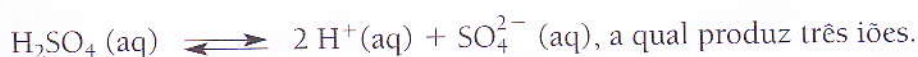
O equilíbrio químico envolvendo íons em soluções aquosas, é muito importante em processos industriais e biológicos. Os princípios e características destes equilíbrios iônicos são muito semelhantes aos dos sistemas em equilíbrio já estudados.

Nesta unidade ir-nos-emos concentrar, fundamentalmente, em dois tipos de equilíbrios iônicos:

- O equilíbrio entre moléculas dissolvidas e não dissociadas e os seus íons dissociados, ou seja, equilíbrio de dissociação;
- O equilíbrio entre um soluto sólido não dissolvido e o seu produto dissolvido na solução, ou seja, equilíbrio de solubilidade.

Ionização e dissociação

Alguns compostos covalentes ionizam-se quando dissolvidos em água. Por exemplo,



A ionização raramente é completa, porque rapidamente alcança-se um equilíbrio que, como sabemos, a concentração das espécies envolvidas permanece constante.

O termo grau de ionização, que normalmente se representa pela letra « α », dá-nos a relação entre o número de moléculas ionizadas « n_i » e o número total de moléculas dissolvidas « n_d ». Por isso,

Definição

Grau de ionização (α) é a razão entre o número de moléculas ionizadas e o número total de moléculas dissolvidas.

A expressão para o seu cálculo é:

$$\alpha = \frac{n_i}{n_d} \quad \text{ou} \quad \alpha = \frac{n_i}{n_d} \cdot 100\%$$

Também se podem usar as concentrações das moléculas ionizadas « C_i » e a concentração das moléculas dissolvidas « C_d ». Assim,

$$\alpha = \frac{C_i}{C_d} \quad \text{ou} \quad \alpha = \frac{C_i}{C_d} \cdot 100\%$$



Como vê, o grau de ionização pode ser expresso em percentagem.

Por isso, um grau de ionização de 0,5, corresponde a uma ionização de 50%, ou seja, metade das moléculas dissolvidas são ionizadas. Assim,

- Quanto maior é o número de moléculas ionizadas duma determinada substância, maior é o grau de ionização dessa substância.

Compostos electrovalentes ou iónicos dissociam-se quando se lhes adiciona água.

Estes compostos no estado sólido são constituídos por iões, e quando dissolvidos em água os iões separam-se. Porém, iões em solução aquosa atraem-se mutuamente, dando a impressão de estarem ligados, o que sugere uma dissociação aparente.

Em soluções muito diluídas, os iões estão muito separados uns dos outros, pelo que se pode ignorar a atracção entre os iões, mas em soluções pouco diluídas não se pode ignorar a atracção entre os iões. Uma medida de atracção entre os iões é dada pelo grau de dissociação ou grau aparente de dissociação.

O efeito geral na solução é que os compostos iónicos parecem estar incompletamente dissociados, e isto permite-nos tratar o fenómeno de dissociação de compostos iónicos da mesma forma que os compostos devido à ionização.

Por exemplo, a dissociação do cloreto de sódio em água pode ser representada da seguinte forma:



Factores que influenciam o grau de ionização

Os factores que influenciam o grau de ionização são:

- A natureza do electrólito.
- O grau de diluição do electrólito.
- A temperatura.

Por isso, o grau de ionização:

- Varia de electrólito para electrólito.
- Aumenta com o grau de diluição, isto é, quanto mais diluído está o electrólito, maior é o grau de ionização.
- Aumenta com a temperatura, ou seja, quanto maior é a temperatura, maior é o grau de ionização do electrólito.

E x e m p l o s

1. A 25 °C, 0,2 mol de ácido nítrico são dissolvidos em água e estabeleceu-se o seguinte equilíbrio:



verificou-se que no equilíbrio se tinham dissociados 0,192 mol de HNO_3 .

- Determine o número de moles de $\text{H}^+(\text{aq})$ e de $\text{NO}_3^-(\text{aq})$ existentes no equilíbrio.
 - Calcule o grau de ionização do HNO_3 .
2. Numa solução de hidróxido de magnésio a $5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ estabelece-se o equilíbrio:



O grau de ionização do hidróxido de magnésio é de $3 \cdot 10^{-3}$.

- Determine a concentração de moléculas de hidróxido de magnésio ionizadas.
- Calcule a concentração dos iões de $\text{Mg}^{2+}(\text{aq})$ e $\text{OH}^-(\text{aq})$ no equilíbrio.

R e s o l u ç ã o

1. a) Para determinar o número de moles de cada ião no equilíbrio temos que olhar para a proporção estequiométrica dada pela reacção.

De acordo com a reacção, 1 mol de HNO_3 produz 1 mol de iões $\text{H}^+(\text{aq})$ e 1 mol de iões $\text{NO}_3^-(\text{aq})$. Assim,

$$1 \text{ mol HNO}_3 \quad \text{---} \quad 1 \text{ mol H}^+(\text{aq}) \quad \left| \Rightarrow x = \frac{0,192 \text{ mol HNO}_3 \cdot 1 \text{ mol H}^+(\text{aq})}{1 \text{ mol HNO}_3} \right.$$

$$0,192 \text{ mol HNO}_3 \quad \text{---} \quad x \text{ mol H}^+(\text{aq}) \quad \left| \Rightarrow x = 0,192 \text{ mol H}^+(\text{aq}) \right.$$

Isto significa que no equilíbrio existem 0,192 mol de $\text{H}^+(\text{aq})$.

Da mesma forma podemos determinar o número de moles de $\text{NO}_3^-(\text{aq})$ existentes no equilíbrio. Assim,

$$1 \text{ mol HNO}_3 \quad \text{---} \quad 1 \text{ mol NO}_3^-(\text{aq}) \quad \left| \Rightarrow x = \frac{0,192 \text{ mol HNO}_3 \cdot 1 \text{ mol NO}_3^-(\text{aq})}{1 \text{ mol HNO}_3} \right.$$

$$0,192 \text{ mol HNO}_3 \quad \text{---} \quad x \text{ mol NO}_3^-(\text{aq}) \quad \left| \Rightarrow x = 0,192 \text{ mol NO}_3^-(\text{aq}) \right.$$

Isto significa que no equilíbrio existem 0,192 mol de $\text{NO}_3^-(\text{aq})$.

- b) Já sabemos que o número total de moles de HNO_3 dissolvidas é de 0,2 mol e de moles ionizadas é de 0,192 mol. Por isso,

$$n_d = 0,2 \text{ mol} \Rightarrow n_i = 0,192 \text{ mol}$$

$$\alpha = \frac{n_i}{n_d} \Rightarrow \alpha = \frac{0,192}{0,2} \Rightarrow \alpha = 0,96 \text{ ou } \alpha = 96\%$$

Isto significa que o grau de ionização do HNO_3 é de 96%, ou seja, quando se mistura o HNO_3 com água, 96% das moléculas dissolvidas ionizam-se.

2. a) De acordo com o exercício são dados:

$$C_d = 5 \cdot 10^{-2} \text{ M}; \alpha = 3 \cdot 10^{-3}; \alpha = \frac{C_i}{C_d} \Rightarrow C_i = \alpha \cdot C \Rightarrow C_i = 3 \cdot 10^{-3} \cdot 5 \cdot 10^{-2}$$

$$\Rightarrow C_i = 1,5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

Isto significa que a concentração das moléculas ionizadas é de $1,5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$.

- b) De acordo com a reacção, cada mole de molécula de $\text{Mg}(\text{OH})_2(\text{aq})$ dissolvida, produz 1 mol de iões de $\text{Mg}^{2+}(\text{aq})$ e 2 mol de iões de $\text{OH}^{-}(\text{aq})$. Assim,

- A concentração de iões de Mg^{2+} é de $1,5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, ou seja,

$$[\text{Mg}^{2+}] = 1,5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

- A concentração de iões de OH^{-} é de $3,0 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, ou seja,

$$[\text{OH}^{-}] = 2 \cdot 1,5 \cdot 10^{-4} \text{ M} = 3,0 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

Exercícios de consolidação

1. A 25°C , 0,1 mol de ácido sulfúrico são dissolvidos em água e estabeleceu-se o seguinte equilíbrio:



verificou-se que no equilíbrio se tinham dissociados 0,051 mol de H_2SO_4 .

- Determine o número de moles de $\text{H}^+(\text{aq})$ e de $\text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$ existentes no equilíbrio.
 - Calcule o grau de ionização do H_2SO_4 .
2. Numa solução de hidróxido de cálcio a $1 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ estabelece-se o equilíbrio:



O grau de ionização do hidróxido de cálcio é de $2 \cdot 10^{-2}$.

- Determine a concentração do hidróxido de cálcio ionizado.
- Calcule a concentração dos iões de $\text{Ca}^{2+}(\text{aq})$ e $\text{OH}^{-}(\text{aq})$ no equilíbrio.

Reacções ácido-base

Ácidos e bases de Arrhenius

Uma das primeiras definições de ácidos e bases foi dada por S. Arrhenius em 1887.

Ele definiu:

- Ácido como uma substância que em solução aquosa produz iões H^+ .



Arrhenius sugeriu que os ácidos fortes se dissociavam completamente em solução aquosa e que os ácidos fracos se dissociavam parcialmente restando uma grande parte do ácido não dissociada. Assim, uma solução de ácido etanóico (ácido acético) podia ser representada pelo seguinte equilíbrio:



- Uma base foi definida como uma substância que, contendo grupos OH^- , em solução aquosa liberta iões OH^-



Com o desenvolvimento do conhecimento sobre a estrutura atómica, os químicos verificaram que o ião H^+ era simplesmente um protão. Por isso, era altamente improvável que um ião tão pequeno pudesse existir de forma independente numa solução aquosa.

Assim, os iões H^+ devido à sua alta densidade de carga, acreditou-se que deveriam estar associados às moléculas polares da água em soluções aquosas como iões H_3O^+ . Os iões H_3O^+ , são chamados *iões hidrónio*.

Consequentemente, a dissociação de ácidos em água pode ser representada na forma:



No entanto, esta definição mostra-se limitada pelos seguintes motivos:

- Ela está limitada ao comportamento dos ácidos e bases em solução aquosa.
- Para além dos iões H^+ e OH^- , ela ignora outras espécies químicas que se combinam com os iões H^+ e OH^- .
- Ela não permite explicar o facto de outras substâncias, que não tendo na sua composição os iões H^+ e OH^- , reagirem com a água aumentando a concentração destes iões.

Uma definição mais ampla de ácido e base foi então proposta por Bronsted e Lowry e ainda o cientista G.N. Lewis.



Teoria de ácido e base segundo Bronsted-Lowry

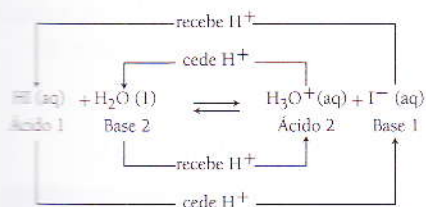
Com o objectivo de ampliar a abrangência da definição de ácido e base, Bronsted e Lowry, independentemente um do outro, propuseram, em 1923, uma definição que também abrange os sistemas não aquosos. Assim:

Definição

Ácido é uma espécie que cede protões «H⁺» (a uma base).

Base é uma espécie que recebe protões «H⁺» (de um ácido).

Assim, a relação entre ácido e base é:



Os pares: HI/I⁻ e H₃O⁺/H₂O, são chamados *pares conjugados ácido-base*.

Como pode ver, um par conjugado ácido-base difere apenas em um protão «H⁺».

Ácido-base de Lewis

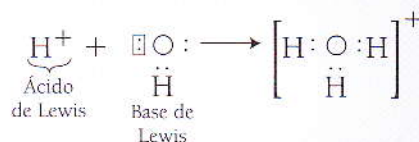
Em 1923, o cientista G.N. Lewis propôs a seguinte definição de ácido e base:

Definição

Ácido é uma substância que recebe um par de electrões.

Base é uma substância que cede um par de electrões.

Tanto o ácido como a base após receber ou ceder o par de electrões, formam uma ligação covalente. Por exemplo, a seguinte reacção envolve um ácido e uma base de Lewis.



Como vê, o par de electrões do oxigénio da molécula da água é que vai estabelecer a ligação covalente dativa com o ião H⁺. Por isso,

- A água comporta-se como base de Lewis, porque o seu oxigénio cede um par de electrões.
- O ião H⁺ comporta-se como ácido de Lewis porque vai receber um par de electrões.

Exercícios de consolidação

- Escreva para cada um dos seguintes equilíbrios os pares conjugados ácido-base.
 - $\text{HCO}_3^-(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + \text{CO}_3^{2-}(\text{aq})$
 - $\text{HCO}_3^-(\text{aq}) + \text{HCl}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$
 - $\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{NH}_3(\text{g}) \rightleftharpoons \text{NH}_4^+(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq})$
- Das seguintes espécies químicas, classifique-as em ácidos e bases de Lewis.
 - Zn^{2+}
 - OH^-
 - BF_3
 - NH_4^+
- Das espécies químicas seguintes: HClO ; H_3O^+ ; Cl^- ; HSO_4^- ; SO_4^{2-} indique:
 - As que se comportam apenas como ácido.
 - As que se comportam apenas como base.
 - As que se comportam como ácido ou como base (espécies anfotéricas).

Força relativa dos ácidos e bases

Quando um ácido HB se dissocia em água, estabelece-se o seguinte equilíbrio:



Os ácidos diferem entre si na extensão com que cedem protões (iões H^+) à água em soluções aquosas. Os ácidos que doam todos os seu protões às moléculas da água são conhecidos como *ácidos fortes*. Por isso, quanto maior é a tendência de um ácido doar os seus protões, mais forte é o ácido. Tratando-se de um ácido forte, o equilíbrio na equação acima está mais para a direita, porque um ácido forte tem grande tendência de ceder os seu protões, por isso o ião B^- tem fraca tendência de captar protões.

A reacção acima também se pode representar da seguinte forma:



Nota: O símbolo: $\rightleftharpoons$, significa que o equilíbrio está mais para a direita, ou seja, no sentido da seta maior.

Como já vimos, um ácido forte tem a tendência de doar os seus protões. Isto significa que um ácido forte se dissocia completamente quando se junta com água, isto é, ionizando-se completamente. Por isso, os ácidos fortes têm um elevado valor do grau de ionização.

Resumindo, podemos afirmar que:

- Um ácido forte é aquele que doa todos os seus protões às moléculas da água.

- Quanto maior é a tendência do ácido doar os seus prótons, mais forte é o ácido.
- Um ácido forte tem um valor elevado do grau de ionização.

Quando uma base B^- se dissocia em água, estabelece-se o seguinte equilíbrio:



As bases também diferem entre si na extensão com que recebem prótons (íons H^+) em soluções aquosas. As bases que recebem ou captam todos os prótons das moléculas da água são conhecidas como *bases fortes*. Por isso, quanto maior é a tendência de uma base de receber os prótons, mais forte é a base. Tratando-se de uma base forte, o equilíbrio na última equação está mais para a direita, porque uma base forte tem grande tendência de receber prótons, por isso a espécie HB tem fraca tendência de ceder prótons.

A reacção acima também se pode representar da seguinte forma:



Como já vimos, uma base forte tem a tendência de receber prótons. Isto significa que uma base forte se dissocia completamente quando se junta com água, isto é, ionizando-se completamente. Por isso, as bases fortes têm um elevado valor do grau de ionização.

Resumindo, podemos afirmar que:

- Uma base forte é aquela que recebe todos os prótons das moléculas da água.
- Quanto maior é a tendência da base de receber prótons, mais forte é a base.
- Uma base forte tem um valor elevado do grau de ionização.

A tabela 1 mostra a força relativa de alguns ácidos e suas bases conjugadas.

ÁCIDO CONJUGADO		ÁCIDO CONJUGADO	
NOME	FÓRMULA QUÍMICA	FÓRMULA QUÍMICA	NOME
Ácido perclórico	$HClO_4$	ClO_4^-	Íon perclorato
Ácido sulfúrico	H_2SO_4	HSO_4^-	Íon hidrogenossulfato
Ácido clorídrico	HCl	Cl^-	Íon cloreto
Ácido nítrico	HNO_3	NO_3^-	Íon nitrato
Íon hidrônio	H_3O^+	H_2O	Água
Íon hidrogenossulfato	HSO_4^-	SO_4^{2-}	Íon sulfato
Ácido acético	$HC_2H_3O_2$	$C_2H_3O_2^-$	Íon acetato
Ácido carbónico	H_2CO_3	HCO_3^-	Íon hidrogenocarbonato
Ácido sulfídrico	H_2S	HS^-	Íon hidrogenossulfureto
Íon amónio	NH_4^+	NH_3	Amoníaco
Ácido cianídrico	HCN	CN^-	Íon cianeto
Água	H_2O	HO^-	Íon hidróxido
Amoníaco	NH_3	NH_2^-	Íon amideto
Metano	CH_4	CH_3^-	Íon metilo

Tabela 1: Força relativa de ácidos e bases.

Como pode ver, por exemplo, o ácido nítrico (HNO_3) é mais forte do que o ácido sulfídrico (H_2S). A base conjugada do ácido nítrico (NO_3^-) é mais fraca do que a base conjugada do ácido sulfídrico (S^{2-}).

Constante de acidez e de basicidade

As constantes de acidez e basicidade são constantes de equilíbrio. Como não dependem da concentração das substâncias envolvidas, elas permitem comparar quantitativamente a força dos ácidos e das bases.

Já sabemos que o equilíbrio dos ácidos e das bases fortes está deslocado para a direita. A constante de equilíbrio é calculada através do quociente entre os produtos e os reagentes. Consequentemente, os ácidos e bases fortes têm elevados valores da constante de acidez e de basicidade. Assim, podemos concluir que:

- Quanto maior é a constante de acidez mais forte é o ácido.

Os ácidos fortes têm $K_a \geq 1$

- Quanto maior é a constante de basicidade mais forte é a base.

As bases fortes têm $K_b \geq 1$

A expressão para o cálculo da constante de acidez « K_a » de um ácido HA cujo equilíbrio pode ser representado na forma,



é dada pela equação:

$$K_a = \frac{[\text{A}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HA}]}$$

Nota: Não se esqueça que na constante de equilíbrio só entram substâncias nos estados gasoso e aquoso.

A expressão para o cálculo da constante de basicidade « K_b » de uma base B^- cujo equilíbrio pode ser representado na forma,



é dada pela equação:

$$K_b = \frac{[\text{HB}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{B}^-]}$$

Na tabela 2, são dadas as constantes de acidez e de basicidade para um grande número de compostos químicos à temperatura de 298 K (25 °C).



ÁCIDO	constante de ácido	pK _a	BASE	constante de base	pK _b	ÁCIDO	constante de ácido mol/l	pK _a	BASE	constante de base	pK _b
HClO ₄	>1	<0	ClO ₄ ⁻	<10 ⁻¹⁴	>14	Fe(H ₂ O) ₆ ³⁺	6,0·10 ⁻³	2,22	FeOH(H ₂ O) ₅ ²⁺	1,7·10 ⁻¹²	11,78
HI	>1	<0	I ⁻	<10 ⁻¹⁴	>14	H ₃ AsO ₄	5,0·10 ⁻³	2,30	H ₂ AsO ₄ ⁻	2,0·10 ⁻¹²	11,70
HBr	>1	<0	Br ⁻	<10 ⁻¹⁴	>14	NH ₃ ⁺ -CH ₂ -COOH	4,0·10 ⁻³	2,40	NH ₃ ⁺ -CH ₂ -COO ⁻	2,5·10 ⁻¹²	11,60
HCl	>1	<0	Cl ⁻	<10 ⁻¹⁴	>14	H ₂ Te	2,3·10 ⁻³	2,64	HTe ⁻	4,4·10 ⁻¹²	11,36
H ₂ SO ₄	>1	<0	HSO ₄ ⁻	<10 ⁻¹⁴	>14	CH ₃ -CHCl-COOH	1,5·10 ⁻³	2,82	CH ₃ -CHCl-COO ⁻	6,6·10 ⁻¹²	11,18
HNO ₃	>1	<0	NO ₃ ⁻	<10 ⁻¹⁴	>14	Cl ₂ CH-COOH	1,3·10 ⁻³	2,89	CH ₂ Cl-COO ⁻	7,8·10 ⁻¹¹	11,11
HCO ₂ H	>1	<0	ClO ₂ ⁻	<10 ⁻¹⁴	>14	CH ₂ Cl-CH ₂ -COOH	1,1·10 ⁻³	2,96	CH ₂ Cl-CH ₂ -COO ⁻	9,1·10 ⁻¹¹	11,04
CCl ₃ -COOH	2,3·10 ⁻¹	0,64	CCl ₃ -COO ⁻	4,4·10 ⁻¹⁴	13,36	HF	7,2·10 ⁻⁴	3,14	F ⁻	1,4·10 ⁻¹¹	10,86
H ₂ C ₂ O ₄	6,5·10 ⁻²	1,19	HC ₂ O ₄ ⁻	1,6·10 ⁻¹³	12,81	HNO ₂	4,7·10 ⁻⁴	3,33	NO ₂ ⁻	2,1·10 ⁻¹¹	10,67
H ₂ C ₂ O ₄ -COOH	5,0·10 ⁻²	1,30	CHCl ₂ -COO ⁻	2,0·10 ⁻¹³	12,70	H ₂ Se	1,7·10 ⁻⁴	3,77	HSe ⁻	5,9·10 ⁻¹³	10,23
SO ₂ + H ₂ O (H ₂ SO ₃)	1,7·10 ⁻²	1,77	HSO ₃ ⁻	5,9·10 ⁻¹³	12,23	HCOOH	1,6·10 ⁻⁴	3,80	HCOO ⁻	6,3·10 ⁻¹¹	10,20
H ₃ PO ₄	1,6·10 ⁻²	1,80	H ₂ PO ₄ ⁻	6,3·10 ⁻¹³	12,20	Cr(H ₂ O) ₆ ³⁺	1,5·10 ⁻⁴	3,82	CrOH(H ₂ O) ₅ ²⁺	6,6·10 ⁻¹¹	10,18
HCO ₂ H	1,1·10 ⁻²	1,96	ClO ₂ ⁻	9,1·10 ⁻¹³	12,04	C ₆ H ₅ -COOH	6,3·10 ⁻⁵	4,20	C ₆ H ₅ -COO ⁻	1,6·10 ⁻¹⁰	9,80
H ₂ PO ₄ ⁻	7,4·10 ⁻³	2,13	H ₂ PO ₄ ⁻	1,4·10 ⁻¹²	11,87	HC ₂ O ₄ ⁻	6,2·10 ⁻⁵	4,21	C ₂ O ₄ ²⁻	1,6·10 ⁻¹⁰	9,79
						C ₆ H ₅ -NH ₃ ⁺	2,0·10 ⁻⁵	4,70	C ₆ H ₅ -NH ₂	5,0·10 ⁻¹⁰	9,30

Tabela 2: Constantes de acidez e basicidade.

Exemplos

- Determine a concentração de H₃O⁺ numa solução de HBr de 2.10⁻² mol/l. Repare na tabela 2 que o HBr é um ácido forte. Isso significa que ele se ioniza completamente.
A reacção para o equilíbrio que se estabelece é:

$$\text{HBr (aq)} + \text{H}_2\text{O (l)} \rightleftharpoons \text{Br}^- \text{ (aq)} + \text{H}_3\text{O}^+ \text{ (aq)}$$
- Considere uma solução de ácido acético (K_a = 1,8·10⁻⁵), cuja concentração molar é de 0,2 mol/l. Determine:
 - A concentração de cada uma das espécies de soluto presentes no equilíbrio.
 - O grau de ionização.

Resolução

- De acordo com a reacção de equilíbrio, a ionização de uma mole de moléculas de HBr, produz 1 mole de iões de Br⁻, por isso a concentração dos iões que se formam é a mesma que a do ácido. Assim, a concentração dos iões hidrónio na solução é de 2·10⁻² mol/l, ou seja,

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$$

- a) Para resolver este exercício devemos começar por escrever a reacção do equilíbrio que se estabelece nesta solução:



Pelo valor da constante de acidez vê-se que se trata de um ácido fraco, por isso a sua ionização não é completa. Consideremos que seja «x» a quantidade de ácido acético que se ioniza por litro. Assim, podemos preencher a tabela que se segue:

Decurso	$[\text{CH}_3\text{COOH (aq)}]$ (mol/l)	$[\text{CH}_3\text{COO}^- \text{ (aq)}]$ (mol/l)	$[\text{H}_3\text{O}^+ \text{ (aq)}]$ (mol/l)
Início	0,2	0	0
Varição	- x	+ x	+ x
Equilíbrio	0,2 - x	x	x

A expressão da constante de acidez para o equilíbrio é:

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \Rightarrow 1,8 \cdot 10^{-5} = \frac{x \cdot x}{0,2 - x}$$

Como a reacção é pouco extensa, significa que o valor de x é muito pequeno, de tal forma que a diferença $0,2 - x$ é praticamente igual ao valor de 0,2. Assim,

$$0,2 - x \cong 0,2$$

Então, podemos escrever,

$$1,8 \cdot 10^{-5} = \frac{x^2}{0,2} \Rightarrow x^2 = 3,6 \cdot 10^{-6} \Rightarrow x = 1,9 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$$

Então, as concentrações no equilíbrio de cada espécie são:

$[\text{CH}_3\text{COOH (aq)}] = 0,2 - 1,9 \cdot 10^{-3} = 0,2 \text{ mol/l}$ (como vê, a extensão da reacção é muito pequena, por isso a concentração do ácido praticamente não varia),

$$[\text{CH}_3\text{COO}^- \text{ (aq)}] = 1,9 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+ \text{ (aq)}] = 1,9 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$$

b) O grau de ionização pode ser calculado pela expressão: $\alpha = \frac{C_i}{C_d}$ onde:

$$C_i = 1,9 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$$

$$C_d = 0,2 \text{ mol/l} \quad \alpha = \frac{1,9 \cdot 10^{-3}}{0,2} \Rightarrow \alpha = 0,0095$$

Isto significa que o grau de ionização do ácido acético é de 0,0095 ou seja 0,95% (cerca de 1%).

Com base neste exercício podemos deduzir uma expressão geral que relaciona a constante de acidez e o grau de ionização.

Consideremos um ácido HB cujo grau de ionização e a constante de acidez é K_a , sendo a concentração inicial, C. A reacção do equilíbrio que se estabelece é:



Assim, podemos preencher a tabela seguinte:

Decurso	[HB (aq)]	[B ⁻ (aq)]	[H ₃ O ⁺ (aq)]
Início	C	0	0
Varição	- α · C	+ α · C	+ α · C
Equilíbrio	C - α · C	α · C	α · C

A constante de acidez é dada pela expressão:

$$K_a = \frac{[B^-] \cdot [H_3O^+]}{[HB]} \Rightarrow K_a = \frac{\alpha \cdot C \cdot \alpha \cdot C}{C - \alpha \cdot C} \Rightarrow K_a = \frac{(\alpha \cdot C)^2}{C(1 - \alpha)}$$

$$\boxed{K_a = \frac{C \alpha^2}{1 - \alpha}} \quad \text{Lei de Diluição de Ostwald}$$

Mas como a reacção é pouco extensa, significa que a diferença «1 - α» é praticamente igual a «1», ou seja,

$$1 - \alpha \approx 1$$

Assim,

$$K_a = \frac{(\alpha \cdot C)^2}{C} \Rightarrow \boxed{K_a = \alpha^2 \cdot C}$$

Podemos aplicar em seguida esta equação para o exercício que acabámos de resolver. São dados:

$$C = 0,2 \text{ mol/l}$$

$$K_a = 1,8 \cdot 10^{-5}$$

Deseja-se saber o valor do grau de ionização α. Assim,

$$K_a = \alpha^2 \cdot C \Rightarrow \alpha = \sqrt{\frac{K_a}{C}} \Rightarrow \alpha = \sqrt{\frac{1,8 \cdot 10^{-5}}{0,2}} \Rightarrow \alpha = \sqrt{9 \cdot 10^{-5}} \Rightarrow \alpha = 0,0095$$

Como vê, o valor do grau de ionização dá o mesmo resultado.

Para calcular a concentração de todas as espécies no equilíbrio usamos a relação,

$$\alpha = \frac{C_i}{C_d} \Rightarrow C_i = \alpha \cdot C_d \Rightarrow C_i = 0,0095 \cdot 0,2 \Rightarrow C_i = 0,0019 = 1,9 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$$

Como vê, o resultado é o mesmo que calculámos anteriormente.

Exercícios de consolidação

Com base na tabela das constantes de acidez e de basicidade, responda às questões que se seguem.

1. Entre os ácidos H_2S e HNO_3 , qual é o mais forte?
2. Considere o seguinte equilíbrio:



Verifica-se que no equilíbrio, $[\text{H}_2\text{S (aq)}] = 0,1 \text{ mol/l}$. O valor de $K_a = 1,0 \cdot 10^{-7}$.

Calcule a concentração de $\text{H}_3\text{O}^+ \text{ (aq)}$ no equilíbrio.

3. Uma solução de um ácido fraco HB a $0,50 \text{ mol/l}$ está 1% ionizada.
 - a) Calcule a constante de acidez do referido ácido.
 - b) Calcule a concentração de todas as espécies no equilíbrio.
4. O grau de ionização de uma solução de $1,0 \text{ mol/l}$ de hidróxido de amônio é de 0,4%.
 - a) Escreva a reacção do equilíbrio.
 - b) Calcule a constante de basicidade do hidróxido de amônio.
 - c) Determine a concentração de todas as espécies no equilíbrio.

Ácidos polipróticos

Já sabemos que ácidos são substâncias que podem ceder protões. Porém, os ácidos podem ceder 1, 2 ou mais protões. Os ácidos que podem ceder apenas um protão são chamados *ácidos monopróticos*. Os que podem ceder mais do que um protão são chamados *ácidos polipróticos*.

Definição

Ácidos monopróticos são aqueles que só podem ceder um protão.

HNO_3 , HCl , etc.

As suas bases conjugadas, NO_3^- , Cl^- são chamadas bases monopróticas porque podem receber apenas um protão.

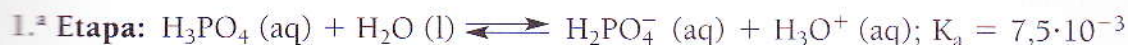
Definição

Ácidos polipróticos são aqueles que podem ceder mais do que um protão.

H_2SO_4 , H_3PO_4 , etc. As suas bases conjugadas são chamadas bases polipróticas porque podem receber mais do que um protão.



O processo de ionização dos ácidos polipróticos, bem como das bases polipróticas, ocorre por etapas ou fases. Por exemplo, o processo de ionização do ácido fosfórico, ocorre em três etapas:



Com base nos valores de K_a , pode-se concluir que, a cada etapa, a reacção é menos extensa, o que significa que o ácido obtido a cada etapa é mais fraco em relação ao seu «progenitor».

Auto-ionização da água

Quando a água é purificada através de repetidas destilações, a sua condutibilidade diminui para um valor baixo e constante. Mesmo a água mais pura tem uma pequena condutibilidade eléctrica. Isto é uma evidência de que a água se dissocia em iões H_3O^+ e OH^- . O processo de equilíbrio pode ser representado da seguinte forma:



Obviamente que a concentração de iões é muito pequena, o que significa que o equilíbrio está deslocado para a esquerda. No entanto, podemos escrever a constante de equilíbrio na forma:

$$K_c = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]^2} \Rightarrow K_c \cdot [\text{H}_2\text{O}]^2 = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-]$$

Mas como a concentração da água no estado líquido assume um valor constante, pois 1 litro de água tem a massa de 1000 g e uma mole de água tem a massa de 18 g, por isso, a concentração molar de 1 litro de água é igual a 55,56 mol/l, porque:

$$n = \frac{m}{M} \Rightarrow n = \frac{1000}{18} \Rightarrow n = 55,56 \text{ mol}$$

$$C = \frac{n}{V} \Rightarrow C = \frac{55,56 \text{ mol}}{1} \Rightarrow C = 55,56 \text{ mol/l}$$

Este valor é constante, porque não varia durante a reacção. Assim, o produto $K_c \cdot [\text{H}_2\text{O}]^2$, define uma nova constante, chamada *constante de auto-protólise ou produto iónico da água* que é representado pelas letras K_w . Assim,

$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-]$$

À temperatura de 25 °C ,

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7} \text{ M}$$

Então,

$$K_W = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 10^{-7} \text{ mol/l} \cdot 10^{-7} \text{ mol/l} = 10^{-14}$$

Isto significa que à temperatura de 25 °C, o valor do produto iónico da água é igual a 10^{-14} , ou seja,

$$K_W = 10^{-14}$$

Como qualquer constante de equilíbrio, K_W varia com a temperatura. A tabela 3 mostra a variação da constante de auto-protólise da água com a temperatura.

Temperatura (°C)	0	10	18	20	25	30	40	50	60	75	100
$K_W (10^{-14})$	0,11	0,29	0,58	0,68	1,0	1,46	2,72	5,30	10,0	19,0	48,0

Tabela 3: Variação de K_W com a temperatura.

De acordo com a tabela pode-se concluir que o produto iónico da água aumenta com o aumento da temperatura. Isto significa que o aumento da temperatura desloca o equilíbrio para a direita. Consequentemente, a reacção directa de auto-ionização da água é endotérmica.

- Se adicionarmos um ácido à água, este ioniza-se, produzindo iões H_3O^+ . Consequentemente a concentração de H_3O^+ terá um valor superior a $1 \cdot 10^{-7} \text{ mol/l}$ (à temperatura de 25 °C).
- O produto iónico da água só varia com a temperatura. Por isso, a adição do ácido não produzirá alteração do valor de K_W .
- Como o valor de K_W é constante, a concentração de OH^- deve ser inferior a $1 \cdot 10^{-7} \text{ mol/l}$ porque $K_W = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-]$.

Assim, podemos concluir que:

- Numa solução aquosa de um ácido a concentração de iões H_3O^+ é maior do que a concentração dos iões OH^- ($[\text{H}_3\text{O}^+] > [\text{OH}^-]$).
- Se adicionarmos uma base à água, esta ioniza-se, produzindo iões OH^- . Consequentemente a concentração de OH^- terá um valor superior a $1 \cdot 10^{-7} \text{ mol/l}$ (à temperatura de 25 °C).
- O produto iónico da água só varia com a temperatura. Por isso, a adição da base não produzirá alteração do valor de K_W .
- Como o valor de K_W é constante, a concentração de H_3O^+ deve ser inferior a $1 \cdot 10^{-7} \text{ mol/l}$, porque $K_W = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-]$.

Assim, podemos concluir que:

- Numa solução aquosa de uma base a concentração de iões OH^- é maior do que a concentração dos iões H_3O^+ ($[\text{OH}^-] > [\text{H}_3\text{O}^+]$).

A escala pH e pOH

Uma concentração da ordem de grandeza de 10^{-7} a 10^{-8} é extremamente pequena. Por isso, com o objectivo de evitar o uso de valores muito pequenos e facilitar os cálculos, em 1909, o cientista dinamarquês Sørensen, propôs que as concentrações fossem expressas através de um operador matemático «p» que significa «logaritmo decimal de».

Deste modo define-se:

$$\boxed{\text{pH} = -\lg [\text{H}_3\text{O}^+]} \text{ e } \boxed{\text{pOH} = -\lg [\text{OH}^-]}$$

onde:

pH significa potência em iões hidrónio e pOH significa potência em iões hidróxido.

O sinal negativo serve para tornar os valores de pH e pOH positivos.

Já sabemos que: $K_W = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-]$

Logaritmando os dois membros, usando o logaritmo de base dez ou decimal, teremos:

$$\lg K_W = \lg ([\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-])$$

Mas como $K_W = 1 \cdot 10^{-14}$ à temperatura de 25°C e $\lg (x \cdot y) = \lg (x) + \lg (y)$ (logaritmo de um produto é igual à soma dos logaritmos), podemos escrever:

$$\lg 10^{-14} = \lg [\text{H}_3\text{O}^+] + \lg [\text{OH}^-]$$

Da Matemática sabemos ainda que $\lg x^n = n \cdot \lg x$ (logaritmo de uma potência é igual à potência multiplicada pelo logaritmo). Assim,

$$-14 \cdot \lg 10 = \lg [\text{H}_3\text{O}^+] + \lg [\text{OH}^-] \quad \text{Mas } \lg 10 = \lg_{10} 10 = 1. \text{ Assim,}$$

$$-14 = \lg [\text{H}_3\text{O}^+] + \lg [\text{OH}^-]$$

Multiplicando ambos os membros por -1 , teremos:

$$14 = -(\lg [\text{H}_3\text{O}^+] + \lg [\text{OH}^-]) \Rightarrow 14 = -\lg [\text{H}_3\text{O}^+] - \lg [\text{OH}^-]$$

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

Esta última equação só é válida à temperatura de 25°C . Por isso, em geral,

$$\boxed{\text{pH} + \text{pOH} = -\lg K_W}$$

Os valores de pH e pOH, estão distribuídos numa escala de valores que variam entre 0 e 14. Na figura 3.1, está representada uma escala de pH e pOH.

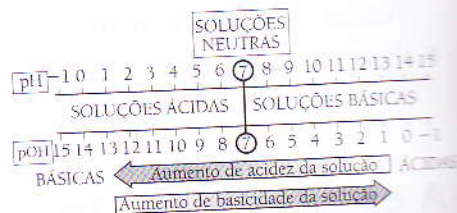


Fig.3.1 Escala de pH e pOH.

- Com base na figura 3.1 podemos concluir que:
- Quanto menor é o valor de pH, maior é o valor do pOH e maior é o carácter ácido.
 - As soluções neutras têm um valor de pH e pOH igual a 7.
 - Quanto maior é o valor de pH, menor é o valor do pOH e maior é o carácter básico.

Por exemplo, o café tem um $\text{pH} = 5$ e $\text{pOH} = 9$, isso significa que o café tem carácter ácido. Mas a saliva tem $\text{pH} = 7$, o que significa que é neutra. Porém, a água de cal tem $\text{pH} = 10$ e $\text{pOH} = 4$, o que significa que tem carácter básico ou alcalino.

Cálculo do pH e pOH

Para ácidos e base fortes

- Já sabe que tratando-se de ácidos ou bases fortes a extensão da ionização é grande. Por isso a concentração dos iões no equilíbrio é igual à concentração do ácido ou da base. Assim,

$$\text{pH} = -\lg [\text{H}_3\text{O}^+] \text{ e } \text{pOH} = -\lg [\text{OH}^-]$$

onde:

$[\text{H}_3\text{O}^+] =$ concentração do ácido e $[\text{OH}^-] =$ concentração da base.

Exemplos

1. Calcule o pH e o pOH de uma solução de ácido nítrico cuja concentração é de 0,01 mol/l.

O ácido nítrico ioniza-se na presença da água estabelecendo o seguinte equilíbrio:



2. Calcule o pH e o pOH de uma solução de hidróxido de sódio cuja concentração é de 0,001 mol/l.

Resolução

1. Como se trata de um ácido forte, a concentração de H_3O^+ é igual à concentração do ácido. Assim:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HNO}_3] = 0,01 \text{ M} \Rightarrow \text{pH} = -\lg [\text{H}_3\text{O}^+] \Rightarrow \text{pH} = -\lg (0,01) \Rightarrow \text{pH} = 2$$

$$\text{Como } \text{pH} + \text{pOH} = 14 \text{ (25 } ^\circ\text{C)} \Rightarrow \text{pOH} = 14 - \text{pH} \Rightarrow \text{pOH} = 14 - 2 \Rightarrow \text{pOH} = 12$$

2. O hidróxido de sódio ioniza-se na presença da água estabelecendo o seguinte equilíbrio:



Como se trata de uma base forte, a concentração de OH^- é igual à concentração da base. Assim,

$$[\text{OH}^-] = [\text{NaOH}] = 0,001\text{M} \Rightarrow \text{pOH} = -\lg [\text{OH}^-] \Rightarrow \text{pOH} = -\lg (0,001) \Rightarrow \text{pOH} = 3$$

$$\text{Como } \text{pH} + \text{pOH} = 14 \Rightarrow \text{pH} = 14 - \text{pOH} \Rightarrow \text{pH} = 14 - 3 \Rightarrow \text{pH} = 11$$

Para ácidos e bases fracos

- Já sabe que tratando-se de ácidos ou bases fracos a extensão da ionização é pequena. Por isso, a concentração dos íons no equilíbrio não é igual à concentração do ácido ou da base.

- Seja HB um ácido fraco. Na presença da água estabelece-se o equilíbrio:



- A constante de acidez é dada pela expressão:

$$K_a = \frac{[\text{B}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HB}]}$$

Mas no equilíbrio as concentrações dos produtos são iguais, ou seja:

$$[\text{B}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HB}]} \Rightarrow K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{[\text{HB}]} \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_a \cdot [\text{HB}]}$$

$$\text{Como } \text{pH} = -\lg [\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$\boxed{\text{pH} = -\lg \sqrt{K_a \cdot [\text{HA}]}}$$

onde:

$[\text{HA}]$ é a concentração do ácido fraco e K_a é a constante de acidez.

De forma semelhante pode-se obter a equação para uma base fraca. Assim,

$$\boxed{\text{pOH} = -\lg \sqrt{K_b \cdot [\text{B}^-]}}$$

onde:

$[\text{B}^-]$ é a concentração da base fraca e K_b é a constante de basicidade.

Vejamos como aplicar estas equações.

Exemplo

Calcule o pH e o POH de uma solução de 0,02 mol/l de hidróxido de amónio (NH_3OH) sabendo que $K_b = 1,8 \cdot 10^{-5}$.

Resolução

Tratando-se de uma base fraca usamos a equação:

$$\text{pOH} = -\lg \sqrt{K_b \cdot [\text{B}^-]}$$

$$\text{pOH} = -\lg \sqrt{1,8 \cdot 10^{-5} \cdot 0,02} = -\lg (6 \cdot 10^{-4}) = 3,22$$

Exercícios de consolidação

1. Uma solução de HCN a 0,04 mol/l apresenta, a uma determinada temperatura, $K_a = 5,0 \cdot 10^{-10}$. Calcule:
 - a) O pH e o pOH da solução.
 - b) O grau de ionização.
2. Calcule o pH de uma solução de KOH de 0,001 M.
3. Calcule o pH de uma solução 0,2 M de uma monobase fraca, que à temperatura da experiência se encontra 0,4% dissociada.
4. Calcule para uma solução de 0,001 mol/l de uma base MOH ($K_b = 10^{-6}$).
 - a) O pH e o pOH.
 - b) O grau de ionização.

Hidrólise de sais

Hidrólise é a palavra grega que significa, «ruptura pela água».

Na presença da água alguns sais reagem produzindo soluções ácidas ou mesmo alcalinas.

Já vimos que a água pura é neutra e que a concentração de iões hidrónio e hidróxido são iguais, $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-]$. Por isso, para que um sal torne a água ácida ou alcalina, deverá alterar a proporção entre os iões H_3O^+ e OH^- . Assim, durante a hidrólise ocorre uma ruptura das ligações H – O da molécula da água.

Vamos em seguida analisar os diferentes tipos de sais. Porém, para esta análise precisamos de recordar algumas conclusões que tirámos anteriormente e outras que já se estudou em classes anteriores. Por isso, é importante recordar que:

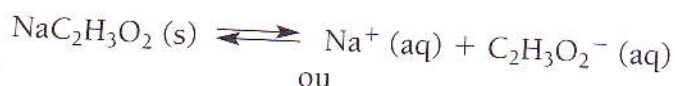
- Os ácidos e as bases fortes têm uma grande extensão. Por isso, na presença da água ionizam-se completamente, ficando, deste modo, o equilíbrio deslocado para a direita.

direita. Isto significa que, dificilmente, os iões resultantes de um ácido ou de uma base fortes podem produzir a reacção inversa, isto é, voltarem a produzir o ácido ou a base da qual provêm.

- Os ácidos e as bases fracos têm uma pequena extensão. Por isso, na presença da água ionizam-se muito pouco, ficando, deste modo, o equilíbrio deslocado para a esquerda. Isto significa que facilmente os iões resultantes de um ácido ou de uma base fraca podem produzir a reacção inversa, isto é, voltarem a produzir o ácido ou a base da qual provêm.
- Já sabe que os sais são resultantes da reacção entre um ácido e uma base. Por isso, os sais que provêm de um ácido ou de uma base forte são designados sais de ácido ou de base forte. Obviamente, os sais que provêm de um ácido ou de uma base fracos são designados sais de ácido ou de base fraco.

Sais de ácido fraco e base forte

O acetato de sódio (CH_3COONa) é um exemplo de um sal proveniente de um ácido fraco, o ácido acético (CH_3COOH), e de uma base forte, o hidróxido de sódio (NaOH). Na presença da água, este sal dissocia-se de acordo com a reacção:



- O ião Na^+ provém de uma base forte. Por isso, este ião dificilmente pode reagir com a água formando a base forte de que provém. Por outras palavras, o ião Na^+ é um ácido fraco.
- O ião CH_3COO^- provém de um ácido fraco. Por isso, este ião facilmente pode reagir com a água formando o ácido fraco de que provém. Por outras palavras, o ião CH_3COO^- é uma base forte.

Assim, a reacção do ião CH_3COO^- com a água pode ser escrita da seguinte forma:



A presença de iões OH^- no produto CH_3COOH significa que a solução aquosa do acetato de sódio tem carácter básico. Assim podemos concluir que:

- A solução aquosa de um sal proveniente de um ácido fraco e uma base forte tem carácter alcalino ou básico.

Portanto, o carácter do sal que provém do «mais» forte, neste caso a base, é que predomina dando, nesse caso, o carácter básico à solução.

Constante de hidrólise

Com base no equilíbrio estabelecido na hidrólise do ião acetato,



podemos escrever a expressão da constante de equilíbrio. Assim,

$$K_c = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}_2\text{O}]} \Rightarrow K_c \cdot [\text{H}_2\text{O}] = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}$$

O produto $K_c \cdot [\text{H}_2\text{O}]$, define uma nova constante, a constante de hidrólise « K_h ». Assim,

$$K_h = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}$$

A ionização do ácido acético estabelece o seguinte equilíbrio:



Assim, a constante de acidez pode ser escrita na forma:

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \Rightarrow \frac{1}{K_a} = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}$$

Se multiplicar a equação da constante de hidrólise por $[\text{H}_3\text{O}^+]$, teremos:

$$K_h = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} \cdot \left[\frac{\text{H}_3\text{O}^+}{\text{H}_3\text{O}^+} \right]$$

Agrupando as concentrações de forma diferente, podemos escrever:

$$K_h = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-]$$

Comparando a primeira parte da equação com a constante de acidez, vê-se que corresponde ao inverso da constante de acidez « $\frac{1}{K_a}$ » e a última parte da equação corresponde ao produto iônico da água « K_W », pois

$$K_W = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-]. \text{ Assim, } \boxed{K_h = \frac{K_W}{K_a}}$$

Portanto, a constante de hidrólise do sal de ácido fraco e base forte é dada pelo quociente entre o produto iônico da água e a constante de ácido que é a parte fraca do sal.



Sais de ácido forte e base fraca

O cloreto de amónio (NH_4Cl) é um exemplo de um sal proveniente de um ácido forte, o ácido clorídrico (HCl) e de uma base fraca, o amoníaco (NH_3).

Na presença da água, este sal dissocia-se de acordo com a reacção:



- O ião Cl^- provém de um ácido forte. Por isso, este ião dificilmente pode reagir com a água formando o ácido forte de que provém. Por outras palavras, o ião Cl^- é uma base fraca.
- O ião NH_4^+ provém de uma base fraca. Por isso, este ião facilmente pode reagir com a água formando a base fraca de que provém. Por outras palavras, o ião NH_4^+ é um ácido forte.

Como já referimos, o componente fraco do sal é que reage com a água (sofre a **hidrólise**). Assim, a reacção do ião NH_4^+ com a água, pode ser escrita da seguinte forma:



A presença de iões H_3O^+ significa que a solução aquosa de cloreto de amónio tem carácter ácido. Assim, podemos concluir que:

- *A solução aquosa de um sal proveniente de um ácido forte e uma base fraca tem carácter ácido.*
- O carácter do «mais forte», neste caso o ácido, torna-se carácter da solução.

Constante de hidrólise

À semelhança do que fizemos no caso anterior, com base no equilíbrio estabelecido na hidrólise do ião amónio,



podemos escrever a expressão da constante de equilíbrio. Assim,

$$K_c = \frac{[\text{NH}_3] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{H}_2\text{O}]} \Rightarrow K_c \cdot [\text{H}_2\text{O}] = \frac{[\text{NH}_3] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+]}$$

Tal como no caso anterior, o produto $K_c \cdot [\text{H}_2\text{O}]$, define uma nova constante, a **constante de hidrólise** « K_h ». Assim,

$$K_h = \frac{[\text{NH}_3] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+]}$$

A ionização do amoníaco estabelece o seguinte equilíbrio:



Assim, a constante de basicidade pode ser escrita na forma:

$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} \Rightarrow \frac{1}{K_b} = \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{OH}^-]}$$

Se multiplicar a equação da constante de hidrólise por $[\text{OH}^-]$, teremos:

$$K_h = \frac{[\text{NH}_3] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+]} \left[\frac{\text{OH}^-}{\text{OH}^-} \right]$$

Agrupando as concentrações de forma diferente, podemos escrever:

$$K_h = \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{OH}^-]} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-] \Rightarrow K_h = \frac{K_w}{K_b}$$

A constante de hidrólise de um ácido forte e base fraca é dada pelo quociente do produto iónico da água e da constante básica (que é a parte fraca).

Sais de ácido forte e base forte

O cloreto de sódio (NaCl) é um exemplo de um sal proveniente de um ácido forte, o ácido clorídrico (HCl) e de uma base forte, o hidróxido de sódio (NaOH).

Na presença da água, este sal dissocia-se de acordo com a reacção:



- O ião Na^+ provém de uma base forte. Por isso, este ião dificilmente pode reagir com a água formando a base forte de que provém. Por outras palavras, o ião Na^+ é um ácido fraco.
- O ião Cl^- também provém de um ácido forte. Por isso, este ião também dificilmente pode reagir com a água formando o ácido forte de que provém. Por outras palavras, o ião Cl^- é uma base fraca.

Como consequência deste facto, nenhum dos iões sofre hidrólise. Lembre-se que no sal a partícula que reage com a água (que sofre a hidrólise) é a que provém «do lado fraco» e, como nenhuma das partículas provém de um componente fraco, a solução continua neutra, ou seja, $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-]$. Assim, podemos concluir que:

- A solução aquosa de um sal proveniente de um ácido forte e de uma base forte tem carácter neutro.



Exercícios de consolidação

- À temperatura de 25 °C, uma solução aquosa de 0,2 mol/l de cianeto de sódio encontra-se 0,85% hidrolisada. Calcule:
 - A constante de hidrólise.
 - A constante de ionização do ácido cianídrico.
 - O pH da solução.
- Calcule para uma solução de 0,10 mol/l de cloreto de amónio, à temperatura de 25 °C:
 - A constante de hidrólise. ($K_b = 1,8 \cdot 10^{-5}$).
 - O pH da solução.
- Calcule a constante de hidrólise do cianeto de potássio, sabendo que K_a do ácido cianídrico é $7,1 \cdot 10^{-10}$.

Indicadores ácido-base

Os indicadores ácido-base, tais como o alaranjado de metilo, fenolftaleína e azul de bromotimol, são substâncias que mudam a sua cor de acordo com a concentração de iões hidrónio (H_3O^+) ou hidroxilo (OH^-) da solução na qual são adicionados. Consequentemente, eles são usados para testar a acidez ou a alcalinidade de soluções.

A maioria dos indicadores pode ser vista como ácidos fracos ou bases também fracas, cuja molécula dissociada, ou molécula não dissociada, ou mesmo ambas as moléculas, são coloridas.

Tomemos o alaranjado de metilo, por exemplo, em que HMe representa a molécula não dissociada. A equação de dissociação desta molécula pode ser representada na forma:



- À adição de um ácido, ou seja, à adição de iões H^+ , o equilíbrio deslocar-se-á para a esquerda. Desta forma, a solução tornar-se-á avermelhada.
- À adição de uma base, ou seja, à adição de iões OH^- , o equilíbrio deslocar-se-á para a direita. Desta forma, a solução tornar-se-á amarelada.

Exercício de consolidação

- A dissociação da fenolftaleína numa solução aquosa pode ser representada pelo equilíbrio:



- Qual é a cor da fenolftaleína numa solução acentuadamente ácida?
E alcalina?
- Qual é a cor de HPh e Ph^- da fenolftaleína?

Solução tampão

Quando $0,1 \text{ cm}^3$ de uma solução de HCl a $1,0 \text{ M}$ é adicionada a 1 dm^3 (1 litro) de água ou de uma solução de cloreto de sódio, o pH muda bruscamente de 7 para 4, isto é, 3 unidades de pH. Isto demonstra, claramente, que o pH da água e da solução de cloreto de sódio, são muito sensíveis, mesmo à adição de pequenas quantidades de ácidos ou bases. Se isto acontecesse com sistemas biológicos, os organismos vivos morreriam imediatamente. Felizmente, as plantas e os animais estão protegidos contra estas mudanças bruscas no pH, devido à presença de tampões.

Definição

Tampões são soluções que resistem às mudanças do pH quando lhes são adicionados um ácido ou uma base.

Os tampões são também importantes em vários processos industriais onde o pH não deve variar muito de um determinado valor. Muitos alimentos sintéticos e processados, devem ser preparados na forma de tampões, de tal forma que eles podem ser digeridos no nosso corpo sem que alterem o seu pH. Por exemplo, o pH do sangue é normalmente igual a 7,4. Na maioria dos casos, uma mudança de apenas 0,5 no pH do sangue pode ser fatal.

As soluções tampão normalmente consistem em:

- Uma solução de um ácido fraco na presença do seu sal. Por exemplo, o ácido etanóico e o etanoato de sódio ou, o ácido carbónico e o hidrogenocarbonato de sódio.
- Uma solução de uma base fraca na presença do seu sal. Por exemplo, o amoníaco e o cloreto de amónio.

Para melhor percebermos como um tampão funciona, podemos considerar um hipotético ácido fraco «HA» e o seu sal «MA». Nesta solução, o ácido vai-se dissociar mas com pequena extensão, porque é um ácido fraco, enquanto que o seu sal se vai dissociar completamente. As reacções dos equilíbrios que se estabelecem podem ser representadas na forma:



Assim, a mistura contém uma concentração relativamente elevada de ácido HA não ionizada (por ser um ácido fraco). A concentração do ião A^- também é relativamente elevada.

- Se de repente se adicionar um ácido ao sistema, os iões H^+ do ácido vão combinar com os iões A^- da solução e vão formar ácido HA não ionizado.

- Se de repente se adicionar uma base ao sistema, os iões OH^- vão combinar com os iões H^+ formando água. Consequentemente, o ácido HA deve-se dissociar para restabelecer o equilíbrio. Assim, podemos afirmar que a formação de um tampão se deve:
 - À presença de iões A^- que servem para eliminar os iões H^+ que são adicionados à solução.
 - À presença do ácido HA não dissociado para fornecer iões H^+ , para eliminar os iões OH^- que são adicionados à solução.

Cálculo do pH de soluções tampão

Num tampão constituído por um ácido fraco HA e o seu sal MA , estabelecem-se os seguintes equilíbrios:



Assim, podemos escrever a expressão da constante de acidez para o ácido.

$$K_a = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \Rightarrow [\text{H}^+] = K_a \cdot \frac{[\text{HA}]}{[\text{A}^-]}$$

Mas como o ácido é fraco e por isso se dissocia muito pouco, enquanto que o sal se dissocia completamente, a concentração dos iões $[\text{A}^-]$ será igual à concentração do sal. Assim, podemos escrever:

$$[\text{H}^+] = K_a \cdot \frac{[\text{ácido}]}{[\text{sal}]}$$

como $\text{pH} = -\lg [\text{H}^+]$, então,

$$\text{pH} = -\lg \left(K_a \cdot \frac{[\text{ácido}]}{[\text{sal}]} \right)$$

$$\Rightarrow \text{pH} = -\left(\lg K_a \cdot \frac{[\text{ácido}]}{[\text{sal}]} \right) \text{ (logaritmo de um produto é igual à soma dos logaritmos)}$$

$$\Rightarrow \text{pH} = -\lg K_a - \lg \frac{[\text{ácido}]}{[\text{sal}]} \Rightarrow \boxed{\text{pH} = \text{p}K_a - \lg \frac{[\text{ácido}]}{[\text{sal}]}}$$

Note que: $\text{p}K_a = -\lg K_a$

Porém, também se usa outra relação que vamos deduzir em seguida:

$$\Rightarrow \text{pH} = -\lg K_a - (\lg [\text{ácido}] - \lg [\text{sal}]) \text{ (logaritmo de um quociente é igual à diferença dos logaritmos).}$$

$$\Rightarrow \text{pH} = -\lg K_a - \lg [\text{ácido}] + \lg [\text{sal}] \Rightarrow \boxed{\text{pH} = \text{p}K_a + \lg \frac{[\text{sal}]}{[\text{ácido}]}}$$

No caso de um tampão formado por uma base fraca e o seu sal as equações para o cálculo do pH do tampão são:

$$\Rightarrow \boxed{\text{pOH} = \text{pK}_b - \lg \frac{[\text{base}]}{[\text{sal}]}} \quad \text{ou} \quad \Rightarrow \boxed{\text{pOH} = \text{pK}_b + \lg \frac{[\text{sal}]}{[\text{base}]}}$$

Vejamos em seguida alguns exemplos sobre a solução tampão.

Exemplo

1. Uma solução tampão foi feita pela adição de 3,28 g de etanoato de sódio com 1 litro de ácido etanóico a 0,01 mol/l.
 - a) Calcule o pH do tampão ($K_a = 1,7 \cdot 10^{-5}$).
 - b) Calcule o pH, quando se adiciona 1 cm³ de NaOH de 1 M ao tampão.

Resolução

1. a) São dados os seguintes valores:

$$m = 3,28 \text{ g}$$

$$V = 1 \text{ l}$$

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = 0,01 \text{ mol/l}$$

O número de moles do sal pode ser determinado pela expressão:

$$n = \frac{m}{M} \Rightarrow n = \frac{3,28}{82} \Rightarrow n = 0,04 \text{ mol}$$

Assim, a concentração do sal pode ser determinada pela expressão:

$$C = \frac{n}{V} \Rightarrow C = \frac{0,04}{1} \Rightarrow C = 0,04 \text{ mol/l}$$

Assim, podemos calcular o pH do tampão através da equação:

$$\text{pH} = \text{pK}_a - \lg \frac{[\text{ácido}]}{[\text{sal}]} \Rightarrow \text{pH} = -\lg (1,7 \cdot 10^{-5}) - \lg \frac{0,01}{0,04} \Rightarrow \text{pH} = 5,37$$

- b) Como:

$$V = 1 \text{ cm}^3 = 0,001 \text{ dm}^3$$

$$C = 1 \text{ M}$$

$$C = \frac{n}{V} \Rightarrow n = C \cdot V \Rightarrow n = 1,0,001 \Rightarrow n = 0,001 \text{ mol}$$

Isto significa que foram adicionados ao tampão 0,001 mol de iões OH^- (porque NaOH é uma base forte e dissocia-se completamente).

Quando se adiciona NaOH ao tampão, ele reage com o CH_3COOH e forma CH_3COONa , por isso a concentração do ácido diminui em 0,001 mol e do sal aumenta em 0,001 mol.

Assim, após a adição de 0,001 mol de NaOH,

$$[\text{ácido}] = 0,01 - 0,001 = 0,009 \text{ mol/l}$$

$$[\text{sal}] = 0,04 + 0,001 = 0,041 \text{ mol/l}$$

$$\text{Assim, } \text{pH} = \text{pK}_a - \lg \frac{[\text{ácido}]}{[\text{sal}]} \Rightarrow \text{pH} = -\lg (1,7 \cdot 10^{-5}) - \lg \frac{0,009}{0,041} \Rightarrow \text{pH} = 5,43$$

Nota: Se se tivesse adicionado um ácido em vez de uma base, a concentração do ácido iria aumentar e do sal iria diminuir.

Exercícios de consolidação

- O ácido benzóico $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$, é um ácido fraco ($K_a = 6,4 \cdot 10^{-5}$).
 - Qual é a concentração de H^+ em 0,02 M de ácido benzóico?
 - Qual é o pH de 0,02 M de ácido benzóico?
 - Qual é o pH de uma solução contendo 7,2 g de benzoato de sódio em 1 dm³ de 0,02 M de ácido benzóico?
 - Qual será o novo pH do ácido benzóico se 1 cm³ de NaOH a 1,0 M for adicionado ao tampão?
- Qual é a concentração de H^+ em um tampão que é 0,5 M de HF ($K_a = 6,1 \cdot 10^{-4}$) e 0,5 M NaF?
 - Qual é o pH da solução se se adicionar 0,10 mol de HCl de 1 litro do tampão?
 - Qual será o novo pH se se adicionar à solução inicial 0,10 mol de NaOH a 500 ml da solução?

Solubilidade e produto de solubilidade

Quando quantidades crescentes de um composto iónico sólido e solúvel em água, é adicionado numa determinada quantidade de água, eventualmente se forma uma solução saturada. Na solução saturada estabelece-se um equilíbrio entre os iões do sólido $[M^+ (aq), X^- (aq)]$ dissolvido e o excesso de sólido $[MX (s)]$ na solução:



Importa agora identificar a relação entre o sólido não dissolvido e a concentração dos iões na solução aquosa no equilíbrio.

A tabela 4 mostra as concentrações no equilíbrio dos iões $Ag^+(aq)$ e $BrO_3^-(aq)$ em contacto com $AgBrO_3$ não dissolvido, quando diferentes volumes iniciais de $AgNO_3$ a 0,1 M e $KBrO_3$ a 0,1 M, são adicionados a 200 cm³ de água a 16 °C.

As concentrações do ião BrO_3^- foram obtidas da seguinte forma:

Após se ter determinado a concentração do ião $BrO_3^- (aq)$, a concentração do ião $Ag^+ (aq)$ pode ser calculada.

Volume inicial de $AgNO_3$ (cm ³)	Volume inicial de $KBrO_3$ (cm ³)	$[Ag^+ (aq)]$ no equilíbrio (mol/l)	$[BrO_3^- (aq)]$ no equilíbrio (mol/l)	$[Ag^+ (aq)] \cdot [BrO_3^-]$
40	10	0,0144	0,0024	$3,45 \cdot 10^{-5}$
30	20	0,0081	0,0041	$3,32 \cdot 10^{-5}$
25	25	0,0058	0,0058	$3,36 \cdot 10^{-5}$
20	30	0,0042	0,0082	$3,44 \cdot 10^{-5}$
10	40	0,0033	0,0102	$3,37 \cdot 10^{-5}$

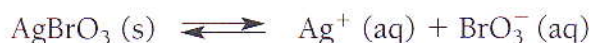
Tabela 4: Concentrações no equilíbrio dos iões $Ag^+ (aq)$ e $BrO_3^- (aq)$ em contacto com $AgBrO_3$ não dissolvido.

Com base nos resultados da tabela 4, verifica-se que o produto das concentrações dos iões $Ag^+ (aq)$ e $BrO_3^- (aq)$, é constante. Assim, para o equilíbrio podemos escrever:

- $[Ag^+ (aq)] \cdot [BrO_3^-]$ é constante a uma determinada temperatura. Isto significa que:
- O produto das concentrações dos iões $Ag^+ (aq)$ e $BrO_3^- (aq)$ não depende da quantidade de $AgBrO_3$ presente no equilíbrio.

Teoricamente podemos explicar estes resultados da seguinte forma.

Ao misturar-se as soluções aquosas de $AgNO_3$ e $KBrO_3$, estabelece-se o equilíbrio cuja equação iónica pode ser escrita na forma:



Nota: Os iões NO_3^- e K^+ são meros espectadores, pois, como provém de ácido e de base fortes, em água, permanecem intactos e não participam da reacção.

Assim, a constante de equilíbrio é dada pela expressão:

$$K_c = \frac{[\text{Ag}^+] \cdot [\text{BrO}_3^-]}{[\text{AgBrO}_3]} \Rightarrow K_c \cdot [\text{AgBrO}_3] = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{BrO}_3^-]$$

Mas como a concentração do AgBrO_3 é constante porque está no estado sólido, o produto $K_c \cdot [\text{AgBrO}_3]$ define uma nova constante chamada *produto de solubilidade* « K_S », isto é, $K_S = K_c \cdot [\text{AgBrO}_3]$.

Assim, podemos escrever:

$$K_S = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{BrO}_3^-]$$

Definição

O produto de solubilidade é o produto das concentrações dos iões de um soluto sólido numa solução saturada no equilíbrio.

Lembra-se do que é uma solução saturada? Pois bem, é aquela que comporta a quantidade máxima de soluto que o solvente pode dissolver. Se a ela adicionar-se mais Ag , este não será mais dissolvido.

Duma maneira geral, numa solução saturada de um soluto sólido em equilíbrio com os seus iões,



O produto de solubilidade é dado pela expressão:

$$K_S = [\text{M}^+]^y \cdot [\text{X}^-]^z$$

onde:

y e z são os coeficientes estequiométricos dos iões M^+ e X^- .

A solubilidade de uma substância pode ser obtida também a partir da sua solubilidade. Veja os seguintes exemplos.

Exemplos

1. Uma solução saturada de cloreto de prata contém $1,46 \cdot 10^{-3} \text{ g/dm}^3$ a 18°C . Calcule o produto de solubilidade do cloreto de prata.
2. O produto de solubilidade do carbonato de prata a 20°C é $8 \cdot 10^{-12}$. Calcule a solubilidade deste sal à mesma temperatura.

Resolução

1. Designemos por s a solubilidade do cloreto de prata. Logo, $s = [\text{AgCl}] = \frac{m}{M \cdot v}$

$$s = 1,46 \cdot 10^{-3} \text{ g/dm}^3 = \frac{1,46 \cdot 10^{-3} \text{ g}}{143,5 \text{ g/mol} \cdot 1 \text{ dm}^3} = 1 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$$

Nota: o valor 143,5 g/mol é a massa molar do cloreto de prata.

A reacção do equilíbrio é:



Como a solubilidade s do AgCl é igual à sua concentração e os sais dissociam-se quase que completamente, então, a molaridade de AgCl é igual à de Ag^+ e de Cl^- que é de $1 \cdot 10^{-5} \text{ M}$

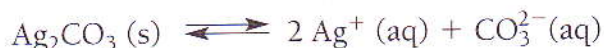
O produto de solubilidade é dado pela expressão:

$$K_s = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$$

Então,

$$\Rightarrow K_s = (1 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}) \cdot (1 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}) \Rightarrow K_s = 1 \cdot 10^{-10}$$

2. A reacção do equilíbrio é:



O produto de solubilidade é dado pela expressão:

$$K_s = [\text{Ag}^+]^2 \cdot [\text{CO}_3^{2-}]$$

Suponhamos que a solubilidade deste sal é « s ».

- Se a solubilidade do sal é « s », então, a solubilidade do ião Ag^+ é igual a $2s$ e do ião CO_3^{2-} é s , de acordo com a proporção estequiométrica dada pela reacção de equilíbrio. Assim, podemos escrever:

$$K_s = (2s)^2 \cdot (s) \Rightarrow K_s = 4s^3$$

$$\text{Como, } K_s = 8 \cdot 10^{-12}$$

$$\Rightarrow 8 \cdot 10^{-12} = 4s^3 \Rightarrow s = \sqrt[3]{\frac{8 \cdot 10^{-12}}{4}} \Rightarrow s = 1,25 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$$

Portanto, a solubilidade de carbonato de prata é de $1,25 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$

É possível a partir do produto de solubilidade, determinar a solubilidade do sal.

Exercício de consolidação

1. Escreva a expressão do produto de solubilidade de:

- a) Bi_2S_3
- b) AgCl
- c) PbI_2

Formação de precipitado

Uma importante aplicação do produto de solubilidade é a possibilidade de prever a formação de precipitados (sólidos que se depositam no fundo do recipiente da solução).

Já vimos que o produto de solubilidade é determinado pelo produto das concentrações dos iões no equilíbrio.

Suponhamos que mistura-se uma solução de iões de Ca^{2+} a 10^{-3} M com um igual volume de iões de SO_4^{2-} também a 10^{-3} M a 25°C .

Deseja-se saber se se forma ou não precipitado (o produto de solubilidade do CaSO_4 é de $2 \cdot 10^{-5}$).

Como misturámos iguais volumes de iões de Ca^{2+} e SO_4^{2-} , logo após a mistura a concentração de cada ião será reduzida a metade, pois, o volume vai duplicar.

$$[\text{Ca}^{2+}] = [\text{SO}_4^{2-}] = \frac{1 \cdot 10^{-3}}{2} = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$$

Assim, o produto iónico (produto das concentrações dos iões), que iremos representar por «PI», será igual a:

$$\text{PI} = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] \Rightarrow \text{PI} = (5 \cdot 10^{-4}) \cdot (5 \cdot 10^{-4}) \Rightarrow \text{PI} = 2,5 \cdot 10^{-7}$$

Nota: O produto iónico é uma quantidade estequiométrica exacta. Por isso não deve ser afectada pelos coeficientes estequiométricos da reacção.

Estado que $K_s = 2 \cdot 10^{-5}$. Comparando o valor do PI com o de K_s , verifica-se que $\text{PI} > K_s$.

Por isso, não ocorre a formação de precipitado. Assim, podemos generalizar que:

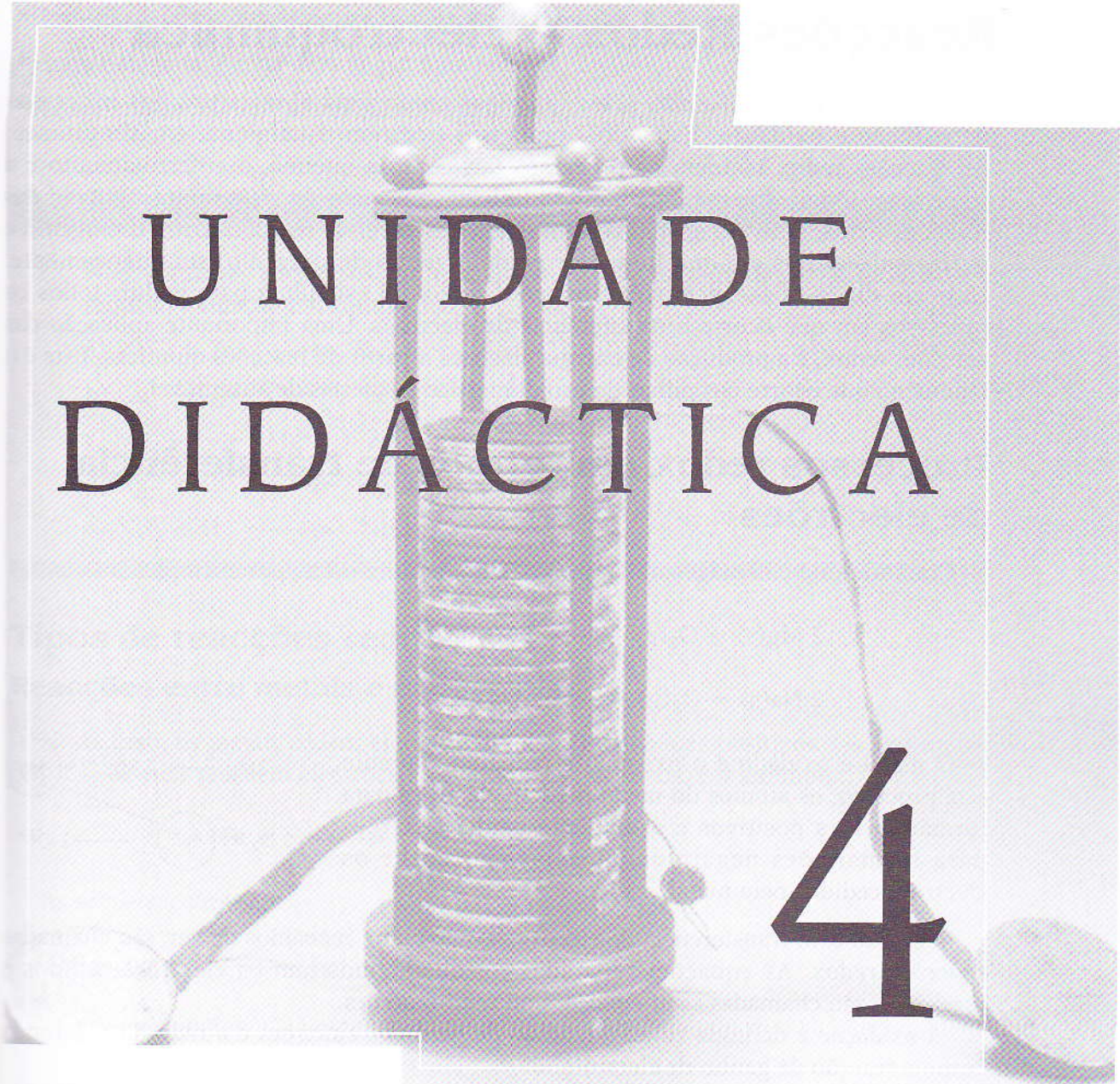
• Quando $\text{PI} < K_s$, significa que não ocorre a formação de precipitado.

• Quando $\text{PI} = K_s$, significa que temos uma solução saturada.

• Quando $\text{PI} > K_s$, significa que ocorre a formação de precipitado.

Exercícios de consolidação

1. Considere $K_s(\text{CaSO}_4) = 2,2 \cdot 10^{-5}$. Haverá formação de precipitação se se misturarem volumes iguais de cloreto de cálcio, CaCl_2 0,02 M e sulfato de sódio, Na_2SO_4 0,004 M?
(Exame - 1.ª chamada, 1997)
2. Num tubo de ensaio encontra-se uma solução aquosa que contém os iões NO_3^- , Ca^{2+} e Na^+ .
A essa solução aquosa adicionaram-se algumas gotas de uma solução de carbonato de amónio $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, que originaram um sal precipitado.
 - a) Qual é o nome e a fórmula química do sal que se precipitou?
 - b) Indique as fórmulas químicas dos iões que ficam na solução.
 - c) Sabendo que a solubilidade desse sal, a 298 K, é $9,33 \cdot 10^{-5}$ M, calcule o seu produto de solubilidade.
(Exame - 2.ª Época, 1998)
3. Uma solução tampão foi preparada misturando-se 200,0 ml de uma solução de NH_3 0,60 M e 300,0 ml de uma solução de NH_4Cl 0,20 M.
Dados: $\text{pK}_a(\text{NH}_4^+) = 9,24$; $\lg 2 = 0,3$
 - a) Qual é o pH desta solução tampão, supondo-se um volume final de 500,0 ml?
 - b) Qual será o pH, depois que forem adicionados 0,020 moles de iões de hidrogénio, H^+ .
(Exame - 2.ª Época, 1998)
4. Uma solução tampão foi preparada dissolvendo-se 0,020 moles de ácido propiónico, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$; cuja constante de ácido é igual a $1,3 \cdot 10^{-5}$ a 25 °C, e 0,015 moles de propionato de sódio, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COONa}$, em água suficiente para completar 1,0 litro de solução.
 - a) Qual é o pH desta solução?
 - b) Qual será o pH desta solução depois da adição de 0,010 moles de iões de hidrogénio?
(Exame - 1.ª chamada, 1999)
5. Considere as seguintes soluções salinas: Na_2CO_3 , NH_4NO_3 e CaCl_2 .
 - a) Coloque-as em ordem crescente de pH.
 - b) Será que haverá formação de um precipitado de carbonato de cálcio, CaCO_3 , quando se misturam volumes iguais de carbonato de sódio, Na_2CO_3 e cloreto de cálcio, CaCl_2 ambos a 0,002 M, sabendo que K_s do CaCO_3 a 25 °C é igual a $8,7 \cdot 10^{-9}$?
(Exame - 2.ª Época, 1999)



UNIDADE DIDÁCTICA

4

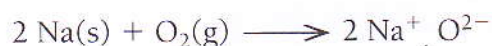
Reacções Redox e Electroquímica

Reacções Redox e Electroquímica

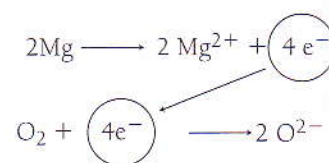
O termo «redox» é usado pelos químicos como uma abreviatura dos processos de redução e oxidação. Estes dois processos ocorrem usualmente em simultâneo. As reacções redox incluem os processos tais como a queima, o enferrujamento e a respiração. Originalmente, os químicos tinham um ponto de vista muito limitado das reacções redox. Usavam apenas o termo para descrever as reacções entre o oxigénio e outras substâncias em que houvesse perda e ganho de oxigénio, simultaneamente. Hoje em dia, a nossa ideia sobre reacções redox foi estendida para incluir todos os processos em que ocorre a transferência de electrões. Uma importante aplicação das reacções redox, é a produção de energia eléctrica a partir de reacções químicas. Este é o fenómeno que ocorre nas pilhas de uso doméstico e baterias de automóvel.

Processos redox em termos de transferência de electrões

Quando um metal reage com oxigénio para formar óxidos, por exemplo:



O metal é oxidado e o oxigénio é reduzido. Durante este processo, os átomos do metal perdem electrões para formarem iões positivos e o oxigénio ganha electrões para formar iões negativos. O oxigénio recebe os electrões cedidos pelo metal.



Reacções com transferência de electrões como a que acabámos de ver, são chamadas *reacções redox*. As equações separadas em que se mostram os electrões cedidos e recebidos, são chamadas *semi-equações* ou *semi-reacções*.

A *oxidação* é definida como a reacção de perda de electrões e a *redução* é definida como a reacção de ganho de electrões.

Na primeira semi-reacção, o Mg perde electrões, por isso é oxidado para Mg^{2+} ; por outro lado, o O_2 ganha electrões, por isso, é reduzido.

O *agente oxidante* é definido como a espécie que recebe electrões. A espécie que cede electrões é definida como o *agente redutor*. Por isso, o Mg é o agente redutor e o O_2 é o agente oxidante.

Como vê, há aqui uma espécie de troca. A substância que sofre oxidação é o agente redutor e a que sofre redução é o agente oxidante.

Resumindo, podemos escrever:

- Reacções redox são reacções que ocorrem com transferência de electrões.
- Oxidação é a reacção que ocorre com perda de electrões.

- Redução é a reacção que ocorre com ganho de electrões.
- Agente oxidante é a substância que sofre redução.
- Agente redutor é a substância que sofre oxidação.

Exercício de consolidação

- Nos seguintes processos indique quais envolvem a oxidação, a redução e a redução oxidação em simultâneo.
 - $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2$
 - $\text{Cu} \longrightarrow \text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^-$
 - $\text{Mg} \longrightarrow \text{Mg}^{2+} + 2\text{e}^-$
 - $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- \longrightarrow \text{AgCl}$
 - $\text{NH}_3 + \text{H}^+ \longrightarrow \text{NH}_4^+$

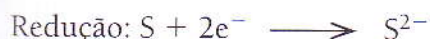
Tipos de reacções redox

Reacções entre metais e não metais

Neste caso, os metais cedem electrões dando origem a iões positivos. Os não-metais (O_2 , Cl_2 , S, etc.) recebem electrões formando iões negativos. Por exemplo:



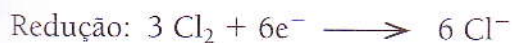
As semi-reacções são:



Outro exemplo, pode ser:



As semi-reacções são:



O metal é oxidado e o não-metal é reduzido. Os metais perdem com maior facilidade os seus electrões do que os não-metais.

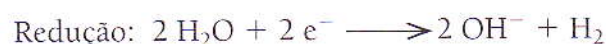
Reacção de metais com a água

Os metais mais activos (K, Na, Ca e Mg) reagem com a água formando hidrogénio. Metais como o Al, Zn e Fe reagem com o vapor de água (água no estado gasoso).

Nestas reacções, os metais são oxidados formando iões positivos. Os electrões, por eles libertados, são recebidos pelas moléculas da água, reduzindo-as a OH^- e H_2 :



As semi-reacções são:

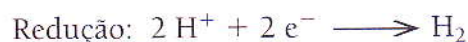


Reacção de metais com ácidos

Neste caso, os átomos dos metais perdem os seus electrões para os iões H^+ no ácido para formarem H_2 :

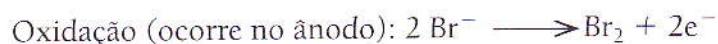


As semi-reacções são:



Reacções nos eléctrodos durante a electrólise

Durante a electrólise, os catiões são atraídos para o eléctrodo negativo (ou cátodo) onde recebem electrões e por isso são reduzidos. Os aniões são atraídos pelo eléctrodo positivo (ou ânodo) onde cedem os seus electrões, isto é, sofrendo oxidação. Por exemplo, durante a electrólise do brometo de chumbo (II) derretido as semi-reacções são:



Número de oxidação

Muitas reacções redox envolvem uma transferência complexa de electrões de uma espécie para outra.

Existem, no entanto, algumas reacções que podem ser vistas como reacções redox, apesar do facto de envolverem apenas moléculas que não têm transferência complexa de electrões de uma substância para outra.

Por exemplo, as reacções:



e



Claramente são reacções redox, nas quais não ocorre uma transferência total de electrões de uma substância para outra.

Com o objectivo de resolver este problema foi introduzido o conceito de *número de oxidação ou «nox»* (de forma abreviada) ou estado de oxidação. O número de oxidação é um número ordenado a um átomo ou ião para descrever o seu estado relativo de oxidação ou de redução. Este é praticamente igual ao número de electrões que um determinado átomo ganha ou perde parcialmente.

Regras para determinar o número de oxidação

a) Substâncias elementares (formadas por átomos do mesmo elemento), o número de oxidação é zero.

Átomo	Na	Ca	H ₂	P ₄	O ₂
Nox	0	0	0	0	0

b) Nos iões simples, o número de oxidação é igual à sua carga.

Ião	Na ⁺	Ca ²⁺	S ²⁻	Cl ⁻	Al ³⁺
Nox	+1	+2	-2	-1	+3

c) Metais em compostos têm nox positivo igual à sua valência.

Composto	Li ₂ O	Cu ₂ O	CuO	PbO	PbO ₂	Zn(NO ₃) ₂
Nox	+1	+1	+2	+2	+4	+2

d) Numa molécula a soma do nox de todos os átomos é igual a zero.

Nesta base podemos determinar o nox do Mn na molécula de KMnO₄. Assim,

Composto	K	Mn	O ₄
Nox	+1	x	-2
Cálculo do nox	+ 1 + x + 4 · (- 2) = 0 ⇒ x = + 7		

Isto significa que o nox do Mn na molécula KMnO₄ é igual a + 7.

e) Num ião composto a soma dos nox de todos os átomos é igual à carga do ião.

Nesta base podemos determinar o nox do Cr no ião Cr₂O₇²⁻. Assim,

Ião	(Cr ₂ O ₇) ²⁻
Nox (Ião)	-2
Cálculo do nox	2 · (x) + 7 · (- 2) = -2 ⇒ 2x - 14 = -2 ⇒ x = + 6

Nota: Em geral, em compostos, o número de oxidação do hidrogénio é +1 e do oxigénio é -2 à excepção dos peróxidos (H_2O_2) onde o nox do oxigénio é -1 e em hidretos (NaH) onde o nox de hidrogénio é -1 e no OF_2 , onde oxigénio tem nox +2.

Os nox são colocados por cima de cada elemento:



Exercícios de consolidação

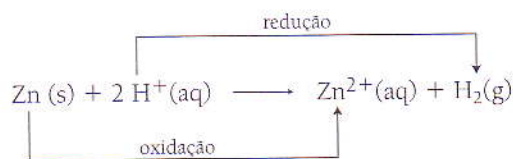
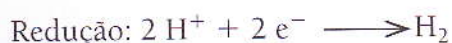
1. Determine o nox do Mn na molécula do permanganato de potássio (K_2MnO_4).
2. Calcule o nox do P na molécula do ácido pirofosfórico ($\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$).
3. Calcule o nox do carbono na molécula $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$.
4. Calcule o nox do enxofre no ião $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$

Variação do número de oxidação

Já vimos, por exemplo, que na reacção de metais com ácidos, estes perdem os seus electrões para os iões H^+ para formarem H_2 . Assim na reacção,



Tem-se como semi-reacções:



Repare que durante a oxidação o nox do zinco passa de zero (nox de substância elementar) para +2, no estado iónico. Como vê, o nox aumenta. Porém, durante a redução, o nox do hidrogénio diminui, porque passa de +1 (estado iónico) para 0 (estado livre ou não combinado).

Com base no número de oxidação definem-se as reacções de oxidação e redução de uma forma semelhante à já definida. Assim,

- Uma reacção de oxidação é aquela que ocorre com o aumento do nox, ou seja, oxidação é o processo que ocorre acompanhado pelo aumento de nox.
- Uma reacção de redução é aquela que ocorre com a diminuição do nox, ou seja, redução é o processo que ocorre acompanhado pela diminuição de nox.
- Redutor – partícula cujo nox aumenta.
- Oxidante – partícula cujo nox diminui.
- Reacção redox – aquela que ocorre com aumento e diminuição simultâneo de nox.

Nota: Aumento e diminuição de nox é consequência da transferência de electrões.

Esquematicamente podemos escrever a reacção entre o zinco e um ácido da seguinte forma:



Isto significa que esta reacção é redox, pois ocorrem as reacções de oxidação e de redução em simultâneo.

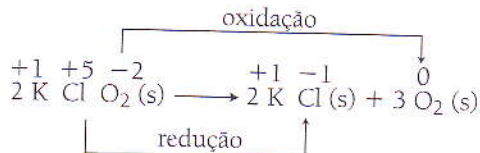
Auto-oxidação - redução ou dismutação

Há certas reacções redox em que a mesma espécie sofre oxidação e redução. Neste caso esta espécie actua como agente oxidante e redutor em simultâneo. Assim, a reacção redox denomina-se reacção de *dismutação* ou *auto-oxidação-redução*.

Definição

Dismutação é uma reacção redox onde átomos iguais ou da mesma espécie química se oxidam e se reduzem simultaneamente.

Por exemplo,



Exercícios de consolidação

- Quais das seguintes reacções são redox? No caso das reacções, identifique o agente oxidante e o redutor.
 - $\text{Cu}^{2+} + 4 \text{NH}_3 \longrightarrow \text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$
 - $\text{Cl}_2 + 2 \text{OH}^- \longrightarrow \text{Cl}^- + \text{ClO}^- + \text{H}_2\text{O}$
 - $\text{Ca}^{2+} + 2 \text{F}^- \longrightarrow \text{CaF}_2$
 - $\text{Ca} + \text{F}_2 \longrightarrow \text{CaF}_2$
 - $2 \text{CCl}_4 + \text{CrO}_4^{2-} \longrightarrow 2 \text{COCl}_2 + \text{CrO}_2\text{Cl}_2 + 2 \text{Cl}^-$
 - $\text{NH}_3 + \text{H}^+ \longrightarrow \text{NH}_4^+$

2. Escreva as semi-reacções das seguintes reacções:

- Quando o cobre é adicionado ao ácido nítrico concentrado, a solução torna-se azul claro (pálido) e produz-se fumo acastanhado de dióxido de nitrogénio.
- Quando o iodeto de potássio é adicionado a uma solução de peróxido de hidrogénio acidificada e aparece um colorido acastanhado.
- Sulfito de sódio reduz uma solução acidificada de iões alaranjados de dicromato (VI) $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, tornando-a numa solução verde contendo iões de Cr^{3+} .
- Óxido de manganésio (IV) oxida ácido clorídrico concentrado produzindo cloro.
- Quando o zinco é adicionado a uma solução de nitrato de prata, formam-se cristais de prata na superfície do zinco.

Acerto de equações redox

Há reacções redox que são fáceis de acertar pelo método das tentativas. Mas outras há que são muito complexas, pelo que com o auxílio do nox podemos acertar as equações de uma forma mais simples.

Existem vários métodos de acerto de equações redox, porém iremos abordar os métodos das *semi-equações* e da *variação do nox*.

Método de variação do número de oxidação

Este método baseia-se no fenómeno de oxidação-redução. É também conhecido como método de variação de nox.

As etapas a seguir para acertar as equações redox através deste método, podem ser resumidas da seguinte forma:

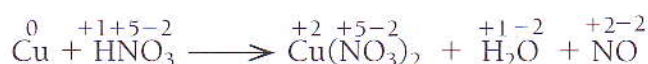
- Calculam-se os nox de todos os átomos colocando-os por cima do símbolo químico de cada elemento.
- Identifica-se os átomos cujos nox variaram e escreve-se as respectivas semi-equações. Deve-se ter em conta que a oxidação é a perda ou cedência de electrões e a redução, o ganho.
- Deve-se ter em conta que a quantidade de electrões cedida deve ser igual ao de electrões ganhos.
- Com base nos coeficientes resultantes das semi-equações acerta-se os coeficientes da equação química global dos elementos cujo nox variou.
- Os coeficientes dos elementos de nox fixo são colocados usando o método de tentativas e deve-se seguir a sequência: Metal $\rightarrow$ Não-metal $\rightarrow$ Hidrogénio $\rightarrow$ Oxigénio (M-NM-H-O).

Exemplo

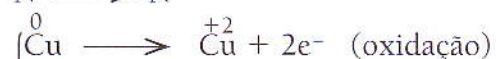
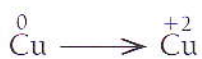
1. Acerte as equações seguintes pelo método da *variação de nox*:

**Resolução**

1.º Cálculo dos nox

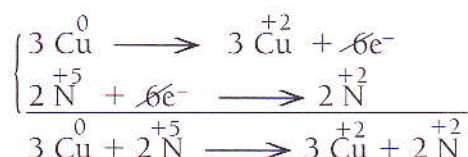
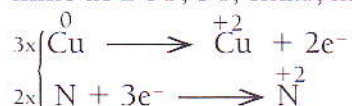


2.º Identificar os elementos cujos nox variam e escrever as semi-equações

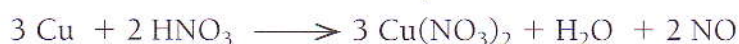


3.º A quantidade de electrões cedidos deve ser igual à quantidade ganha, valendo-se do recurso ao mmc.

mmc de 2 e 3, é 6, então, multiplica-se a 1.ª equação por 3 e a segunda por 2.

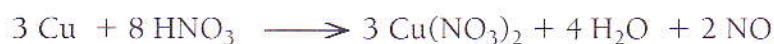


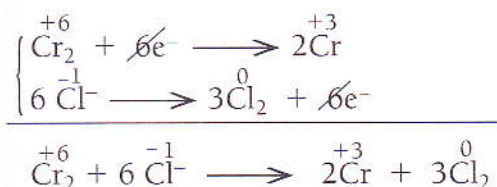
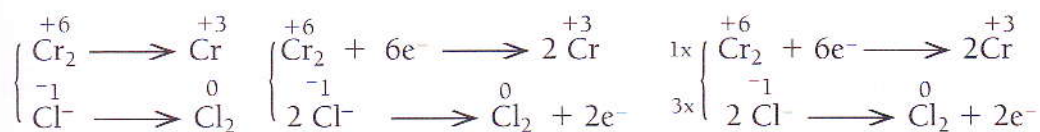
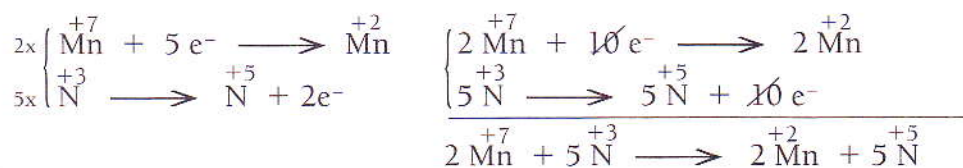
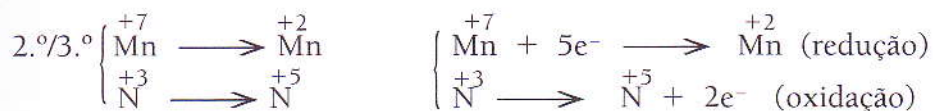
4.º Transferir os coeficientes das semi-equações



5.º Pelo método de tentativas acertar os átomos restantes obedecendo à sequência

M-NM-H-O (Metal - Não-metal - Hidrogénio-Oxigénio)





Método das semi-equações

O método das *semi-equações* é também conhecido por método iónico-molecular ou método ião-electrão. É o método mais usual para acertar equações iónicas que sejam redox. Para tal obedecem-se às seguintes etapas:

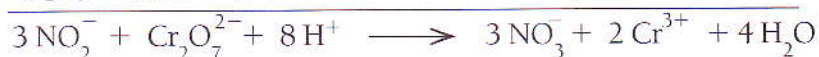
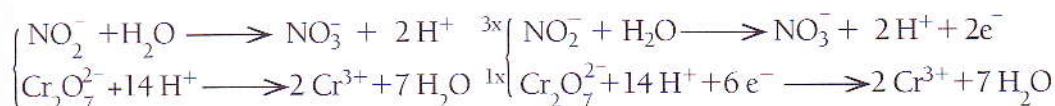
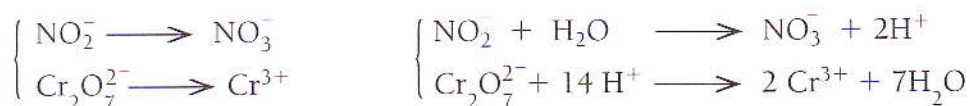
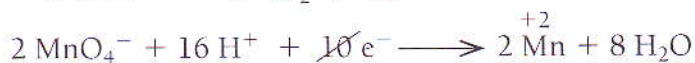
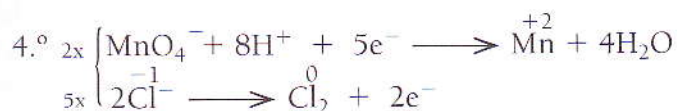
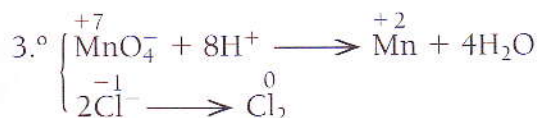
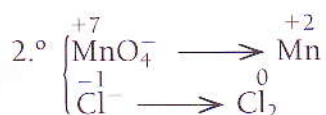
- 1.º Escrevem-se as substâncias muito ionizáveis (electrólitos fortes) na forma iónica, enquanto que as substâncias pouco ionizáveis (electrólitos fracos), bem como as substâncias insolúveis, permanecem na forma molecular.
- 2.º Escreve-se as semi-equações de oxidação e de redução, destacando-se somente os iões e moléculas que sofreram variação de nox.
- 3.º Dependendo do meio em que ocorra a reacção, teremos:
 - a) Em meio ácido: adiciona-se H^+ no membro da semi-equação onde houver predominância de átomos de oxigénio e, no membro oposto, coloca-se moléculas de água.
 - b) Em meio básico: adiciona-se OH^- no membro da semi-equação onde houver défice de (poucos) átomos de oxigénio e, no membro oposto, coloca-se a água.
 - c) Em meio neutro: não se adiciona H^+ nem OH^- .
- 4.º Acerta-se cada semi-equação, átomo por átomo.
- 5.º Acrescenta-se nas semi-equações os electrões envolvidos em cada transformação. E faz-se valer o princípio de que «o número de electrões perdido é igual ao número de electrões ganho».
- 6.º Somando membro a membro e simplificando os iões e moléculas comuns aos dois membros, tem-se a equação acertada.

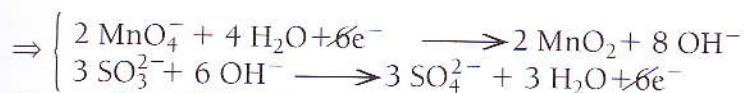
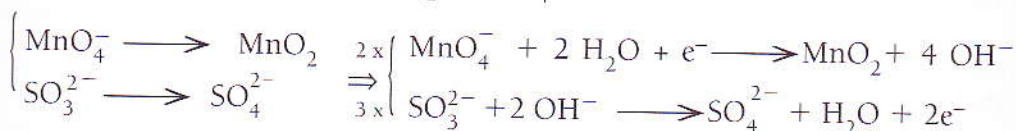
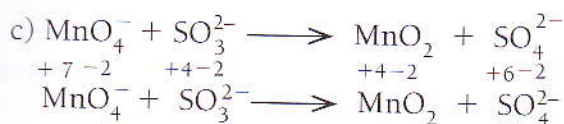
Nota: Geralmente o primeiro passo tem sido omitido visto que as equações têm sido dadas já na forma iónico-molecular.

Exemplo

1. Acerte as equações seguintes pelo método das *semi-equações*:



R e s o l u ç ã o



Exercícios de consolidação

- Acerte as seguintes reacções redox pelo método de variação do nox:
 - $\text{NO}_2 + \text{HOCl} \longrightarrow \text{NO}_3^- + \text{Cl}^-$ (em meio ácido)
 - $\text{MnO}_4^- + \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \longrightarrow \text{Mn}^{2+} + \text{CO}_2$ (em meio ácido)
 - $\text{ClO}^- + \text{I}^- \longrightarrow \text{Cl}^- + \text{I}_2$ (em meio básico)
 - $\text{Fe}_3\text{O}_4^{2-} + \text{MnO}_4^- \longrightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{MnO}_2$
- O peróxido de hidrogénio pode actuar como agente redutor ou como agente oxidante. Em qual dos casos seguintes isso acontece?

A: $\text{Ag}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}_2 \longrightarrow \text{H}_2\text{O} + 2 \text{Ag} + \text{O}_2$

B: $\text{Mn}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 \longrightarrow \text{MnO}_2 + 2 \text{H}^+$
- Acerte as equações pelo método ião-electrão.
 - $\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + \text{I}_2 \xrightarrow{\text{H}^+} \text{S}_2\text{O}_6^{2-} + \text{I}^-$
 - $\text{ClO}_4^- + \text{Sn}^{2+} \xrightarrow{\text{H}^+} \text{Cl}^- + \text{Sn}^{4+}$
 - $\text{CrO}_2^- + \text{ClO}^- \xrightarrow{\text{OH}^-} \text{CrO}_4^{2-} + \text{Cl}^-$
 - $\text{Zn} + \text{MnO}_4^- \xrightarrow{\text{OH}^-} \text{ZnO}_2^{2-} + \text{MnO}_2$
- Acerte as equações pelo método de variação do nox.
 - $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{KI} + \text{HCl} \longrightarrow \text{KCl} + \text{CrCl}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{I}_2$
 - $\text{HNO}_3 + \text{I}_2 \longrightarrow \text{HIO}_3 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$

Electroquímica

A electroquímica é o ramo da Química que se dedica ao estudo da relação existente entre as transformações recíprocas das energias química e eléctrica.

Definição

A electroquímica ocupa-se dos fenómenos químicos que estão associados à corrente eléctrica.

Neste âmbito, faremos o estudo da transformação da energia eléctrica em química, na electrólise, e da transformação da energia química em eléctrica em dispositivos como a pilha e a bateria.

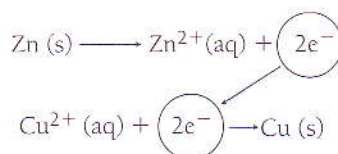
Células galvânicas

Transferência de electrões nas reacções redox

Quando o zinco em pó é adicionado a uma solução de sulfato de cobre (II), ocorre uma reacção exotérmica. Os iões de cobre são reduzidos e depositam-se na forma de cobre de cor vermelho acastanhado e o zinco vai para a solução na forma de iões. A reacção deste processo pode ser representada pela equação:



A reacção global pode ser separada em dois processos simples, representados pelas semi-reacções:



O aparelho apresentado na figura 4.1, mostra como as duas semi-equações podem ser separadas para mostrar a transferência de electrões que ocorre.

Quando se fecha o circuito da figura 4.1, ocorrem os seguintes fenómenos:

- A barra de zinco dissolve-se na solução e liberta dois electrões. Desta forma, a concentração do ião $\text{Zn}^{2+} (\text{aq})$ aumenta no vaso esquerdo e consequentemente temos um excesso de cargas positivas.
- Os electrões libertados pelo zinco são atraídos à barra de cobre, ganhando 2 electrões, movem-se através do fio condutor para o eléctrodo de cobre onde os iões de cobre Cu^{2+} se transformam em átomos de cobre. Desta forma, a concentração de iões Cu^{2+} diminui no vaso direito. Consequentemente temos um excesso de cargas negativas devido à presença dos iões SO_4^{2-} .

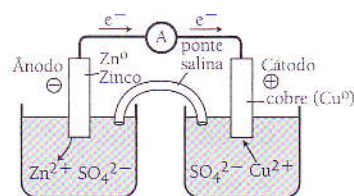


Fig.4.1 Esquema de uma célula galvânica.

Para neutralizar o aumento de cargas positivas, neste caso, iões Zn^{2+} , no vaso esquerdo e de cargas negativas no vaso direito, iões SO_4^{2-} , estabelece-se uma ligação entre os dois vasos, através da *ponte salina*.

Ponte salina é um tubo curvo em forma de «U» contendo gelatina saturada com sal, por exemplo, KCl, com a função de escoar os iões em excesso em cada eléctrodo.

Qualquer dispositivo que funciona desta forma é chamado *pilha ou célula galvânica ou voltaica*, em honra aos cientistas Luigi Galvani e Alessandro Volta. Uma pilha galvânica que usa esta reacção é chamada pilha de Daniel.

Devido ao movimento de electrões estabelece-se uma diferença de potencial (d.d.p.) entre o eléctrodo de zinco e de cobre, que é designada força electromotriz (f.e.m.).

O eléctrodo de onde saem os electrões é o *pólo negativo* ou *ânodo*. Nele ocorre o desgaste da barra metálica e aumenta a concentração de iões positivos da barra de metal na solução.

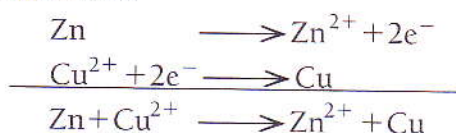
O eléctrodo onde chegam os electrões é o *pólo positivo* ou *cátodo*. Nele ocorre o aumento do tamanho da barra metálica e diminui a concentração dos iões positivos desta na solução.

Chama-se eléctrodo ao conjunto formado por uma barra metálica mergulhada numa solução desse mesmo metal.

Assim,

- O *pólo negativo* ou *ânodo* é o eléctrodo de onde saem os electrões.
- O *pólo positivo* ou *cátodo* é o eléctrodo onde chegam os electrões.

As reacções que ocorrem na pilha podem ser resumidas da seguinte forma, sendo a última, a reacção global da célula.



Potencial padrão ou normal de eléctrodo

A prática mostra que é impossível obter o potencial de um dos eléctrodos sozinho, sendo apenas possível medir a diferença de potencial entre dois eléctrodos.

Por isso, como eléctrodo de comparação ou padrão escolheu-se o hidrogénio. Assim, convencionou-se nulo o potencial do eléctrodo de hidrogénio.

O eléctrodo de hidrogénio é constituído por uma solução de um ácido a 1 M, na qual se mantém o gás hidrogénio à pressão de 1 atm. Para manter o gás, usa-se um eléctrodo de platina, porque esta absorve o hidrogénio.

Com o esquema da figura 4.2 podem-se medir os potenciais normais de eléctrodos de diversos metais. O voltímetro encarrega-se de medir o potencial.

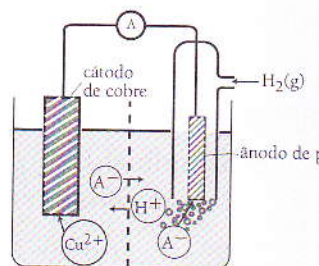


Fig.4.2 Medição do potencial normal de eléctrodo.

A tabela 1, representa os potenciais normais de eléctrodo de diferentes substâncias. Estes valores correspondem ao potencial normal de oxidação. Como a reacção directa é de oxidação, significa que a reacção contrária é de redução. Por isso, o potencial normal de redução tem o mesmo valor mas de sinal contrário.

Repare que os valores destes potenciais podem ser positivos, assim como negativos.

- Quanto maior é o potencial normal de oxidação, maior é a tendência de oxidação da substância, ou seja, maior tendência de ceder electrões.
- Quanto maior é o potencial normal de redução, maior é a tendência de redução da substância, ou seja, maior tendência de ganhar electrões.
- O potencial normal de oxidação e de redução do mesmo átomo ou espécie química, tem o mesmo valor mas sinais contrários.

Por exemplo, da tabela 1 temos que o potencial de oxidação do lítio ($E^\circ_{\text{ox}} = 3,05 \text{ V}$) é maior que do cálcio ($E^\circ_{\text{ox}} = 2,92 \text{ V}$), significa que o lítio tem maior tendência de ceder electrões do que o cálcio.

Vimos que o potencial normal de oxidação do cálcio é de $2,92 \text{ V}$ ($E^\circ_{\text{ox}} = 2,92 \text{ V}$). Isso significa que o potencial normal de redução do cálcio é de $-2,92 \text{ V}$ ($E^\circ_{\text{red}} = -2,92 \text{ V}$).

Consequentemente, a substância com maior potencial de oxidação, possui menor potencial normal de redução.

REDUTOR	OXIDANTE	potencial normal	REDUTOR	OXIDANTE	potencial normal
Li(s)	$\text{Li}^+ + \text{e}^-$	+3,05	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} + \text{e}^-$	-0,36
K(s)	$\text{K}^+ + \text{e}^-$	+2,92	4OH^-	$\text{O}_2(\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O} + \text{e}^-$	-3,40
Ba(s)	$\text{Ba}^{2+} + 2 \text{e}^-$	+2,90	Cu(s)	$\text{Cu}^+ + \text{e}^-$	-2,52
Ca(s)	$\text{Ca}^{2+} + 2 \text{e}^-$	+2,87	2I^-	$\text{I}_2(\text{g}) + 2 \text{e}^-$	-2,53
Na(s)	$\text{Na}^+ + \text{e}^-$	+2,71	MnO_4^{2-}	$\text{MnO}_4 + \text{e}^-$	-2,54
$\text{Al}(\text{s}) + 4 \text{OH}^-$	$\text{Al}(\text{OH})_4^- + 3 \text{e}^-$	+2,35	$\text{MnO}_2(\text{s}) + 4 \text{OH}^-$	$\text{MnO}_4 + 2 \text{H}_2\text{O} + 3 \text{e}^-$	-2,57
Mg(s)	$\text{Mg}^{2+} + 2 \text{e}^-$	+2,34	H_2O_2	$\text{O}_2(\text{g}) + 2 \text{H}^+ + \text{e}^-$	-2,68
Al(s)	$\text{Al}^{3+} + 3 \text{e}^-$	+1,67	Fe^{2+}	$\text{Fe}^{3+} + \text{e}^-$	-2,77
$\text{Zn}(\text{s}) + 4 \text{OH}^-$	$\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-} + 2 \text{e}^-$	+1,22	Hg(l)	$\text{Hg}^+ + \text{e}^-$	-1,80
$\text{SO}_3^{2-} + 2 \text{OH}^-$	$\text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} + 2 \text{e}^-$	+0,90	Ag(s)	$\text{Ag}^+ + \text{e}^-$	-1,80
$\text{H}_2(\text{g}) + 2 \text{OH}^-$	$2 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{e}^-$	+0,83	$\text{NO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}$	$\text{NO}_3^- + 2 \text{H}^+ + \text{e}^-$	-0,81
Zn(s)	$\text{Zn}^{2+} + 2 \text{e}^-$	+0,76	$\text{Hg}(\text{l}) + 2 \text{OH}^-$	$\text{Hg}_2^{2+} + 2 \text{e}^-$	-0,85
Cr(s)	$\text{Cr}^{3+} + 3 \text{e}^-$	+0,74	Hg^+	$\text{Hg}^{2+} + \text{e}^-$	-0,91
$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	$2 \text{CO}_2(\text{g}) + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^-$	+0,49	2OH^-	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2 \text{e}^-$	-0,94
S^{2-}	$\text{S}(\text{s}) + 2 \text{e}^-$	+0,48	$\text{NO}(\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O}$	$\text{NO}_3^- + 4 \text{H}^+ + 3 \text{e}^-$	-0,96
Fe(s)	$\text{Fe}^{2+} + 2 \text{e}^-$	+0,44	Au(s) + 4 Cl^-	$\text{AuCl}_4 + 3 \text{e}^-$	-1,00
Co(s)	$\text{Co}^{2+} + 2 \text{e}^-$	+0,28	$\text{Br}_2 + 2 \text{e}^-$	$\text{Br}_2 + 2 \text{e}^-$	-1,07
Ni(s)	$\text{Ni}^{2+} + 2 \text{e}^-$	+0,25	$2 \text{H}_2\text{O}$	$\text{O}_2(\text{g}) + 4 \text{H}^+ + 4 \text{e}^-$	-1,23
Sn(s)	$\text{Sn}^{2+} + 2 \text{e}^-$	+0,14	$\text{Mn}^{2+} + 2 \text{H}_2\text{O}$	$\text{MnO}_2(\text{g}) + 4 \text{H}^+ + 2 \text{e}^-$	-1,23
Pb(s)	$\text{Pb}^{2+} + 2 \text{e}^-$	+0,13	$\text{O}_2(\text{g}) + 2 \text{OH}^-$	$\text{O}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O} + 2 \text{e}^-$	-1,24
$\text{H}_2(\text{g})$	$2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^-$	0,000	$2 \text{Cr}^{3+} + 7 \text{H}_2\text{O}$	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14 \text{H}^+ + 6 \text{e}^-$	-1,36
$\text{H}_2\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	$\text{HCOOH} + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^-$	-0,06	2Cl^-	$\text{Cl}_2 + 2 \text{e}^-$	-1,36
$2 \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	$\text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2 \text{e}^-$	-0,10	$\text{Cl}^- + 3 \text{H}_2\text{O}$	$\text{ClO}_3^- + 6 \text{H}^+ + 6 \text{e}^-$	-1,45
H_2S	$\text{S}(\text{s}) + \text{H}^+ + 2 \text{e}^-$	-0,14	Au(s)	$\text{Au}^{3+} + 3 \text{e}^-$	-1,50
Sn^{2+}	$\text{Sn}^{4+} + 2 \text{e}^-$	-0,15	$\text{Mn}^{2+} + 4 \text{H}_2\text{O}$	$\text{MnO}_4^- + 8 \text{H}^+ + 5 \text{e}^-$	-1,52
Cu ⁺	$\text{Cu}^{2+} + 2 \text{e}^-$	-0,15	$\text{Cl}_2 + 3 \text{H}_2\text{O}$	$2 \text{HClO} + \text{H}^+ + 2 \text{e}^-$	-1,63
$\text{SO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$	$\text{HSO}_4^- + 3 \text{H}^+ + 2 \text{e}^-$	-0,17	$\text{PbSO}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$	$\text{PbO}_2(\text{s}) + \text{HSO}_4^- + 3 \text{H}^+ + 2 \text{e}^-$	-1,69
$\text{Ag}(\text{s}) + \text{Cl}^-$	$\text{AgCl}(\text{s}) + \text{e}^-$	-0,22	$2 \text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^-$	-1,77
$\text{Hg}(\text{l}) + \text{Cl}^-$	$\text{HgCl}(\text{s}) + \text{e}^-$	-0,27	$\text{O}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}$	$\text{O}_3(\text{g}) + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^-$	-2,07
Cu(s)	$\text{Cu}^{2+} + 2 \text{e}^-$	-0,34	2F^-	$\text{F}_2(\text{g}) + 2 \text{e}^-$	-2,87

Tabela 1: Potenciais normais de oxidação.

Já sabemos que quanto maior é o potencial normal de oxidação maior é a tendência de ceder electrões. Por isso, o ânodo da pilha é a substância que possui maior potencial de oxidação ou menor potencial de redução. Consequentemente, o cátodo é a substância com menor potencial normal de oxidação ou maior potencial normal de redução.

A diferença de potencial da pilha « ΔE » pode ser calculada pela expressão:

$$\Delta E = E^{\circ}_{\text{oxi}(\text{ânodo})} - E^{\circ}_{\text{oxi}(\text{cátodo})} \quad \text{ou} \quad \Delta E = E^{\circ}_{\text{red}(\text{cátodo})} - E^{\circ}_{\text{red}(\text{ânodo})}$$

Assim, podemos resumir da seguinte forma:

- O ânodo da pilha é o eléctrodo de maior potencial normal de oxidação (ou de menor potencial normal de redução) e é de onde saem os electrões.
- O cátodo da pilha é o eléctrodo de menor potencial normal de oxidação (ou de maior potencial normal de redução) e é onde chegam os electrões.
- No ânodo ocorre a reacção de oxidação.
- No cátodo ocorre a reacção de redução.

Exemplo

1. Uma pilha constituída por eléctrodos de zinco ($\text{Zn}^0/\text{Zn}^{2+} / + 0,76 \text{ V}$) e cobre ($\text{Cu}^0/\text{Cu}^{2+} / -0,34 \text{ V}$).
 - a) Qual é o pólo negativo e o pólo positivo? Justifique.
 - b) Qual é o sentido do movimento dos electrões?
 - c) Qual das soluções aumenta a sua concentração?
 - d) Escreva as semi-reacções e a reacção global da pilha.
 - e) Qual é a diferença de potencial da pilha?

Resolução

a)

- O pólo negativo ou ânodo é o eléctrodo $\text{Zn}^0/\text{Zn}^{2+}$, porque tem maior potencial normal de oxidação.
- O pólo positivo ou cátodo é o eléctrodo $\text{Cu}^0/\text{Cu}^{2+}$, porque tem menor potencial normal de oxidação.

b) Os electrões vão do eléctrodo de zinco para o de cobre (do ânodo para o cátodo).

c) A solução que se concentra é a de iões de Zn^{2+} , porque a lâmina de zinco dissolve-se diminuindo a sua massa, cedendo iões Zn^{2+} à solução.

d) Ânodo (oxidação): $\text{Zn} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \quad E^{\circ}_{\text{oxi}} = + 0,76 \text{ V}$

Cátodo (redução): $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu} \quad E^{\circ}_{\text{red}} = + 0,34 \text{ V}$

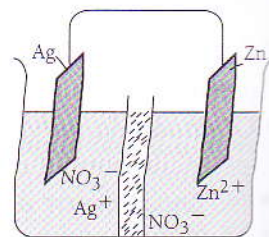
Global: $\text{Zn (s)} + \text{Cu}^{2+} (\text{aq}) \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} (\text{aq}) + \text{Cu (s)} \quad \Delta E = 0,76 + 0,34$
 $\Rightarrow \Delta E = 1,10 \text{ V}$

Nota: Repare que na reacção de redução o valor do potencial mudou de sinal, porque se trata do potencial de redução.

e) Neste caso podemos retirar o valor do resultado obtido na reacção global ou aplicar a fórmula: $\Delta E = E^{\circ}_{\text{oxi}(\text{ânodo})} - E^{\circ}_{\text{oxi}(\text{cátodo})} \Rightarrow \Delta E = 0,76 - (-0,34)$
 $\Rightarrow \Delta E = + 1,10 \text{ V}$

Exercícios de consolidação

- Observe o esquema duma pilha.
 - Qual é o ânodo da pilha? Justifique.
 - Qual é o pólo positivo da pilha? Justifique.
 - Qual é a lâmina que diminui de tamanho?
 - Quais são os iões cuja concentração aumenta?
 - Qual é o sentido do movimento dos electrões?
 - Escreva as semi-reacções e a reacção global da pilha.
 - Qual a diferença de potencial da pilha?
- Tem-se uma pilha constituída por eléctrodos de alumínio ($\text{Al}^0/\text{Al}^{3+}/+ 1,66 \text{ V}$) e níquel ($\text{Ni}^0/\text{Ni}^{2+}/+ 0,24 \text{ V}$).
 - Qual é o cátodo da pilha?
 - Qual é o eléctrodo que cede electrões?
 - Qual é a diferença de potencial da pilha?
 - Para que serve a ponte salina?
 - Faça um esquema da referida pilha.



Electrólise

Quando se dissolve uma substância iónica, por exemplo em água, ocorre a formação de iões. Porém, se submetermos esta solução à passagem de uma corrente eléctrica, como mostra a figura 4.3, os iões positivos ou catiões vão-se deslocar em direcção ao eléctrodo negativo e os iões negativos ou aniões vão se deslocar em direcção ao eléctrodo positivo. Isto deve-se ao facto da atracção recíproca entre cargas de sinais opostos.

Devido ao facto de os catiões se deslocarem para o eléctrodo negativo, este é também designado cátodo. Assim, o eléctrodo positivo é designado ânodo, porque é para onde se deslocam os aniões. Assim,

- Cátodo é o eléctrodo negativo.
- Ânodo é o eléctrodo positivo.

A consequência do movimento dos catiões, em direcção ao cátodo e dos aniões em direcção ao ânodo, pode ser a decomposição da substância dissolvida. A este fenómeno dá-se o nome de *electrólise*.

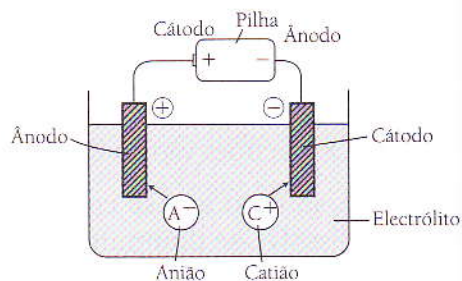


Fig.4.3 Electrólise.

Definição

A electrólise é o fenómeno que consiste na decomposição de uma substância devido à passagem de corrente eléctrica.

Vimos anteriormente, que a electrólise é um tipo de reacção redox. Também vimos que durante a electrólise, os cations são atraídos para o eléctrodo negativo (ou cátodo) onde recebem electrões e por isso são reduzidos. Os aniões são atraídos pelo eléctrodo positivo (ou ânodo) onde cedem os seus electrões, isto é, sofrendo oxidação. Por exemplo, durante a electrólise do brometo de chumbo (II) derretido, as semi-reacções são:

Redução (ocorre no cátodo ou pólo negativo): $\text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Pb}$

Oxidação (ocorre no ânodo ou pólo positivo): $2\text{Br}^- \longrightarrow \text{Br}_2 + 2\text{e}^-$

Assim, podemos concluir que:

- A electrólise é uma reacção redox.
- Durante a electrólise, a reacção de redução ocorre no cátodo.
- Durante a electrólise, a reacção de oxidação ocorre no ânodo.

Repare que tanto na pilha como na electrólise a reacção de redução ocorre no cátodo e a de oxidação ocorre no ânodo. Porém, na pilha, o ânodo é o pólo negativo mas na electrólise é o pólo positivo. Consequentemente, na pilha o cátodo é o pólo positivo mas na electrólise é o pólo negativo. Isto deve-se ao facto dos fenómenos que decorrem na pilha serem contrários aos que decorrem durante a electrólise.

Reacções da electrólise

Electrólise de uma solução aquosa de NaCl

Quando uma solução aquosa de NaCl é electrolisada, há libertação de gás hidrogénio no cátodo e do gás cloro no ânodo, figura 4.4.

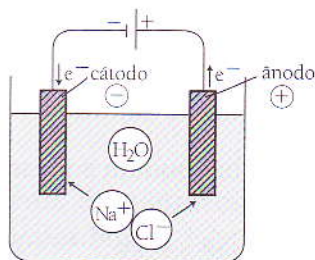
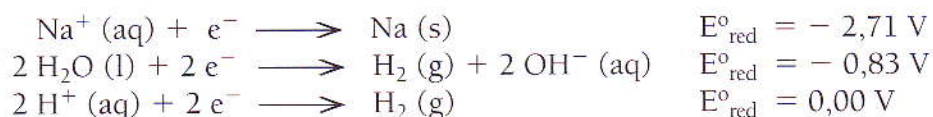


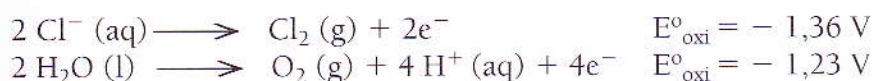
Fig.4.4 Electrólise de uma solução de NaCl.

a) No cátodo são possíveis três reacções:

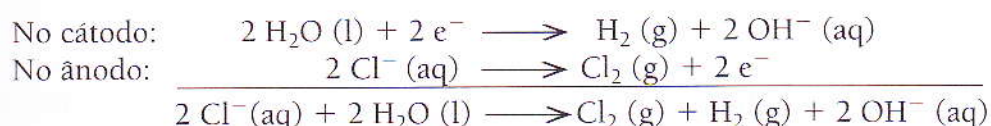


Já sabemos que no cátodo ocorre a reacção de redução. Por isso, destas três reacções a que tem maior probabilidade de ocorrer é a que tiver maior potencial normal de redução. Porém, a experiência mostra que a segunda reacção é a que ocorre, pelo simples facto de a concentração de iões H^+ ser muito pequena para que a reacção ocorra.

b) No ânodo são possíveis duas reacções:



De acordo com os potenciais de oxidação, a reacção mais provável de ocorrer é a última, porque possui maior potencial normal de oxidação. Porém, experimentalmente verifica-se que ocorre a primeira reacção. Assim, a reacção global da electrólise numa solução de NaCl é:



Electrólise de NaCl fundido

O NaCl fundido contém iões Na^+ e Cl^- , que podem mover-se para os eléctrodos inertes ou de platina negativo e positivo, respectivamente, figura 4.5.

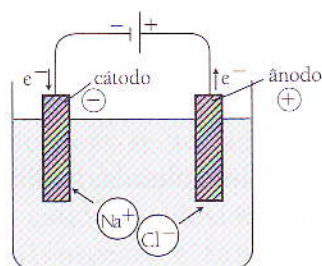
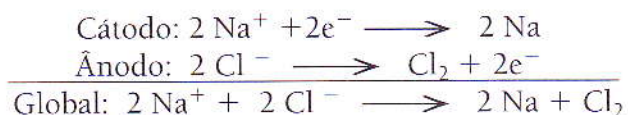


Fig.4.5 Electrólise de NaCl fundido.

As semi-equações e a reacção global podem ser escritas na forma:



Leis da Electrólise - Leis de Faraday

1.^a Lei: A massa da substância electrolisada, bem como as das substâncias formadas nos eléctrodos, é directamente proporcional à carga eléctrica que atravessa a solução ($m \sim Q$).

2.^a Lei: A massa da substância electrolisada, bem como as das substâncias formadas nos eléctrodos, é directamente proporcional ao equivalente-grama ($m \sim E$).

Assim, podemos escrever,

$$m = K \cdot Q \cdot E$$

onde:

m é a massa, K é uma constante, Q é a carga eléctrica e E é o equivalente-grama.

Experimentalmente verificou-se que:

$$K = \frac{1}{96500}$$

Assim, teremos finalmente,

$$m = \frac{1}{96500} Q \cdot E$$

Nota: A carga de 96500 C é chamada Faraday (F).

Da Física a quantidade de carga eléctrica pode ser determinada pela expressão: $Q = I \cdot t$

Onde I é a intensidade da corrente e t é o tempo. Assim, a massa também pode ser determinada pela expressão:

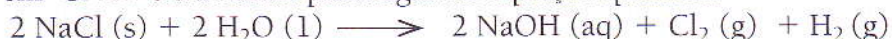
$$m = \frac{E \cdot I \cdot t}{96500}$$

Exercícios de consolidação

1. Realizou-se uma electrólise de uma solução aquosa de ZnCl_2 durante 3 min e 13 s com uma corrente de intensidade igual a 1,5 A. Determine a massa de zinco que se deposita.
2. Qual é o tempo necessário para se obter 3,175 g de cobre (equivalente-grama do cobre é 31,75 g) a partir da electrólise de uma solução de CuSO_4 , sabendo que a corrente é de 100 A?
3. a) Que intensidade de corrente deve atravessar uma cuba electrolítica para que sejam consumidos 2 Faraday por hora?
b) Quantos átomos de cobalto serão depositados ($M_{\text{Co}} = 58,9 \text{ g/mol}$)?

(Exame- 2.^a Época, 1997)

4. A electrólise da solução aquosa de cloreto de sódio efectuada com eléctrodos inertes em CNTP é traduzida pela seguinte equação química:



Dados: $E^\circ \text{Na/Na}^+ = + 2,71 \text{ V}$; $E^\circ \text{H}_2/2\text{H}^+ = 0,00 \text{ V}$; $E^\circ \text{Cl}_2/2\text{Cl}^- = - 1,36 \text{ V}$; 35,5 u.m.a.

- Escreva a equação da reacção anódica.
- Explique por que é que os iões do metal sódio não são reduzidos no cátodo.
- Calcule o volume em litros do gás cloro libertado nesta reacção quando se utiliza uma corrente eléctrica de 9650 A durante 1 minuto e 40 segundos.

(Exame- 2.ª Época, 1998)

5. Considere o processo de electrólise de uma solução aquosa de H_2SO_4 com eléctrodos inertes, indique:

- A equação química do processo que ocorre no ânodo.
- A equação química do processo que ocorre no cátodo.
- A equação da reacção total.
- O que é que acontece com o pH desta solução?

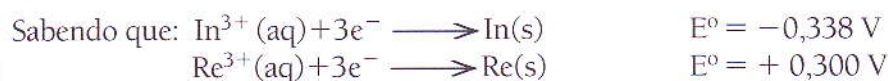
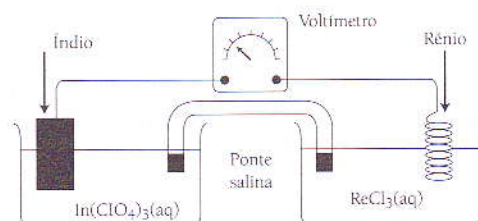
(Exame- 2.ª Época, 1999)

6. Dadas as semi-equações:



- Escreva a equação que representa a reacção global da pilha.
- Indique o ânodo e o cátodo.
- Calcule a força electromotriz da pilha.

7. O esquema seguinte representa uma célula galvânica:



e considerando o processo espontâneo, responda:

- Qual é o electrodo que representa o ânodo?
- Qual é o sentido do fluxo de electrões no fio que liga os eléctrodos?
- Escreva a equação da reacção total da célula.

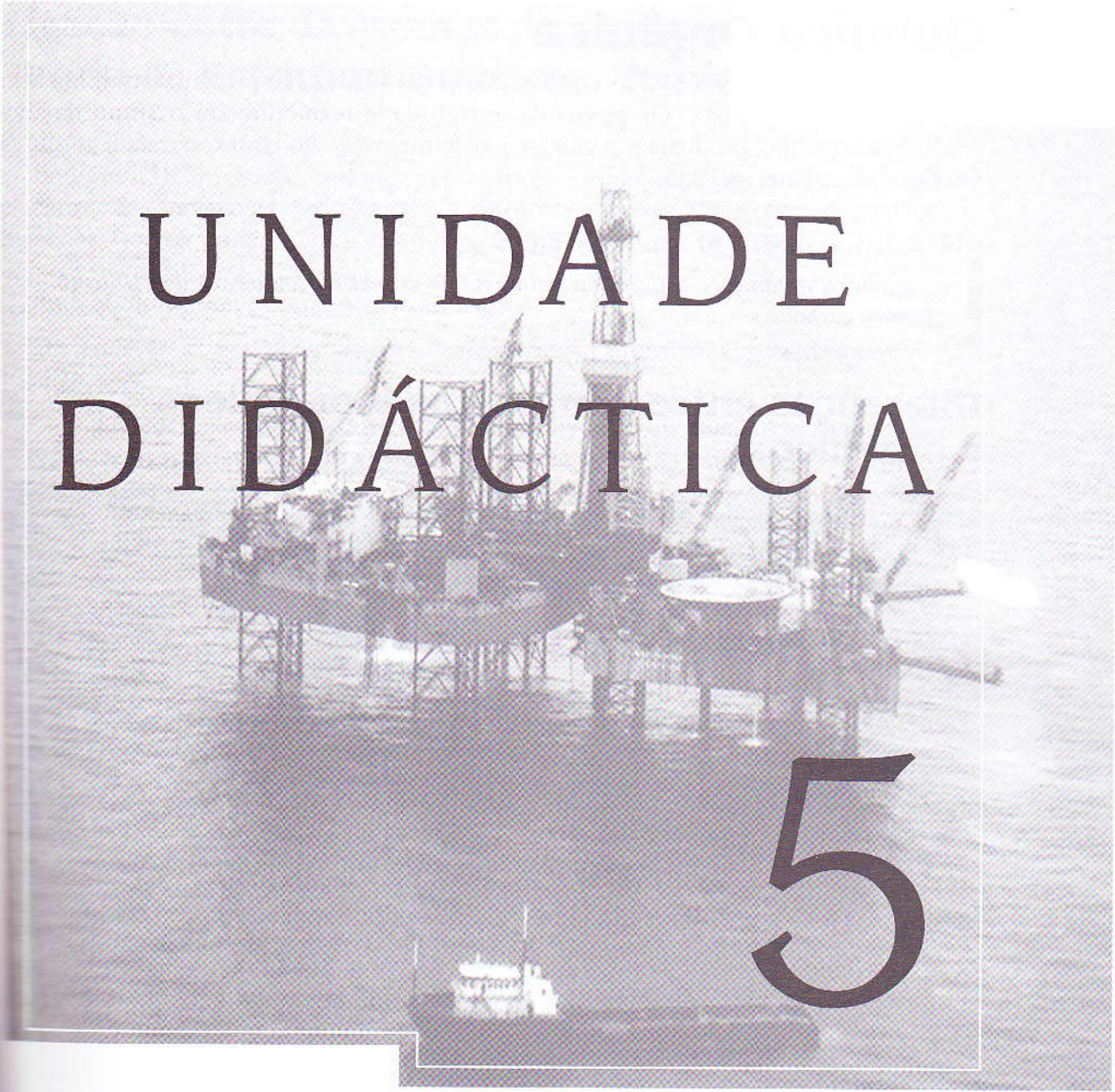
(Exame- 2.ª Época, 2000)

8. De uma pilha são conhecidas as semi-reacções e os respectivos potenciais padrão de redução:



- Escreva a equação da reacção global da pilha.
- Qual é o ânodo e qual é o cátodo?
- Qual é a força electromotriz da pilha?

(Exame- 2.ª Época, 2000)



UNIDADE DIDÁTICA

5

Química Orgânica



Química Orgânica

Os compostos orgânicos são conhecidos já há muito tempo em virtude da sua aplicação na vida diária. Os povos da antiguidade fermentavam o sumo da uva produzindo o vinho, produziam o vinagre por fermentação do vinho, extraíam gorduras e azeite dos animais e plantas, etc.

Definição

Química orgânica é a parte da química que estuda os compostos do elemento químico carbono.

Diferenças entre compostos inorgânicos e orgânicos

Compostos inorgânicos	Compostos orgânicos
Muitas vezes formados por ligação iónica ou pelo menos com acentuado carácter iónico.	Formados por ligação covalente.
São muitas vezes electrólitos: sais, ácidos, bases em solução aquosa.	Raramente solúveis em água. Raramente formam electrólitos.
Pontos de fusão e de ebulição elevados, muitos são sólidos cristalinos – ligação iónica.	Pontos de fusão e de ebulição relativamente baixos, menores que 400 °C. Muitos são líquidos à temperatura ambiente. Carácter covalente.
Densidades variáveis e por vezes grandes.	Têm, na maior parte das vezes, a densidade menor e aproximada a um.
Grande estabilidade térmica (metais).	Facilmente decompõem-se pelo calor, são pouco resistentes a temperaturas maiores que 500 °C.
Raramente combustíveis.	Quase todos são combustíveis.
As reacções são maioritariamente rápidas.	As reacções são lentas e reversíveis.
Têm às vezes, acentuado efeito térmico (exo e endotérmicas).	Efeito térmico fraco. A diferença entre a energia final e a inicial muito menor. Têm reacções raramente unívocas.

Ocorrência e aplicação dos compostos orgânicos

Os compostos orgânicos são constituídos pelos elementos C, H, O, N, S, P e X (onde X = halogéneos (F, Cl, Br, I)). Na natureza, os compostos orgânicos ocorrem tanto em organismos vegetais como animais; no petróleo bruto, gás natural, etc.

Os compostos orgânicos são usados como:

Combustíveis, medicamentos, fermentos, hormonas, vitaminas, bebidas, plásticos, borrachas, explosivos, insecticidas, adubos, etc.



Ligação entre os átomos de carbono.

Teoria da Estrutura Química – Teoria de Butlerov

Butlerov (1828 - 1868), químico russo, formulou, em 1861, a teoria que explica a estrutura das moléculas. Segundo ele, a estrutura química é a sequência com que se ligam os átomos numa molécula, ou seja, a ordem em que os átomos se ligam, bem como a sua influência recíproca.

Butlerov formulou os seguintes postulados:

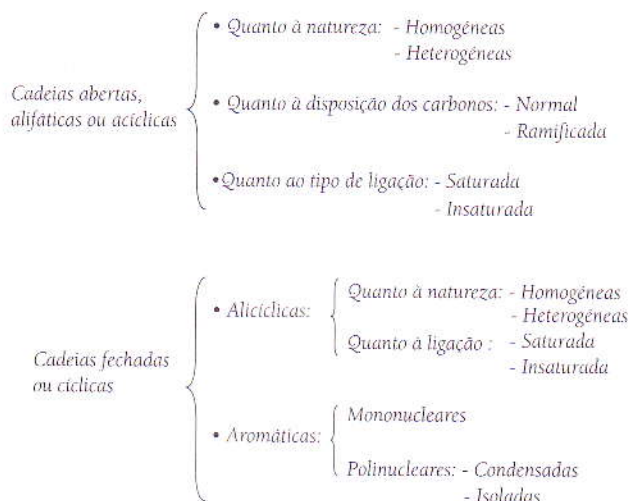
1. Nas moléculas, os átomos ligam-se entre si numa ordem sucessiva segundo as suas valências.
2. As propriedades das substâncias são determinadas pelo tipo de átomos, sua quantidade, ordem de ligação na molécula e pela sua influência mútua na molécula.
3. O carbono é tetravalente, isto é, tem valência IV. Esta pode aparecer em ligações simples, duplas ou triplas.
4. Os átomos de carbono têm a propriedade de se ligarem entre si formando cadeias carbônicas.

Cadeias carbônicas

Definição

Cadeia carbônica é a sequência de átomos de carbono ligados entre si por ligação covalente.

As cadeias carbônicas podem ser resumidas pelo seguinte esquema:

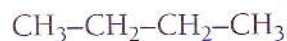
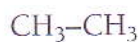


Exercícios de consolidação

- Com base no esquema apresentado, e que já conhece da 10.^a classe, responda às questões que se seguem:
 - Como se classificam as cadeias carbônicas?
 - Como se classificam as cadeias carbônicas abertas quanto à natureza? E quanto ao tipo de ligação? E quanto à disposição dos átomos de carbono?
 - Como se classificam as cadeias carbônicas fechadas?
 - Como se classificam as cadeias carbônicas fechadas quanto à natureza? E quanto ao tipo de ligação?
- Dê um exemplo de uma cadeia:
 - Aberta, heterogênea, saturada e linear, de 5 carbonos (fórmula racional).
 - Aberta, homogênea, insaturada e linear, de 6 carbonos (fórmula estrutural).
 - Fechada, não aromática e homocíclica, de 4 carbonos (fórmula racional).
 - Aberta, homogênea, insaturada, ramificada, de 7 carbonos (fórmula racional).
- Escreva as fórmulas moleculares de cada composto representado no exercício anterior.
- Escreva as fórmulas empíricas dos compostos do exercício anterior.

Série homóloga**Definição**

Série homóloga é o conjunto de compostos cujas moléculas diferem entre si por um número inteiro de grupos metileno ($-\text{CH}_2-$).

**Funções orgânicas**

Diferentemente dos compostos inorgânicos em que são conhecidos apenas 4 funções, em química orgânica são conhecidas muitas funções:

Hidrocarbonetos; Álcoois; Fenóis; Éteres; Aldeídos; Cetonas; Ácidos carboxílicos; Ésteres; Aminas; Amidas; Proteínas; Carbohidratos; etc.

Hidrocarbonetos**Definição**

Hidrocarbonetos são compostos que apresentam apenas átomos de carbono e de hidrogênio na sua composição.

Eles subdividem-se em: alcanos, alcenos, alcinos, aromáticos, ciclo-alcanos, ciclo-alcenos, ciclo-alcinos, etc.

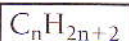


Alcanos ou parafinas

Definição

Alcanos são hidrocarbonetos de cadeia aberta que apresentam apenas ligação simples entre átomos de carbono.

Fórmula geral



onde:

n – número de átomos de carbono

$2n + 2$ – número de átomos de hidrogênio

Para $n = 1 \longrightarrow CH_4$; $n = 2 \longrightarrow C_2H_6$; $n = 3 \longrightarrow C_3H_8$

Nº de carbonos	Fórmula molecular (C_nH_{2n+2})	Fórmula racional
1	CH_4	CH_4
2	C_2H_6	$CH_3 - CH_3$
3	C_3H_8	$CH_3 - CH_2 - CH_3$
4	C_4H_{10}	$CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_3$
5	C_5H_{12}	$CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_3$
....	...	...

Comparando os compostos presentes no quadro acima, podemos notar que a diferença entre o primeiro e o segundo é de um grupo ($-CH_2-$), grupo metileno. O mesmo se nota entre o segundo e o terceiro e assim sucessivamente. Portanto, estão representados na tabela alguns representantes da série homóloga dos alcanos.

Nomenclatura

Nomenclatura oficial ou IUPAC (União Internacional da Química Pura e Aplicada).

Para alcanos normais

Existem os prefixos listados na tabela abaixo para indicar o número de átomos de carbono existentes em cada cadeia.

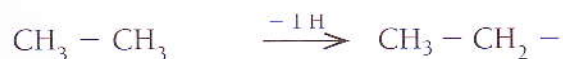
Nº carbonos	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Prefixo	Met	Et	Prop	But	Pent	Hex	Hept	Oct	Non	Dec

Regra*Prefixo + terminação «ano»*CH₄ – MetanoCH₃ – CH₃ – EtanoCH₃ – CH₂ – CH₃ – PropanoCH₃ – CH₂ – CH₂ – CH₃ – ButanoCH₃ – CH₂ – CH₂ – CH₂ – CH₃ – Pentano**Para alcanos ramificados****Regra**

- 1.º Identifica-se a cadeia principal, que é a mais longa sucessão de átomos de carbono na cadeia.
- 2.º Numera-se os átomos de carbono na cadeia, iniciando de um dos lados, tal que os radicais constem em carbonos com os menores números possíveis.
- 3.º Referenciam-se os nomes dos radicais de forma sequenciada, obedecendo à ordem alfabética das iniciais dos nomes dos radicais ou de complexidade crescente do tamanho do radical.
- 4.º Para cada radical especifica-se o número correspondente ao do carbono de seu posicionamento na cadeia. Ou cada ramificação terá um número que indica a sua posição na cadeia principal.

Radicais derivados dos alcanos – radicais alquilo**Definição**

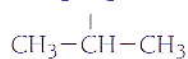
Radical é um átomo ou grupo de átomos que apresenta uma ou mais valências livres.

**Nomenclatura****Regra***Prefixo + terminação «il» ou «ilo»*

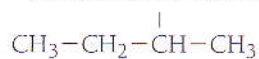
Nº carbonos	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Prefixo	Met	Et	Prop	But	Pent	Hex	Hept	Oct	Non	Dec
Radical	Metil	Etil	Propil	Butil	Pentil	Hexil	Heptil	Octil	Nonil	Decil

Também existem os radicais:

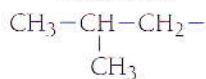
Isopropilo



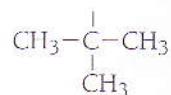
Secundário butilo



Isobutilo



Tércio butilo ou terciário butilo



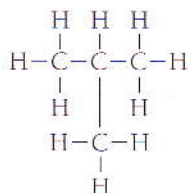
Isomeria

Definição

Isomeria é o fenômeno em que dois ou mais compostos apresentam a mesma fórmula molecular mas diferem na fórmula estrutural.

Isômeros – são substâncias que apresentam a mesma fórmula molecular mas com diferentes fórmulas estruturais.

Os isômeros são representados na fórmula estrutural:



Tipos de isomeria

No geral, existem dois tipos de isomeria: a isomeria plana e a isomeria estrutural.

A isomeria plana é aquela em que se «imagina» que a observação é feita considerando a substância como se estivesse no plano (no «chão»). Assim, esta subdivide-se em: isomeria plana de cadeia, plana de posição e isomeria de função.

A isomeria plana de cadeia é a ocorrência de duas ou mais substâncias de mesma fórmula molecular mas com estruturas que diferem no tipo de cadeias. A isomeria plana de cadeia é comumente designada apenas de isomeria de cadeia.

A isomeria plana de posição é a ocorrência de duas ou mais substâncias de mesma fórmula molecular mas com estruturas que diferem entre si na posição de certos radicais ou mesmo ligações. Esta é mais conhecida por apenas isomeria de posição.

A isomeria de função é a ocorrência de duas ou mais substâncias de mesma fórmula molecular mas que pertencem a funções químicas diferentes.

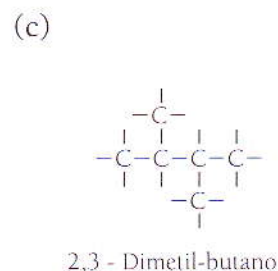
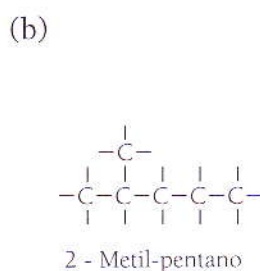
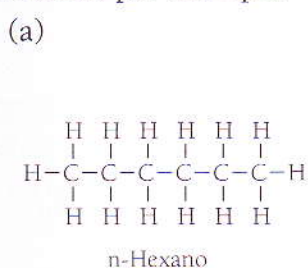
A isomeria estrutural é aquela em que se «imagina» que a observação da substância é feita considerando-a como se estivesse no espaço tridimensional, suspensa. Onde o observador pode-se posicionar em qualquer posição. Procura-se identificar o real posicionamento átomo por átomo de cada substância em relação à outra.

A isomeria estrutural pode ser geométrica ou *cis-trans* e isomeria óptica.

Isomeria dos alcanos

Dos vários tipos de isomeria referidos anteriormente, em alcanos ocorre a isomeria de cadeia e de posição.

Com a fórmula molecular C_6H_{14} , podemos formar compostos com estruturas diferentes, por exemplo:

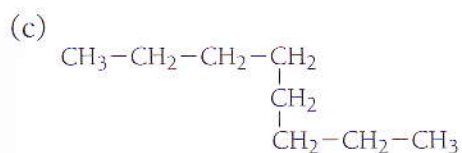
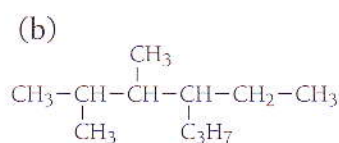
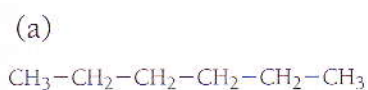


Pela configuração, o composto (a) é linear mas, o (b) é ramificado, logo entre eles ocorre a isomeria de cadeia, pois uma é cadeia normal ou linear e outra, ramificada.

Entre os compostos (b) e (c), os radicais aparecem em posições diferentes, num o radical metil está no carbono número (2) e, no outro, está no carbono número (3). Portanto, a diferença entre eles reside no posicionamento dos radicais.

Exercícios de consolidação

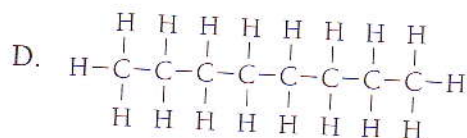
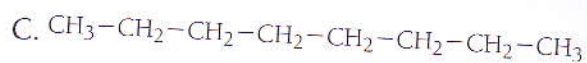
1. Assinale com «V» as afirmações verdadeiras e com «F» as falsas.
 - a) Os alcanos, cicloalcanos e hidrocarbonetos aromáticos, pertencem à mesma função.
 - b) Os alcanos não são hidrocarbonetos saturados.
 - c) A fórmula estrutural dá-nos os nomes das funções orgânicas.
 - d) C_2H_5 é um grupo alquilo designado etil.
 - e) A fórmula geral dos alcanos é C_nH_{n+2} .
2.
 - a) Dê nome aos compostos C_2H_6 e $C_{10}H_{22}$.
 - b) Escreva a fórmula molecular do pentano e do nonano.
3. Dê nome aos seguintes alcanos:





4. A seguir estão representadas as fórmulas empírica, molecular, racional e estrutural do octano. Faça a correspondência entre as duas colunas.

1. Empírica
2. Racional
3. Molecular
4. Estrutural



5. Represente a estrutura dos seguintes alcanos usando a fórmula racional.

- a) 2,2,4-Trimetilhexano
- b) Metilpropano
- c) 5-Metildecano

Propriedades físicas dos alcanos

Já sabemos que os alcanos formam uma série homóloga. Porém, os membros desta série apresentam uma mudança gradual das propriedades físicas com o crescimento do número de átomos de carbono na molécula. Isto pode ser visto na destilação do crude oil (petróleo bruto) que é composto por vários alcanos. Basta apenas pensar que do petróleo bruto as refinarias produzem gases para a culinária e soldadura, líquidos como a gasolina e o petróleo, sólidos como graxas, etc.

As propriedades físicas dos alcanos podem ser resumidas da seguinte forma:

- Os pontos de fusão e de ebulição dos alcanos aumentam com o aumento do número de átomos de carbono na molécula:
O ponto de ebulição do propano é de 231 K mas do hexano é de 342 K.
- A densidade também aumenta com o aumento do número de átomos de carbono na molécula.
A densidade do butano é de $0,579 \text{ g/cm}^3$ mas do decano é de $0,730 \text{ g/cm}^3$.
- O estado de agregação, à temperatura ambiente (25°C ou 298 K), também depende do número de átomos de carbono na molécula:
Os primeiros quatro alcanos (de C_1 a C_4) são gases. Os doze seguintes (de C_5 a C_{16}) são líquidos e os restantes são sólidos.
- Todos os alcanos são menos densos do que a água.
- São insolúveis em água.

Os alcanos de cadeia ramificada não apresentam propriedades físicas tão claras e evidentes como os alcanos de cadeia não ramificada. Mas em geral, o efeito da ramificação é a diminuição do ponto de ebulição e da redução da densidade. Por exemplo, o ponto de ebulição do pentano é de 300 K, mas do 2,2 – dimetilpropano é de 283 K, ver tabela 1. Note que os dois compostos têm a mesma fórmula molecular (mesmo número de átomos de carbono e de hidrogénio).

Nome	Fórmula		P.E. (K)
	Estrutural	Molecular	
Pentano	$ \begin{array}{ccccccc} & \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} & \\ & & & & & & \\ \text{H} & - \text{C} & - \text{C} & - \text{C} & - \text{C} & - \text{C} & - \text{H} \\ & & & & & & \\ & \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} & \end{array} $	C_5H_{12}	300
2,2-Dimetilpropano	$ \begin{array}{c} -\text{C}- \\ \quad \\ -\text{C}-\text{C}-\text{C}- \\ \quad \\ -\text{C}- \\ \end{array} $	C_5H_{12}	283

Tabela 1: Influência da ramificação no ponto de ebulição.

Exercício de consolidação

- Assinale com «V» as afirmações verdadeiras e com «F» as falsas.
 - O ponto de ebulição do butano é maior do que o do decano.
 - O ponto de ebulição do propano é menor do que o do decano.
 - O ponto de fusão do heptadecano é menor do que o do nonadecano.
 - A densidade dos alcanos diminui com a diminuição do número de átomos de carbono na molécula.
 - Os alcanos flutuam na água porque a sua densidade é menor.

Métodos de obtenção dos alcanos

Síntese de Wurtz

A síntese ou método de Wurtz baseia-se no uso como reagentes de derivados halogenados de alcanos, isto é, alcanos em que um hidrogénio foi substituído por um halogéneo com o sódio.

Dada a afinidade que o sódio tem em se combinar com halogéneos, ele tende a combinar-se com o halogéneo, o que deixa o radical derivado do alcano com a valência



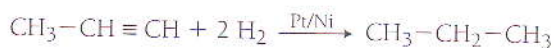
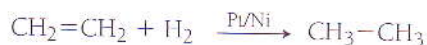
livre. Assim, imaginando um espelho que se coloque de frente ao radical, é lógico que aparece a imagem do radical no espelho numa posição invertida. Portanto, o alcano final surge como sendo o objecto (radical) ligado à sua imagem. Há duplicação do radical outrora ligado ao halogéneo.



n - decano

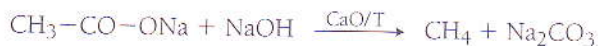
Hidrogenação catalítica dos alkenos ou alcinos

Em presença de catalisadores adequados, a molécula do hidrogénio facilmente se rompe nos seus átomos que se adicionam às ligações dupla ou tripla mediante a quebra destas, formando-se assim alcanos:



Degradação de Dumas

Tal como se refere a designação do método, a degradação é uma destruição. O método Dumas consiste em destruir moléculas de sais orgânicos sob a acção de aquecimento e catalisadores adequados, em presença do hidróxido de sódio. Repare que a «destruição» do sal ocorre sempre da ligação entre o carbono de ligação dupla com o oxigénio e o restante radical alquil.



Propriedades químicas dos alcanos

Reacção de substituição

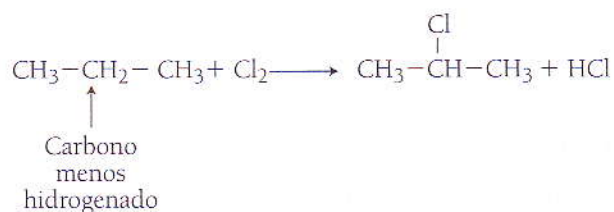
A reacção característica dos alcanos e dos hidrocarbonetos saturados é a reacção de substituição, em que um ou mais átomos de hidrogénio do alcano são substituídos por radicais diversos. Dependendo do tipo de radical que substitua o hidrogénio, advêm designações que elucidam o tipo de substituinte, como por exemplo, halogenação, se for um halogéneo; nitração, se for pelo radical nitro; sulfonação, se for pelo radical sulfato, etc.

Em virtude de no alcano existirem tantos hidrogénios e todos, em princípio, na mesma disponibilidade de serem substituídos (o que levaria para o mesmo reagente à formação de produtos diversos dependendo do hidrogénio considerado como tendo

sido substituído), Markovnikov, químico russo, formulou uma regra que nos permite identificar qual dos hidrogénios é preferencialmente substituído.

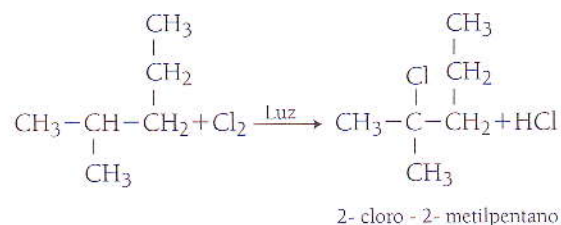
Regra de MARKOVNIKOV

«Em reacções de substituição, não será substituído o hidrogénio ligado ao carbono menos hidrogenado».



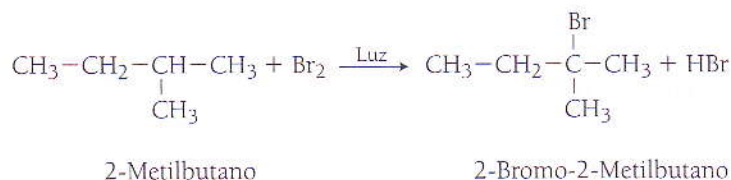
Cloração

Substituição de hidrogénios do alcano pelo cloro. Em alcanos podem ser substituídos todos os hidrogénios sucessivamente.

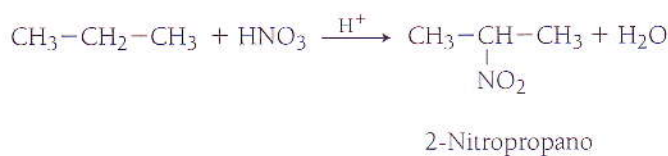


Bromação

Substituição pelo bromo. Nas reacções de substituição deve-se sempre considerar a regra de Markovnikov, pois ajuda-nos a identificar qual dos hidrogénios a substituir.

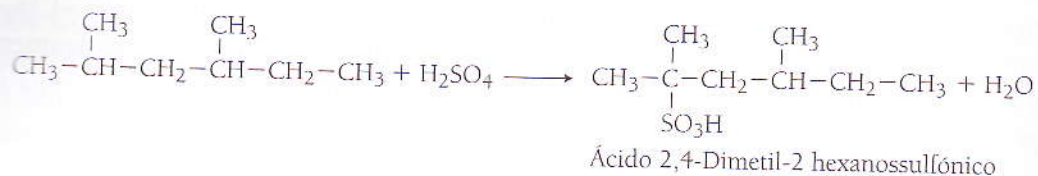


Nitração





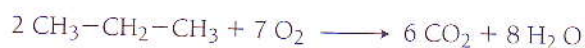
Sulfonação



Reacção de combustão

Como se deve lembrar, a combustão é um caso especial de uma reacção de oxidação caracterizada pela libertação de grandes quantidades de energia. Dependendo da quantidade de oxigénio envolvida no processo, os alcanos podem sofrer uma combustão completa ou incompleta.

Assim, em combustão completa, tem-se sempre como produtos, o gás carbónico e água, enquanto que na combustão incompleta tem-se o monóxido de carbono, carbono e água.



Aplicações

São usados como combustível, fabrico de amoníaco, aldeídos, álcoois, tintas, graxas; em refrigeradores ou frigoríficos; solventes, anestésicos, etc.

Alcenos ou olefinas

Definição

Alcenos são hidrocarbonetos de cadeia aberta que apresentam ligação dupla entre átomos de carbono.

Fórmula geral



onde:

n – número de átomos de carbono

$2n$ – número de átomos de hidrogénio

Nº de carbonos	Fórmula molecular (C_nH_{2n})	Fórmula racional
2	C_2H_4	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$
3	C_3H_6	$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}_2$
4	C_4H_8	$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$
5	C_5H_{10}	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$
6	C_6H_{12}	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$
....	...	...

À semelhança do que foi observado em alcanos, comparando os compostos presentes podemos notar que a diferença entre o primeiro e o segundo é de um grupo ($-\text{CH}_2-$), grupo metileno. O mesmo se nota entre o segundo e o terceiro e assim sucessivamente. Portanto, estão representados na tabela alguns representantes da série homóloga dos alcenos.

Nomenclatura

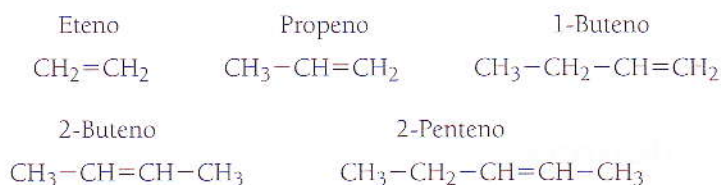
Nomenclatura oficial ou IUPAC (União Internacional da Química Pura e Aplicada)

Para alcenos normais

Regra

Prefixo + terminação «eno»

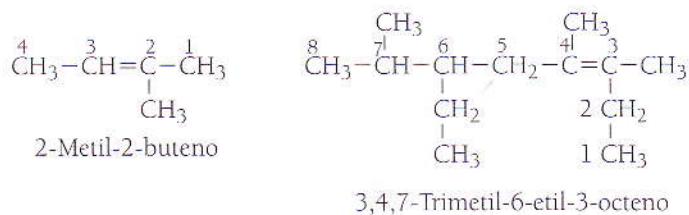
De referir que a partir do representante de quatro átomos de carbono, deve-se especificar a posição da dupla ligação pois, esta varia. A indicação da posição da dupla ligação é feita mediante a numeração da cadeia partindo da extremidade mais próxima da dupla, tal que no início do nome se especifique que esta aparece depois do carbono número X.



Para alcenos ramificados

As regras são semelhantes às dos alcanos, apesar dos alcenos ramificados possuírem algumas especificidades.

- 1.º Identifica-se a cadeia principal, que é a sucessão mais longa possível de átomos de carbono que contempla os carbonos da ligação dupla.
- 2.º Numera-se a cadeia principal, a partir da extremidade mais próxima da dupla ligação.
- 3.º Nomeiam-se os radicais obedecendo à ordem alfabética ou de complexidade crescente dos radicais e termina-se com o sufixo eno, especificando a posição da ligação dupla.

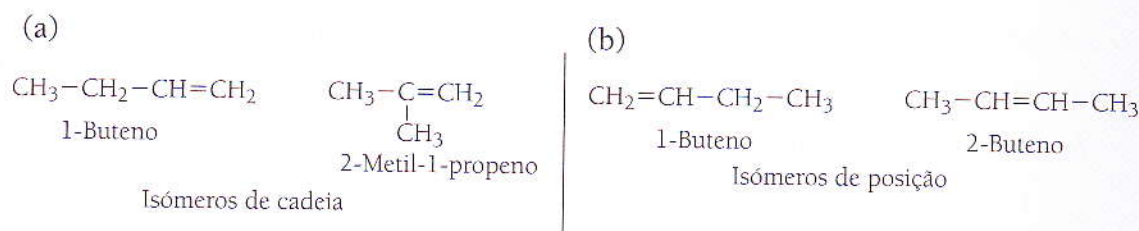




Isomeria dos alcenos

Os alcenos, além da isomeria de cadeia e de posição, também apresentam a isomeria geométrica ou *cis-trans*.

Diante de uma cadeia de alceno normal e alceno ramificado de mesma fórmula molecular, estar-se-á perante isômeros de cadeia. Entretanto, se alcenos de mesma fórmula molecular diferirem na posição dos radicais ou da ligação dupla, os isômeros em referência serão de posição:

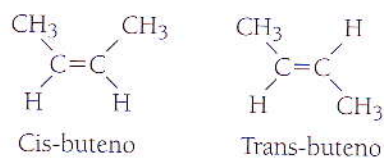


Isomeria geométrica ou *cis-trans*

Este tipo de isomeria, tal como já foi referido, ocorre quando se toma em consideração a disposição das substâncias no espaço tridimensional.

Em termos práticos ocorre a isomeria geométrica quando a cada um dos dois átomos de carbono envolvidos na ligação dupla estiverem ligados dois substituintes diferentes entre si. E, em relação a um plano imaginário (longitudinal ou paralelo à dupla ligação) analisamos o posicionamento das partículas ligadas aos átomos de carbono da dupla ligação. Deve igualmente existir uma partícula ou radical que apareça tanto num como no outro átomo de carbono da dupla.

Se a partícula que aparece nos dois átomos de carbono da dupla ligação estiver do mesmo lado em relação ao plano traçado, dizemos que o composto apresenta a configuração *cis*. E, se a partícula aparecer em planos alternos em relação à linha divisória imaginária, o composto diz-se apresentar a configuração *trans*:



Exercícios de consolidação

- A fórmula geral dos alcenos é:
 A: C_nH_n B: C_nH_{2n} C: $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$
- Escreva a fórmula molecular dos seguintes alcenos:
 a) Hepteno. b) Deceno. c) Noneno.

3. Dê o nome dos seguintes alcenos.



4. Escreva a fórmula estrutural dos seguintes alcenos.

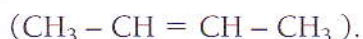
a) 2 - Hexeno

b) 1 - Buteno

c) 2,3 - dimetil - 2 - buteno

5. Represente os isômeros de posição e de cadeia do penteno.

6. Represente a fórmula estrutural dos isômeros *cis* e *trans* do buteno



7. Acha que o composto 1,1- dibromoetano ($\text{Br}_2 - \text{C} = \text{CH}_2$) tem isômeros *cis* e *trans*? Caso sim, represente a sua fórmula estrutural.

Métodos de obtenção de alcenos

Reações de eliminação

Os alcenos são obtidos fundamentalmente por meio de reacções de eliminação, que consistem na retirada de partículas ligadas a átomos de carbono numa dada substância saturada, de tal modo que ficando valências livres, estas recombinam-se, constituindo-se uma ligação dupla.

As substâncias comumente eliminadas são a água e moléculas de halogéneos. Essas substâncias (água e halogéneos) resultam da retirada de um hidrogénio de um dos carbonos e do hidroxilo ou átomo de halogéneo do outro carbono. Assim, o hidrogénio e o hidroxilo ou halogéneo formam a água e molécula de halogéneo, respectivamente.

Com vista a identificar qual deve ser o hidrogénio que deve ser eliminado junto com o hidroxilo ou o átomo de halogéneo, já que existem sempre tantos hidrogénios nos compostos, foi estabelecida por Saytzeff (1875) uma regra, conhecida com o nome do mesmo.

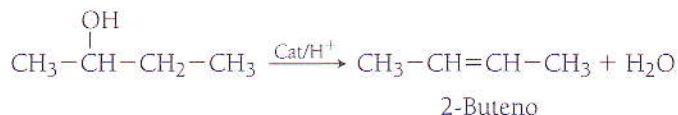
Regra de Saytzeff

«Em reacções de eliminação, é preferencialmente eliminado o hidrogénio do carbono vizinho ao grupo hidróxilo (halogéneo) e que esteja menos hidrogenado.»

Em função da substância a ser eliminada, distinguimos:

Desidratação

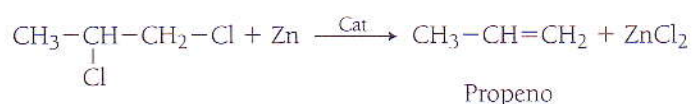
Processo durante o qual há eliminação da água:





Deshalogenação

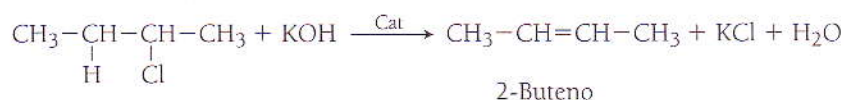
Processo em que se elimina a molécula de halogéneo.



Deshidrohalogenação

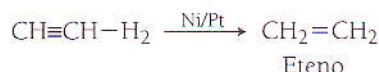
Processo em que se elimina um haleto de hidrogénio (HX).

Haleto de hidrogénio é a designação que se dá a compostos derivados de halogéneos com o hidrogénio (HF, HCl, HBr, HI):



Hidrogenação catalítica dos alcinos

A hidrogenação catalítica de alcinos consiste na adição de hidrogénio aos alcinos em presença de catalisadores adequados, geralmente o Níquel ou a Platina. Nesta reacção, rompe-se a ligação entre átomos de hidrogénio na molécula de hidrogénio e, estes adicionam-se um em cada átomo de carbono directamente envolvido na tripla mediante a quebra de uma das duas ligações.



Propriedades físicas

Os alcenos de 1 a 4 carbonos apresentam-se no estado gasoso.

Os alcenos de 5 a 17 são líquidos e os de 18 carbonos para adiante são sólidos.

São todos menos densos que a água, apresentam pontos de fusão e de ebulição baixos. São insolúveis em água, mas são solúveis em solventes orgânicos.

Propriedades químicas

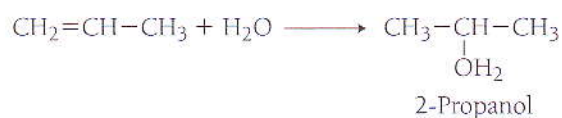
Reacção de adição

A reacção de adição é a reacção característica dos hidrocarbonetos insaturados (alcenos e alcinos), que consiste em adicionar partículas aos dois carbonos outrora envolvidos na dupla ligação, mediante o rompimento desta por acção de catalisadores ou aquecimento.

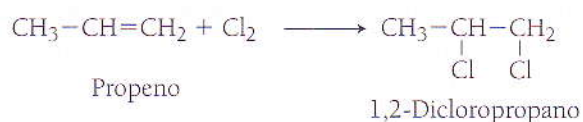
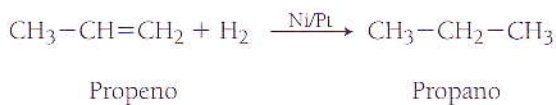
Com vista à uniformização do tipo de produtos a formar, foi estabelecida uma regra para o efeito, a regra de Markovnikov, para reacção de adição.

Regra de Markovnikov

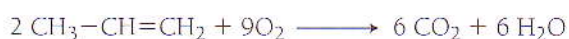
«Em reacções de adição, o hidrogénio ligar-se-á ao carbono mais hidrogenado da dupla ligação».

Hidratação (Adição da água)

Repare que o hidrogénio adicionou-se ao carbono da dupla mais hidrogenado.

Adição de ácidos halogenados (HX)**Adição de halogéneos (X₂)****Adição de hidrogénio (H₂)****Reacção de combustão**

Tal como os alcanos, os alcenos também sofrem a combustão. Esta pode ser tanto completa como incompleta.

**Aplicação**

É usado na síntese de compostos (álcoois, aldeídos), produção de polímeros (plásticos, tubos de canalização), aceleração da maturação de frutos, produção de solventes, narcóticos, combustível, etc.



Alcinos ou alquinos

Definição

Alcinos são hidrocarbonetos de cadeia aberta que apresentam ligação tripla entre átomos de carbono.

Fórmula geral



onde:

n – número de átomos de carbono

$2n - 2$ – número de átomos de hidrogénio

Nº de carbonos	Fórmula molecular (C_nH_{2n-2})	Fórmula racional
2	C_2H_2	$CH \equiv CH$
3	C_3H_4	$CH \equiv CH - CH_3$
4	C_4H_6	$CH \equiv C - CH_2 - CH_3$
5	C_5H_8	$CH_3 - C \equiv C - CH_2 - CH_3$
6	C_6H_{10}	$CH_3 - CH_2 - CH_2 - C \equiv C - CH_3$
....	...	...

Tal como em alcanos e alcenos, comparando os compostos presentes podemos notar que a diferença entre o primeiro e o segundo é de um grupo ($-CH_2-$), grupo metileno. O mesmo se nota entre o segundo e o terceiro e assim sucessivamente. Portanto, estão representados na tabela alguns representantes da série homóloga dos alcinos.

Nomenclatura

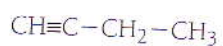
Nomenclatura oficial ou IUPAC (União Internacional da Química Pura e Aplicada)

Para alcinos normais

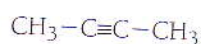
Regra

Prefixo + terminação «ino»

De referir que a partir do representante de quatro átomos de carbono, deve-se especificar a posição da tripla ligação pois, esta varia. A indicação da posição da tripla ligação é feita mediante a numeração da cadeia partindo da extremidade mais próxima da tripla, tal que no início do nome se especifique que esta aparece depois do carbono número X.



1-Butino

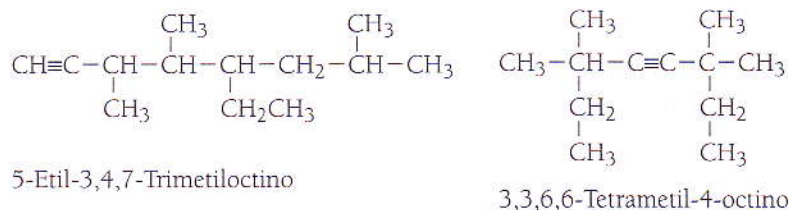


2-Butino

Para alcinos ramificados

As regras são semelhantes às observadas nos alcenos.

- 1.º Identifica-se a cadeia principal, que é a sucessão mais longa possível de átomos de carbono, que contempla os carbonos da ligação tripla.
- 2.º Numera-se a cadeia principal, a partir da extremidade mais próxima da tripla ligação.
- 3.º Nomeiam-se os radicais obedecendo à ordem alfabética ou de complexidade crescente dos radicais e termina-se com o sufixo ino, especificando a posição da ligação tripla.

**Propriedades físicas**

Os alcinos de 1 a 4 carbonos apresentam-se no estado gasoso.

Os alcinos de 5 a 17 são líquidos e os de 18 carbonos para adiante, são sólidos.

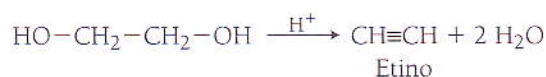
São todos menos densos que a água, apresentam pontos de fusão e de ebulição baixos. São insolúveis em água, mas são solúveis em solventes orgânicos.

Métodos de obtenção de alcinos

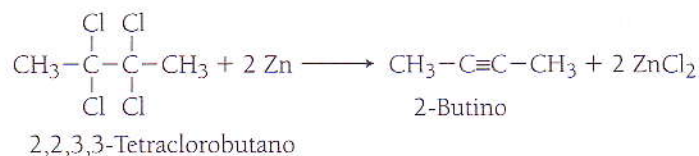
As reacções de eliminação constituem o método básico de obtenção de todos os compostos de ligação múltipla (alcenos e alcinos). Assim são válidas as eliminações apresentadas como formas de obtenção de alcenos. Com a particularidade de em alcinos serem sempre eliminadas duas moles da substância em referência. As eliminações em causa, obedecem sempre à regra que as rege, a regra de Saytzeff.

Desidratação

Processo durante o qual há eliminação da água:

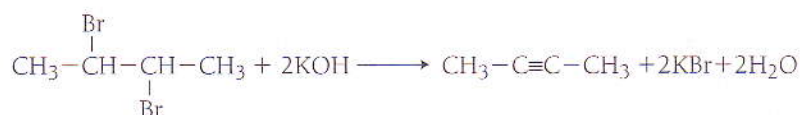
**Deshalogenação**

Processo em que se elimina a molécula de halogéneo:



Deshidrohalogenação

Processo em que se elimina um haleto de hidrogénio (HX).

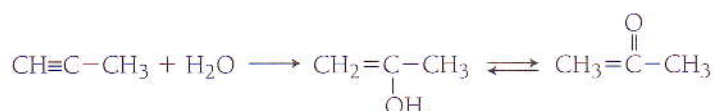


Propriedades químicas

Como hidrocarbonetos insaturados, os alcinos reagem de forma idêntica à dos alkenos, baseada em reacções de adição.

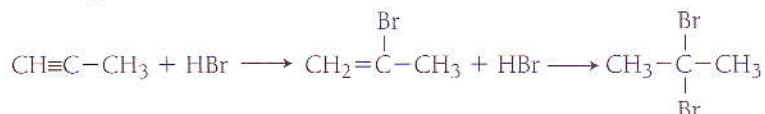
Os alcinos adicionam nas suas moléculas, a água, os halogéneos bem como haletos de hidrogénio, obedecendo sempre à regra de Markovnikov para reacções de adição. Os alcinos podem adicionar duas moles de moléculas do seu reagente até à sua saturação.

Adição da água (Hidratação)

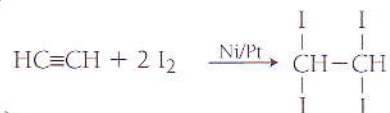


Repare que o hidrogénio adicionou-se ao carbono da dupla mais hydrogenado.

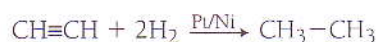
Adição de ácidos halogenados (HX)



Adição de halogéneos (X₂)



Adição de hidrogénio (H₂)



Reacção de combustão

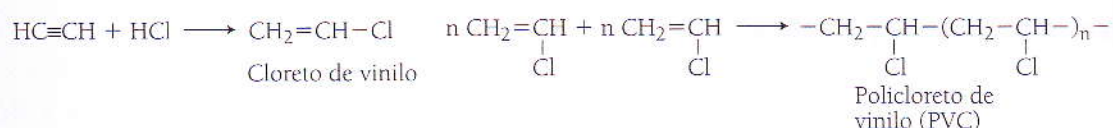
Tal como os alcanos e alkenos também os alcinos sofrem a combustão. Esta pode ser tanto completa como incompleta.



Reacção de polimerização

A polimerização é uma reacção em que a partir de unidades pequenas, os monómeros, por repetição sucessiva, formam-se estruturas grandes, os polímeros.

A polimerização pode ocorrer tanto por acção de calor como por acção de catalisadores, em que os monómeros acabam por sofrer a quebra da ligação múltipla (dupla ou tripla), ligando-se uns aos outros originando estruturas gigantes.



Aplicação

Os alcinos são usados, em processos oxi-acetilénicos (corte e soldadura de metais); síntese de produtos como cetonas, aldeídos, ácidos carboxílicos, produção de polímeros (plásticos, fibras sintéticas, borracha), solventes e combustíveis.

Exercícios de consolidação

- Dê nome aos compostos C_4H_6 e C_8H_{14} .
 - Dê a fórmula molecular do propino e do 3-hexino.
- Qual é a fórmula geral dos alcinos?
 - $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$
 - C_nH_{2n}
 - $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$
- Represente a fórmula estrutural do 1-Butino.
- Quais são os produtos duma reacção de combustão completa?
 - Monóxido de carbono e água.
 - Dióxido de carbono e monóxido de carbono.
 - Dióxido de carbono e água.
- Qual das seguintes reacções de combustão completa do etino é correcta?
 - $\text{C}_2\text{H}_2 + \frac{3}{2} \text{O}_2 \longrightarrow 2\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$
 - $\text{C}_2\text{H}_2 + \frac{5}{2} \text{O}_2 \longrightarrow 2\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
 - $\text{C}_2\text{H}_2 + 2\text{CO}_2 \longrightarrow 2\text{CO}_2 + \text{H}_2$
- Qual das seguintes afirmações é a correcta?
 - Numa reacção de adição formam-se dois ou mais produtos.
 - Numa reacção de adição duas moléculas combinam-se e formam um só produto final.
 - Numa reacção de adição uma molécula divide-se e forma dois compostos.



7. Qual das seguintes reacções de adição de hidrogénio ao etino é correcta?
- a) $C_2H_2 + 2H_2 \longrightarrow C_2H_2$
 b) $C_2H_2 + 2H_2 \longrightarrow C_2H_4$
 c) $C_2H_2 + 2H_2 \longrightarrow C_2H_6$
8. Escreva a reacção de adição do cloro ao etino.
9. Dê nome ao composto correcto formado na pergunta anterior.
10. Escreva os dois possíveis produtos das seguintes reacções e dê o seu nome.
- | | | |
|----------------------------|-----------------------------|---------------------------|
| (a) | (b) | (c) |
| $CH_3C\equiv CH$ e H_2 . | $CH_3C\equiv CH$ e Br_2 . | $CH_3C\equiv CH$ e HI . |

Hidrocarbonetos aromáticos

Definição

Aromáticos são hidrocarbonetos que apresentam um ou mais anéis aromáticos (benzeno) na sua estrutura.

São assim chamados porque os primeiros membros obtidos do carvão mineral e do petróleo bruto, tinham «cheiro agradável» – aroma. Assim pensou-se que todos o fossem. Entretanto, na realidade não o são.

O representante mais simples desta sub-função é o benzeno (C_6H_6).

Estrutura do benzeno

Desde 1834, que a estrutura molecular do benzeno é conhecida por C_6H_6 . Contudo, a fórmula molecular exacta constituiu um problema durante muitos anos. Pois, o elevado número de átomos de hidrogénio em relação ao número de átomos de carbono, o benzeno deveria ser claramente um composto altamente insaturado.

O problema foi resolvido por Kekulé em 1865. Ele propôs uma estrutura cíclica na qual os carbonos são unidos alternadamente por duplas ligações, figura 5.1.

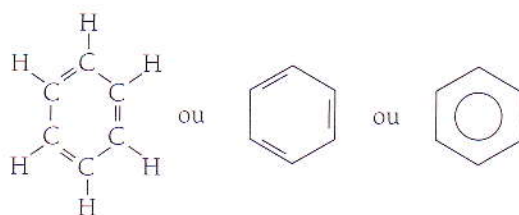
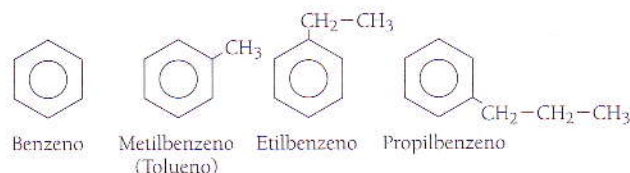


Fig. 5.1 Estrutura do benzeno proposta por Kekulé.

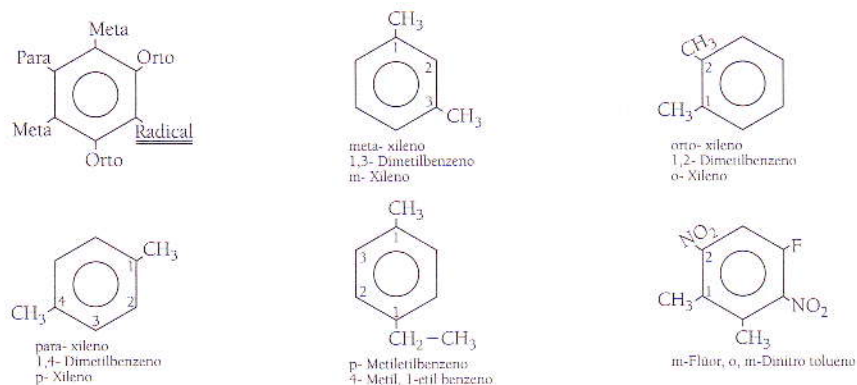
Alguns membros da série homóloga dos hidrocarbonetos aromáticos



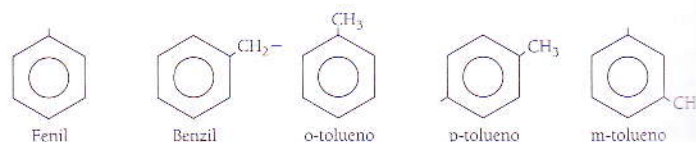
Grupo que substitui o «H»	Nome sistemático
Metil, $-\text{CH}_3$	Metilbenzeno
Cloro, $-\text{Cl}$	Clorobenzeno
Nitro, $-\text{NO}_2$	Nitrobenzeno
Hidroxi, $-\text{OH}$	Fenol
Amino, $-\text{NH}_2$	Fenilamina
Ácido carboxílico, $-\text{COOH}$	Ácido benzenocarboxílico

Tabela 2: Átomos ou grupos que podem substituir os átomos de hidrogénio na molécula do benzeno.

Quando ao anel benzeno já estiver ligado um determinado radical, os outros 5 átomos de carbono do anel tomam designações específicas, em relação ao radical em questão.



Alguns radicais aromáticos



Propriedades físicas

Os aromáticos de um anel são líquidos incolores; os de dois ou mais anéis são sólidos. São inflamáveis, combustíveis e formam uma mistura explosiva com o ar. São insolúveis em água mas solúveis em solventes orgânicos.

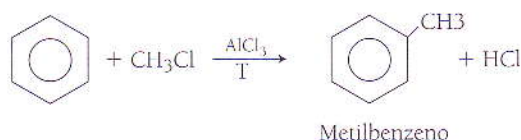
Propriedades químicas

Os aromáticos apresentam preferencialmente reacções de substituição (substituição de hidrogénios do anel). Após a primeira substituição, as subseqüentes ocorrem em posições definidas do anel, dependendo do carácter dirigente do radical já existente.

Radicais meta são radicais que dirigem os outros radicais a posições meta do anel, em relação a esse radical inicial.

Sulfonação**Reacção de combustão****Reacção de alquilação: Reacção de Friedel-Crafts**

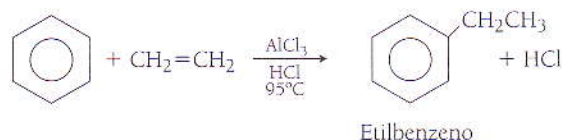
Já sabe que o cloreto de alumínio pode ser usado como catalisador na reacção de substituição de halogéneos no anel do benzeno. O mesmo catalisador pode ser usado para a reacção de substituição de halogenoalcanos no benzeno. Por exemplo, quando o benzeno é aquecido com o clorometano, na presença do cloreto de alumínio, ocorre uma reacção de substituição e forma-se o metilbenzeno. Assim,



Este é um exemplo duma reacção de Friedel-Crafts.

Este tipo de reacção ocorre entre os hidrocarbonetos aromáticos com os alcenos, álcoois e halogenoalcanos.

Outro exemplo é a reacção entre o eteno e o benzeno na presença do cloreto de alumínio e o ácido clorídrico na formação do etilbenzeno.

**Exercícios de consolidação**

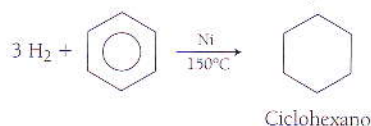
1. Faça a reacção de substituição do benzeno com o bromo na presença do cloreto de alumínio.
2. O etilbenzeno pode ser produzido através da reacção entre o cloroetano e o benzeno. Escreva a reacção do processo.
3. O dodecibenzeno é importante no fabrico de detergentes e é produzido através da reacção entre o benzeno e o dodeceno $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{CH}=\text{CH}_2]$. Escreva a reacção do processo.



Reacções de adição

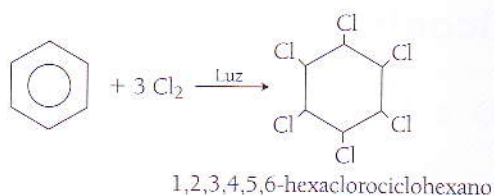
Reacção com o hidrogénio

A reacção de adição com o hidrogénio ocorre na presença dum catalisador, o níquel, e decorre a temperaturas elevadas. Por exemplo,

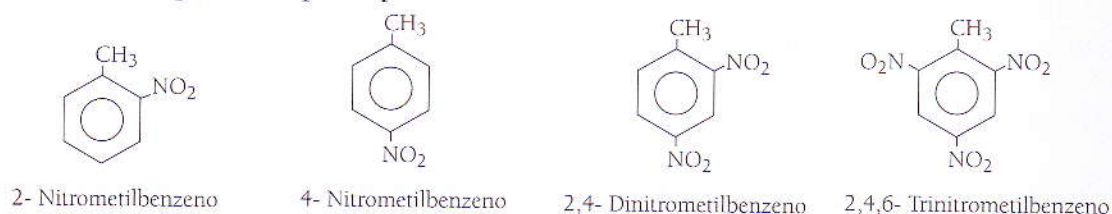


Reacção com o cloro

O benzeno pode sujeitar-se à reacção de adição ou de substituição com o cloro na presença de luz ultravioleta. O cloro é adicionado ao benzeno e forma o 1,2,3,4,5,6, hexaclorociclohexano.



Uma importante reacção de substituição do metilbenzeno é a nitração. Quando o metilbenzeno é aquecido com uma mistura de ácido nítrico concentrado e ácido sulfúrico concentrado e substituído 1, 2 ou 3 grupos NO_2 , dependendo das condições, os produtos principais são:



Note que o efeito do grupo CH_3 , na determinação de que as principais posições substituídas são 2, 4 e 6 em vez de 3 ou 5. O 2, 4, 6 trinitrobenzeno (trinitrotolueno ou TNT) é um importante explosivo. É resistente ao choque, por isso pode ser usado em protecção ou blindagem sem risco de explosão, em caso de choque, com tiros de armas de fogo. Quando detonado decompõe-se formando grandes volumes de monóxido de carbono «CO», água « H_2O » e nitrogénio « N_2 » a alta temperatura. A rápida expansão destes gases é responsável pela força explosiva do TNT. O TNT tem a vantagem de ser um sólido que funde abaixo dos 100°C , por isso pode ser fundido através do vapor de água e moldado nos seus recipientes.

Reacção de Combustão

O benzeno arde na presença de ar com uma chama fumacenta. Este tipo de chama é característico de todos os hidrocarbonetos contendo grandes percentagens de carbono.

Aplicação

São usados como solventes orgânicos, na produção de detergentes, insecticidas, fungicidas, na produção de tintas, corantes, no fabrico de explosivos, por exemplo TNT, na produção de medicamentos, no melhoramento da qualidade da gasolina.

Importância do benzeno

Detergentes, poliestirenos, nylon e insecticidas podem ser fabricados a partir do benzeno, que é o *aríeno* industrial mais importante. A maior quantidade de benzeno é

produzida a partir do óleo através de uma reacção de rearranjo catalítica. Na presença de catalisadores, os hidrocarbonetos com 6 a 8 carbonos de uma fracção da gasolina, rearranjam as suas moléculas, produzindo uma variedade de hidrocarbonetos aromáticos incluindo o benzeno. No passado, o benzeno era produzido como um produto secundário numa destilação de carvão.

Álcoois, fenóis e éteres

Álcoois

Definição

Álcoois são compostos que apresentam um ou mais grupos hidroxilos (-OH) ligados a carbono saturado.

Fórmula geral



onde:

R- é qualquer radical alquilo; -OH o grupo ou radical hidroxilo; n- o número de átomos de carbono; $2n + 1$ - o número de átomos de hidrogénio.

Grupo funcional -OH

Os álcoois constituem a primeira função que apresenta um grupo funcional; lembre-se que grupo funcional é um átomo ou conjunto de átomos que conferem características comuns a um conjunto de compostos. Por exemplo, em álcoois, o grupo funcional -OH é responsável por todas as características que distinguem essa função das outras.

Classificação dos álcoois

Quanto à posição do grupo hidroxilo

Álcool primário – aquele que o hidroxilo está ligado ao carbono primário (o que se liga a apenas outro carbono).

Álcool secundário – aquele que o hidroxilo está ligado ao carbono secundário (-OH ligado a carbono que já se encontra ligado a outros dois).

Álcool terciário – aquele que o hidroxilo está ligado ao carbono terciário (-OH ligado a carbono que já se encontra ligado a outros três).

Quanto ao número de hidroxilos

Monoálcool – é o álcool que apresenta um único hidroxilo na sua molécula. Um monoálcool é igualmente chamado simplesmente de monol.

Poliálcool – é o álcool que apresenta mais que um hidroxilo na sua molécula.

Díálcool – apresenta dois grupos hidroxilo. Também se designa de dióis aos díálcoois.

Triálcool – apresenta três radicais hidroxilo. Aos triálcoois também se chama de trióis.



Monoálcoois

Série homóloga

Os monoálcoois são considerados como sendo derivados de alcanos, por substituição de um hidrogênio destes pelo grupo hidroxilo. Assim, a sua série homóloga é bastante similar à dos alcanos, bastando para o efeito substituir um dos hidrogênios pelo hidroxilo.

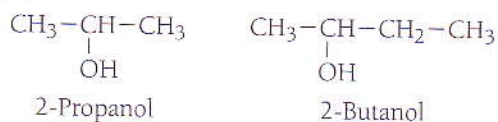
Nomenclatura Monoálcoois

Nomenclatura IUPAC

Para os álcoois normais

Regra

Prefixo + terminação «ol».

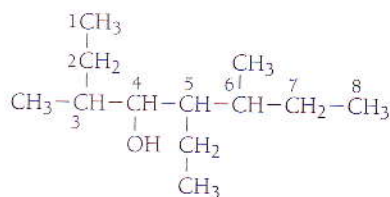


N.º de carbonos	Fórmula racional R-OH ou (C _n H _{2n+2})	Nomes
1	CH ₃ - OH	Metanol
2	CH ₃ - CH ₂ - OH	Etanol
3	CH ₃ - CH ₂ - CH ₂ - OH	1-Propanol
4	CH ₃ - CH ₂ - CH ₂ - CH ₂ - OH	1-Butanol
5	CH ₃ - CH ₂ - CH ₂ - CH ₂ - CH ₂ - OH	1-Pentanol
....	...	

A partir do álcool de três carbonos deve-se especificar o posicionamento do hidroxilo, visto existir mais que uma possibilidade de ligação na cadeia. Assim, basta numerar a cadeia a partir da extremidade mais próxima do hidroxilo e especificar o número do átomo de carbono no qual ele se encontra.

Para os álcoois ramificados

Aplicam-se as regras observadas para nomear alcanos ramificados, com a particularidade da cadeia principal sempre ter que incluir o carbono que contém o hidroxilo e a numeração da cadeia principal iniciar sempre da extremidade mais próxima do carbono do hidroxilo, especificando-se assim a posição do hidroxilo, no fim:



Ordem alfabética: 5-Etil-3,6-Dimetil-4-octanol

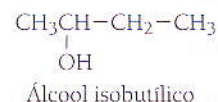
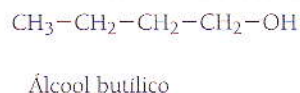
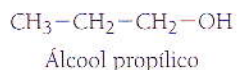
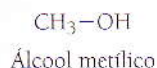
Ordem compl. crescente: 3,6-Dimetil-5-etil-4-octanol

Nomenclatura USUAL

Os primeiros membros da série homóloga dos álcoois apresentam nomes usuais, que são aqueles semelhantes àqueles nomes nossos «os nomes de casa», cuja atribuição geralmente não obedece a nenhuma regra, por exemplo, só porque alguém passou mal de chuva no dia do seu nascimento, pronto, fica com o nome de «chuva».

Regra

Álcool + prefixo + terminação «ílico»



Propriedades físicas

Os álcoois são líquidos incolores de cheiro característico.

São solúveis em água mas, a solubilidade diminui com o aumento do tamanho da cadeia carbónica do radical -R.

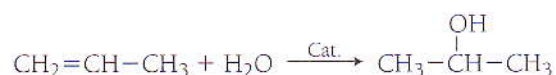
Apresentam pontos de fusão e de ebulição relativamente altos quando comparados aos dos hidrocarbonetos, isto devido à ocorrência das ligações por ponte de hidrogénio nos álcoois. As ligações por ponte de hidrogénio são ligações intermoleculares que ocorrem por atracção electrostática entre átomos de hidrogénio e átomos de elementos muito electronegativos (F, O, N).

O etanol, que é o álcool comum encontrado nas farmácias, bem como nas bebidas alcoólicas, é um líquido incolor e de cheiro característico. É menos denso que a água e bem solúvel nela. É inflamável e a sua temperatura de ebulição é de 78,3 °C.

Entretanto, o metanol, que também é um líquido incolor, de cheiro agradável característico, bem solúvel em água, é altamente tóxico, em pequenas doses são fatais.

Métodos de obtenção

Adição de água aos alcenos (hidratação dos alcenos)



Redução de aldeídos



Propriedades químicas

Reacção com metais

Valendo-se do facto dos álcoois apresentarem um certo grau de acidez, eles têm certa tendência em ceder o seu hidrogénio do hidroxilo. Assim, o metal tende a substituí-lo, formando os alcoolatos.

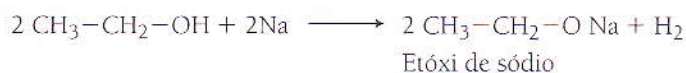


Nomenclatura dos alcoólatos

Regra

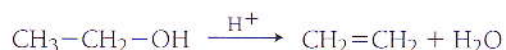
Prefixo + sufixo «óxi» + de + nome do metal ou

Prefixo + sufixo «óxido» + de + nome do metal



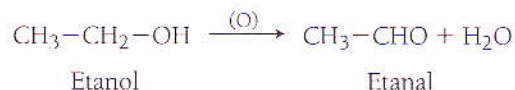
Reacção de desidratação

A desidratação, como se deve lembrar, é uma reacção de eliminação, assim faz-se valer o preceituado na regra de Saytzeff para reacções de eliminação.

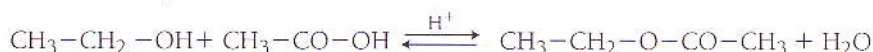


Reacção de oxidação

Tudo ocorre como se um átomo de oxigénio do oxidante que geralmente provém da mistura (KMnO_4 ou $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ e H_2SO_4) se juntasse ao hidrogénio do carbono do hidroxilo, criando assim a coexistência de dois hidroxilos no mesmo carbono. Mas como um composto com 2 hidroxilos no mesmo carbono é instável, elimina-se um H dum dos hidroxilos e todo outro OH. Da recombinação das valências livres resultantes, resulta o grupo carbonilo (CO), que dependendo das outras partículas que a ele se ligam, teremos um aldeído ou cetona como produto.



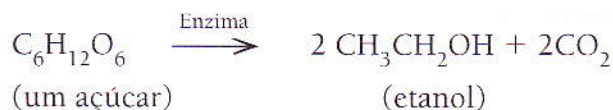
Reacção de esterificação



Fermentação alcoólica

«Quando Noé deixou a arca, ele plantou videiras e logo começou a beber do seu produto.»

O homem tem fermentado o sumo de uva há mais de 2000 anos, e provavelmente fermentado mel há mais tempo. A razão para fazer isto, é certamente, porque nessa fermentação de açúcar através de produtos de levedura se produz álcool (etanol) que não é tóxico. O etanol é um membro da série homóloga dos álcoois. Assim,



Esta é uma reacção exotérmica que produz energia da levedura.

A fermentação alcoólica ocorre naturalmente em qualquer substância contendo açúcar, como os frutos, por exemplo. No Verão é comum ver vespas embriagadas (e por isso perigosas) que se tenham alimentado de frutos fermentados.

Nas indústrias de produção de bebidas alcoólicas, a fermentação é levada a cabo em condições mais controladas. A fonte de açúcar varia: podem ser uvas (para o vinho), grãos de malte (para a cerveja), maçã (para a cidra), ou qualquer outro fruto ou planta contendo açúcar (ananás, cana-doce, mel, etc.). Do ponto de vista da levedura, o etanol produzido na fermentação é um produto de desperdício tóxico, que mata a levedura a concentrações superiores a 15% por volume. Por isso, é impossível produzir bebidas alcoólicas contendo mais do que 15% de álcool apenas através da fermentação.

Existem razões para produzir bebidas com grande concentração alcoólica, uma das quais é que podem ser conservadas por longos períodos, porque o álcool a altas concentrações é tóxico para as bactérias. Outra razão simples, mas má, é porque algumas pessoas gostam de bebidas contendo altas concentrações de álcool.

Para satisfazer estes desejos, os líquidos fermentados são destilados para aumentar a sua concentração alcoólica e produzir as chamadas bebidas secas ou espirituosas. Por exemplo, a destilação do vinho produz o Brandy, que é uma bebida espirituosa com cerca de 40% de etanol.

Todos os membros da série homóloga dos álcoois são tóxicos, uns mais do que os outros. O primeiro membro da série é o metanol que é muito mais tóxico do que o etanol, o qual é adicionado ao álcool industrial para torná-lo inconsumível.

Os álcoois com maior número de carbonos são moderadamente tóxicos, com um sabor desagradável. Uma mistura destes compostos é produzida em pequenas quantidades durante a fermentação.

O etanol não é tóxico em pequenas quantidades, mas torna-se tóxico em grandes quantidades. Em pequenas quantidades tem o efeito de deixar as pessoas relaxadas e por esta razão tem, indubitavelmente, um uso social. Em grandes quantidades tem efeitos sérios na *performance* mental e física e, por isso, o seu uso é muito perigoso, particularmente, para os condutores de veículos motorizados. Por isso «*se conduz, não beba*».

Poliálcoois

Os poliálcoois são álcoois que apresentam mais que um hidroxilo na sua molécula. São líquidos de elevado ponto de fusão e, geralmente, de sabor adocicado. São bem solúveis em água.

Os representantes desta categoria de álcoois são o Etanodiol ou Etilenoglicol e o Propanotriol ou glicerina.



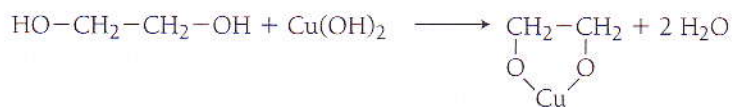
Propriedades químicas

Reacção com metais

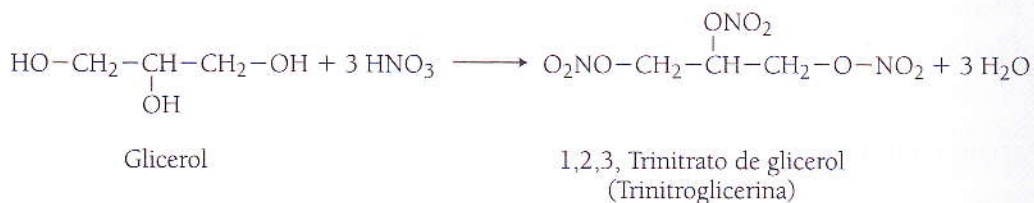




Reacção com bases



Reacção com ácidos (esterificação)



Aplicação

Na produção de bebidas alcoólicas (Etanol), como solvente, como combustível, na síntese de outros compostos como aldeídos, cetonas, ácidos carboxílicos, na indústria de corantes e perfumes, na medicina como desinfectante, na produção de outros medicamentos.

Os polialcoois são usados na produção de explosivos, fibras sintéticas, como anticongelantes, na medicina para produção de pomadas para amaciar a pele, produção de resinas, na indústria têxtil para tratamento de tecidos.

Fenóis

Definição

Fenóis são compostos orgânicos que apresentam o hidroxilo ligado directamente ao anel benzeno.

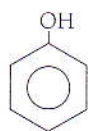
Fórmula geral



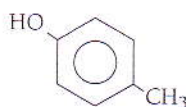
onde:

Ar – radical aromático ou arilo

Alguns membros da série homóloga dos fenóis



Fenol
Hidróxibenzeno/benzenol



p - Cresol
1-hidroxi-4-metil-benzeno

Propriedades físicas

O fenol é um sólido incolor, pouco solúvel em água mas bem solúvel em soluções básicas. Tem cheiro picante e característico.

Propriedades químicas

Reacção com metais

Esta reacção é semelhante à dos monoálcoois com metais. O metal substitui o hidroxilo e os produtos desta reacção chamam-se de fenolatos.

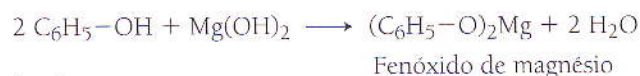
Para dar nomes aos produtos (fenolatos) a regra estabelece:

Prefixo + sufixo «óxi» + nome do metal ou

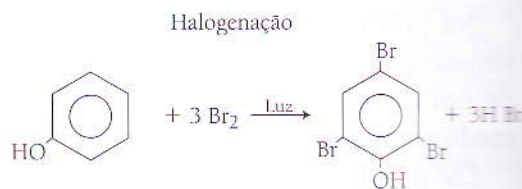
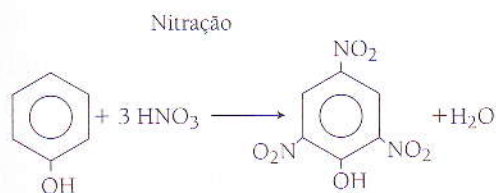
Prefixo + sufixo «óxido» + de + nome do metal



Reacção com bases



Reacção de substituição



Aplicação

É usado como desinfectante e antisséptico.

Na produção de polímeros: plásticos, resinas.

No fabrico de medicamentos como a aspirina (AAS).

Na produção de explosivos, por exemplo, o ácido pícrico.

No fabrico de corantes.

Na conservação da madeira.

Na produção de indicadores, por exemplo, a fenolftaleína.

Éteres

Definição

Éteres são compostos com estrutura geral R-O-R' , onde R e R' são os grupos alquilo ou arilo.

Nomenclatura

Nomenclatura IUPAC

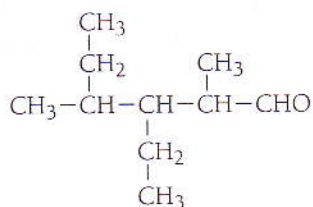
Regra

O termo oxi liga-se ao prefixo que indica o número de átomos de carbono do radical menor, seguido do nome do alceno que originou o outro radical.

Nomenclatura USUAL

Regra

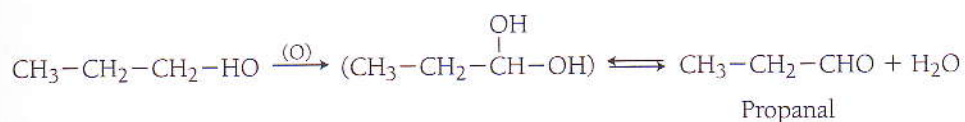
Éter + nome do radical + terminação «ico»

Para aldeídos ramificados

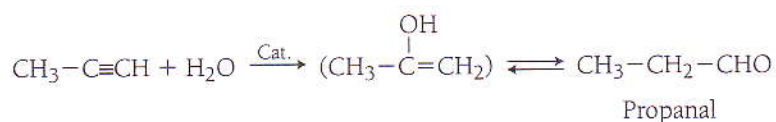
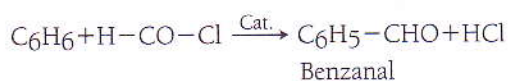
3-Etil-2,4-Dimetilhexanal

Métodos de obtenção**Oxidação de álcoois primários**

Tal como nos referimos em reacções dos álcoois, a oxidação destes ocorre como se um átomo de oxigénio do oxidante que geralmente provém da mistura (KMnO_4 ou $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ e H_2SO_4) se juntasse ao hidrogénio do carbono do hidroxilo, criando assim a coexistência de dois hidroxilos no mesmo carbono. Mas como um composto com dois hidroxilos no mesmo carbono é instável, elimina-se um H dum dos hidroxilos e todo outro OH. Da recombinação das valências livres ora formadas, resulta o grupo carbonilo ($-\text{CO}-$), que como pode notar, quando ligado a H na extremidade, forma-se o grupo metanoil que é o grupo funcional de aldeídos. Portanto, da oxidação de álcoois primários formam-se aldeídos.

**Hidratação de alcinos (adição de água aos alcinos)**

A adição de água a alcinos na sua primeira etapa forma um enol (alceno com hidroxilo num dos carbonos da dupla). Os enóis são compostos instáveis, que se estabilizam mediante a ocorrência da tautomeria (processo de rearranjo dos átomos, em que o «O» do hidroxilo passa ao carbono da extremidade) formando-se assim um aldeído.

**Síntese de Friedel-Crafts**



Propriedades físicas

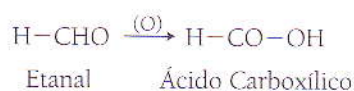
Aldeídos são compostos cujo estado físico varia de gasoso, para os primeiros membros da sua série homóloga, a sólido para os mais longos, passando pelos líquidos. No geral apresentam cheiro forte e irritante e são altamente venenosos.

Os primeiros membros são bem solúveis em água e em solventes orgânicos e, com o aumento da cadeia, a solubilidade diminui.

Propriedades químicas

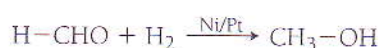
Reacção de oxidação

Na oxidação de aldeídos, o oxigénio da oxidação adiciona-se ao hidrogénio do formilo constituindo um hidroxilo, formando-se assim um ácido carboxílico (R-CO-OH).



Reacção de redução

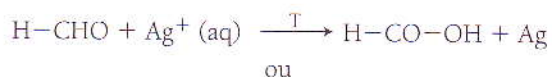
A redução de aldeídos consiste na adição de hidrogénio ao carbono do formilo, em presença de catalisadores, formando-se assim álcoois.



Redução do Reactivo de Tollens (AgI ou Ag₂O)

O reactivo ou solução de Tollens é uma mistura de Nitrato de Prata e Hidróxido de Amónio (AgNO₃ e NH₄OH). De forma simplificada podemos representá-lo como (Ag⁺ ou Ag₂O).

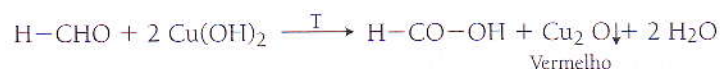
Nesta reacção, de uma mistura incolor, nota-se a formação de um precipitado de «espelho de prata». É uma reacção que serve para identificação de um aldeído de uma cetona.



Reacção de redução do Reactivo de Fehling – Cu²⁺ ou Cu (OH)₂

O reactivo ou solução de Fehling é um composto complexo, uma mistura de tartarato de sódio e potássio com Hidróxido de Sódio e Sulfato de Cobre (II). De forma simplificada podemos representá-lo (Cu²⁺ ou Cu(OH)₂).

Ao se misturarem os reagentes, antes do decurso da reacção têm-se substâncias azuis (do Reactivo de Fehling). Entretanto, quando a reacção tem lugar forma-se um precipitado de cor vermelha. Tal como a outra, esta também serve para distinguir um aldeído de uma cetona.



Aplicação

São usados na produção de polímeros: plásticos, resinas.

Como desinfectantes; como solventes.

Na conservação de peças anatómicas e para embalsamar corpos.

No tratamento de sementes antes da sementeira.

Na indústria de curtumes.

Como redutores na produção de espelhos.

Na produção de compostos como álcoois, ácidos carboxílicos.

Cetonas

Definição

Cetonas são compostos que apresentam o grupo carbonilo (-CO-) entre radicais alquilo ou arilo.

Nomenclatura

Nomenclatura IUPAC

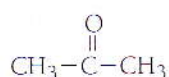
Regra

Prefixo + terminação «ona»

Nomenclatura USUAL

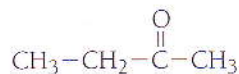
Regra

Nomeiam-se os radicais ligados ao carbonilo e, por fim, diz-se a palavra «cetona».



I: Propanona

U: Dimetilcetona

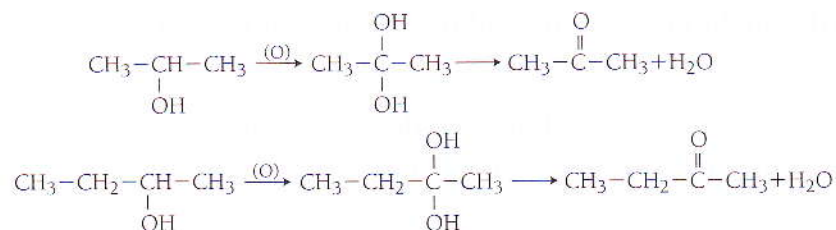


I: Butanona

U: Etilmetilcetona

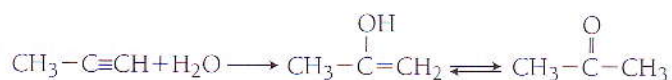
Métodos de obtenção

Oxidação de álcoois secundários

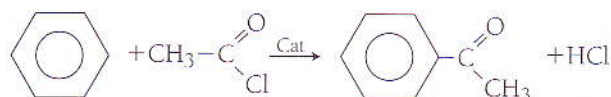




Hidratação de alcinos

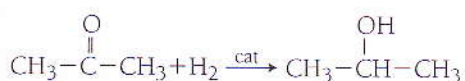


Síntese de Friedel-Crafts



Propriedades químicas

Reações de redução



Considerando um aldeído e uma cetona de igual número de átomos de carbono, as respectivas fórmulas moleculares dão-nos a indicação de se tratar de isômeros de função. Assim, para identificar um aldeído de uma cetona procede-se da seguinte maneira:

- Substância a identificar + R. Tollens $\longrightarrow$ Precipitado de espelho de prata (é aldeído)
- Substância a identificar + R. Tollens $\longrightarrow$ não há modificação (é cetona)
- Substância a identificar + R. Fehling $\longrightarrow$ Precipitado vermelho (é aldeído)
- Substância a identificar + R. Fehling $\longrightarrow$ não há modificação (é cetona)

O representante mais simples das cetonas é a acetona que é um líquido incolor, de cheiro agradável, volátil e solúvel em água.

É usada como solvente na obtenção de clorofórmio, da celulóide, etc.

Ácidos carboxílicos

Por que é que a picada duma formiga dói? E por que é que o vinagre tem um sabor azedo?

Nos dois casos deve-se à presença de ácidos carboxílicos. A formiga injecta ácido metanóico no nosso corpo durante a picada, enquanto que o sabor azedo no vinagre se deve à presença de ácido acético. Os ácidos carboxílicos e os seus derivados ocorrem abundantemente na natureza em animais, plantas e em muitos produtos produzidos industrialmente tais como sabões e poliésteres.

Definição

Ácidos carboxílicos são compostos que apresentam o grupo carbonilo (-CO-) ligado ao hidroxilo, ou compostos que apresentam o grupo carboxilo (-COOH).

Fórmula geral $\boxed{\text{R}-\text{CO}-\text{OH}}$

onde:

R- é radical alquilo ou arilo; $-\text{CO}-$ grupo carbonilo; $-\text{OH}$ grupo ou radical hidroxilo

Grupo funcional $-\text{CO}-\text{OH}$ Grupo carboxilo

Nomenclatura

Nomenclatura IUPAC

Para os ácidos normais

Os nomes IUPAC derivam do nome do alcano com igual número de átomos de carbono, acrescentando o sufixo «óico», precedendo o nome todo pela palavra ácido.

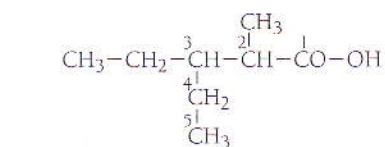
Regra

Ácido + prefixo + terminação «óico»

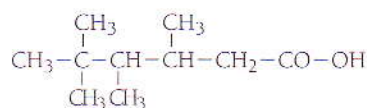
N.º de C	Fórmula racional	Nome IUPAC	Nome USUAL
1	$\text{H}-\text{CO}-\text{OH}$	Ácido metanóico	Ácido fórmico
2	$\text{CH}_3-\text{CO}-\text{OH}$	Ácido etanóico	Ácido acético
3	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{OH}$	Ácido propanóico	Ácido propiônico
4	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{OH}$	Ácido butanóico	Ácido butírico
5	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{OH}$	Ácido pentanóico	Ácido valérico
6	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{OH}$	Ácido hexanóico	Ácido capróico
16	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{14}-\text{CO}-\text{OH}$	Ácido hexadecanóico	Ácido palmítico
18	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{16}-\text{CO}-\text{OH}$	Ácido octadecanóico	Ácido esteárico
18	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$	----	Ácido oléico
18	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{CO}-\text{OH}$	---	Ácido linoléico

Para os ácidos ramificados

- 1.º Identifica-se a cadeia principal, que é a mais longa sucessão de átomos de carbono que inclui o grupo carboxilo.
- 2.º Numera-se a cadeia a partir do carbono do carboxilo.
- 3.º Refere-se à palavra ácido, menciona-se os radicais obedecendo à sequência alfabética ou decrescente dos radicais.
- 4.º Diz-se o prefixo correspondente à complexidade da cadeia principal e à terminação «óico».



Ácido - 3 - Etil - 2-Metilpentanóico

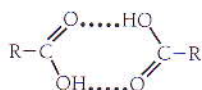


Ácido 3,4,5,5 - Tetrametilhexanóico



Propriedades físicas e características da série homóloga

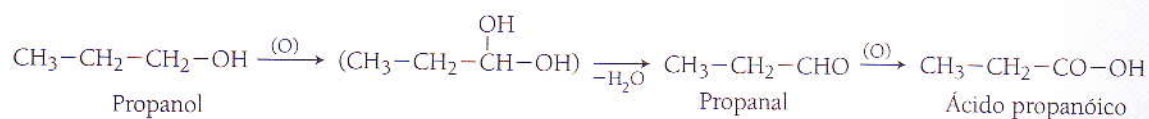
- Os ácidos carboxílicos são líquidos incolores, de cheiro forte, por vezes irritante.
- Têm sabor «ácido», azedo e característico.
- São bem solúveis em água, mas esta diminui com o aumento da complexidade da cadeia carbónica.
- Apresentam pontos de fusão e de ebulição elevados, que aumentam com o aumento do tamanho da cadeia, em virtude da ocorrência de ligações por pontes de hidrogénio.



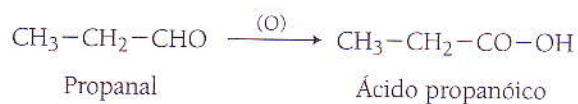
- As suas soluções aquosas são electrocondutoras e alteram as cores de indicadores.
- O ácido fórmico ou metanóico, por exemplo, ocorre em formigas, outros insectos como abelhas, plantas. É um líquido incolor de cheiro picante e irritante.
- O ácido acético ocorre em excreções de animais, nas plantas (no sumo de frutos). É um líquido incolor e de cheiro picante.
- Os ácidos palmítico e esteárico ocorrem em animais e plantas sob forma de gorduras. São sólidos insolúveis em água mas bem solúveis em solventes orgânicos.

Métodos de obtenção

Oxidação de álcoois primários



Oxidação de aldeídos



Fermentação acética

O ácido acético é particularmente obtido por fermentação acética, sob a acção de enzimas específicas.



Propriedades químicas

Reacção com metais

À semelhança dos ácidos inorgânicos, os ácidos carboxílicos reagem com metais formando sais, mediante a substituição do hidrogénio do hidroxilo pelo metanal.

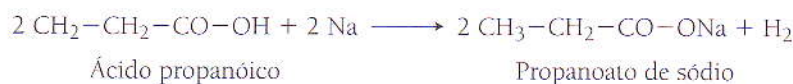
Para dar nomes aos saís ora formados, basta proceder da seguinte maneira:

Nomenclatura IUPAC

Prefixo do tamanho da cadeia + sufixo «oato» + nome do metal

Nomenclatura USUAL

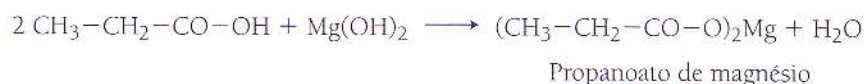
Substituir a terminação «ico» do nome usual por «ato» e referir-se ao nome do metal.



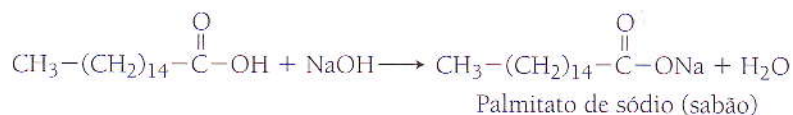
Reacção com óxidos de metais activos



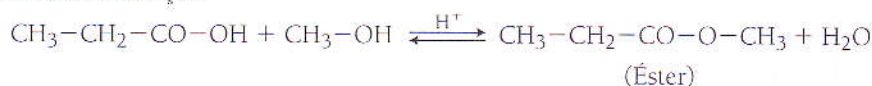
Reacção com bases (reacção de saponificação)



Os ácidos carboxílicos de cadeia longa ao reagirem com bases formam sais chamados sabões.

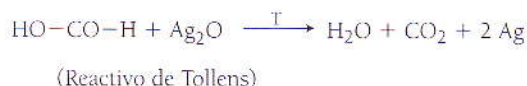
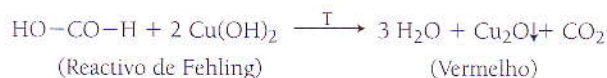


Reacção de esterificação



Reacção com os reactivos de Tollens e Fehling

O ácido fórmico, por apresentar uma estrutura invertida assemelha-se à dos aldeídos, reage (excepcionalmente) com os reactivos de Tollens e Fehling.





Aplicação

São usados na produção de outros ácidos, na perfumaria, no fabrico de corantes, na medicina, como redutores, na tinturaria como mordente, na alimentação sob forma de vinagre, na produção de polímeros (fibras, plásticos, etc.), na produção de óleos e sabões.

Ésteres

Definição

Ésteres são compostos que apresentam a fórmula geral $R-CO-OR'$.

Ocorrem fundamentalmente em plantas, flores, frutos, dando-lhes aroma.

São líquidos incolores, de cheiro agradável, solúveis em água mas a sua solubilidade diminui com o aumento da complexidade da sua cadeia. São bem solúveis em solventes orgânicos.

Nomenclatura

Nomenclatura IUPAC

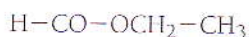
A nomenclatura IUPAC dos ésteres é semelhante à dos sais.

Obedece ao seguinte procedimento:

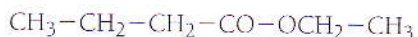
Consiste em substituir o sufixo «óico» do nome do ácido carboxílico que deu origem ao éster pelo sufixo «oato» e, no fim, mencionar o nome do radical derivado do álcool.



Etanoato de metilo



Metanoato de etilo



Butanoato de etilo



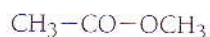
Benzoato de metilo

Nomenclatura USUAL

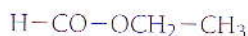
Obedece ao seguinte procedimento:

Regra

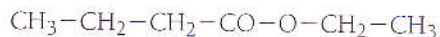
Éster + nome do radical derivado do álcool + nome do ácido que deu origem ao éster



Éster metílico do ácido acético
ou acetano metil



Éster etílico do ácido
fórmico ou formiato de etil



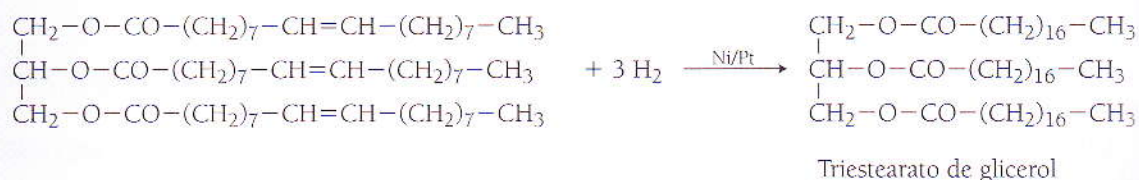
Éster etílico do ácido butanóico



Éster metílico do ácido
benzóico

Hidrogenação catalítica das gorduras insaturadas

Consiste na quebra das ligações duplas e adição de hidrogénio às valências livres, transformando as ligações duplas em simples (compostos saturados).



Aplicação

As gorduras constituem reserva energética nos organismos animais.

São usadas na produção de sabões e também no fabrico de margarina, óleos, etc.

Aminas, amidas e aminoácidos

Aminas

Definição

Aminas são compostos orgânicos teoricamente derivados do amoníaco por substituição parcial ou total dos hidrogénios deste por radical alquilo ou arilo.

Fórmula geral $\boxed{\text{R}-\text{NH}_2}$

onde:

R- é o radical alquilo ou arilo

Grupo funcional $-\text{NH}_2$ Grupo amina ou amino

Classificação

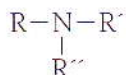
Amina primária – aquela em que o amoníaco sofreu a substituição de um hidrogénio por um radical:



Amina secundária – aquela em que o amoníaco sofreu a substituição de dois hidrogénios por radicais:



Amina terciária – aquela em que o amoníaco sofreu a substituição dos três hidrogénios por radicais alquil:

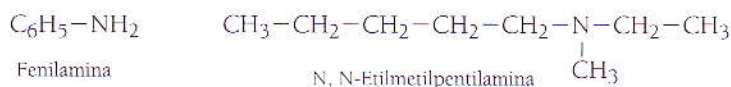
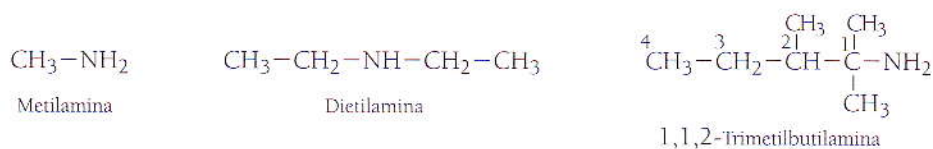




Nomenclatura

Regra

Nomeia-se os radicais e termina-se com a palavra «amina».



Propriedades físicas

Metilamina, etilamina e propilamina, à temperatura ambiente, são gases. As restantes aminas são líquidos voláteis e bem solúveis em água.

O aumento da cadeia leva ao aumento dos pontos de fusão e de ebulição e à diminuição da solubilidade em água.

As aminas primárias apresentam cheiro semelhante ao do amoníaco ou do peixe fresco. As aminas primárias e secundárias apresentam ligação por pontes de hidrogénio fraca em relação à ligação forte de hidrogénio do hidroxilo.

As aminas terciárias apresentam pontos de ebulição relativamente baixos.

Métodos de obtenção

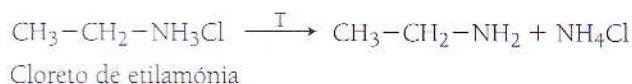
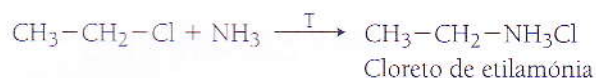
Reacção de álcoois com amoníaco



Redução de compostos nitrogenados



Alquilação de amoníaco

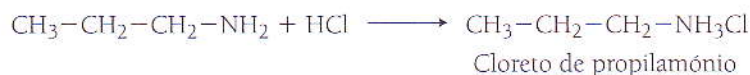


Propriedades químicas

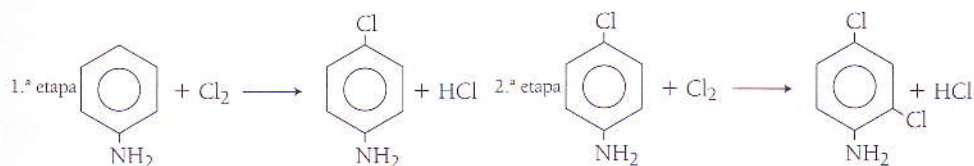
Reacção com a água



Reacção com ácidos



Reacção de substituição no anel



Reacção de combustão



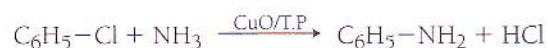
Fenilamina ou anilina

A anilina é um líquido incolor de aspecto oleoso. Apresenta um cheiro característico, fortemente tóxico. É pouco solúvel em água mas bem solúvel em solventes orgânicos como álcool, éter, etc.

Quando exposta ao ar, geralmente, toma uma cor castanha-escura, em virtude da sua oxidação.

Métodos de obtenção

Reacção de clorobenzeno e amoníaco



Redução de nitrocompostos





Aplicação

Como matéria-prima na indústria de corantes.
Na produção de polímeros, explosivos.
No fabrico de medicamentos.

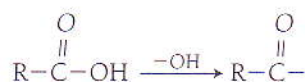
Amidas

Definição

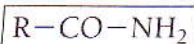
São compostos derivados de ácidos carboxílicos, em que o grupo hidroxilo foi substituído por um grupo amino.

São compostos derivados do amoníaco por substituição dos seus hidrogénios por radicais aquilo.

Radical alquilo é aquele que resulta da retirada do hidroxilo do carbonilo.



Fórmula geral



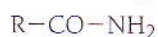
onde:

R- é radical alquilo ou arilo

Grupo funcional $-\text{CO}-\text{NH}_2$ Grupo amida

Classificação

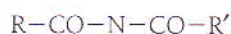
- Amida primária – apresenta um radical alquilo (R-CO-) ligado ao grupo amina.



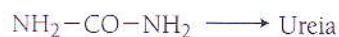
- Amida secundária – apresenta dois radicais alquilo (R-CO-) ligados ao grupo amina.



- Amida terciária – apresenta três radicais alquilo (R-CO-) ligados ao grupo amina.



Existem também as diamidas, que são amidas que apresentam dois grupos amina ligados a um carbono carboxílico.



Nomenclatura

Nomenclatura IUPAC

Regra

Prefixo + Terminação «amida»

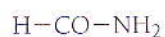
Nomenclatura USUAL

Consiste em pronunciar o nome usual do ácido que lhe dá origem e, por fim, a palavra «amida».



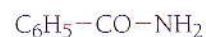
I: Etanamida

U: Acetamida



I: Metamida

U: Formamida



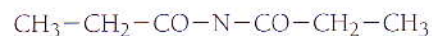
I: Benzamida

U: Benzamida



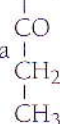
I: Dietamida

U: Diacetamida



I: Tripropamida

U: Tripropionamida



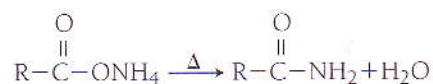
Propriedades físicas

A formamida é um líquido. A acetamida e outras amidas são sólidas.

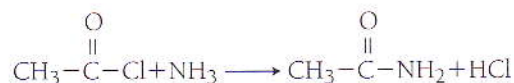
As amidas primárias e secundárias apresentam pontos de fusão e de ebulição relativamente elevados devido à ocorrência de ligações por pontes de hidrogénio.

Métodos de obtenção

Aquecimento de sais de amónio



Reacção com amoníaco (Amonólise)

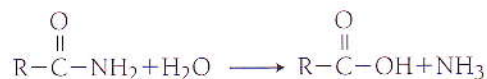


Reacção éster e amoníaco



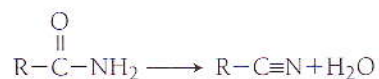
Propriedades químicas

Reacção de hidrólise





Desidratação



Reacção com o cloro



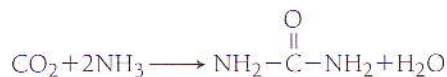
Ureia

É um sólido branco solúvel em água. Encontra-se na urina humana, sendo eliminada em cerca de 25 a 35 g dependendo da alimentação tida.

É obtida via síntese de Woehler.



Na indústria é obtida a partir da reacção entre o amoníaco e o dióxido de carbono.



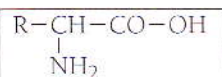
Aminoácidos

Definição

Aminoácidos são substâncias de função mista – amina e ácido carboxílico.

Os aminoácidos (α -aminoácidos) são componentes das proteínas que são a base dos tecidos animais.

Fórmula geral



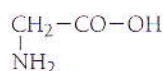
onde:

R – é radical alquilo ou arilo

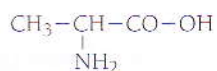
–NH₂ o grupo amina

–CO–OH o grupo carboxilo

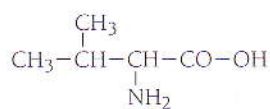
Estrutura de alguns aminoácidos



I: Ácido 2- Amino etanóico
U: Glicina



I: Ácido 2- Amino propanóico
U: Alanina



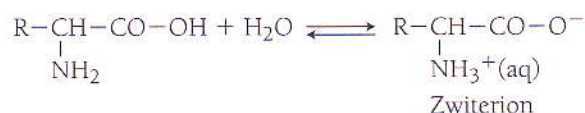
I: Ácido 2- Amino 3- Metil butanóico
U: Valina

Propriedades físicas

Os aminoácidos são sólidos cristalinos, de sabor adocicado. São solúveis em água. Apresentam pontos de fusão elevados.

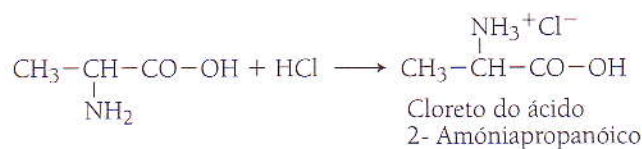
São compostos anfotéricos, isto é, comportam-se tanto como ácidos bem como bases.

Os aminoácidos em solução aquosa dissociam-se mediante a transferência do cátion de hidrogénio (H^+), do carboxilo para o seu grupo amina, formando uma estrutura duplamente ionizada chamada de Zwitterion.

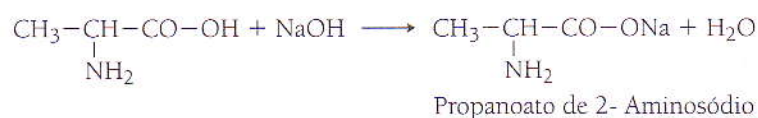


Propriedades químicas

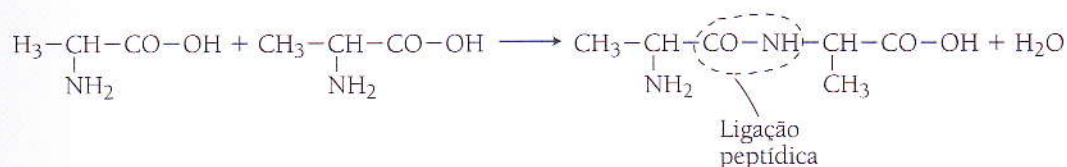
Reacção com ácidos



Reacção com bases



Reacção de aminoácidos entre si



Esta reacção constitui o fundamento básico para a formação de proteínas através da formação de ligações peptídicas.

Polipectídeos e proteínas

Definição

Polipectídeos são compostos macromoleculares (grandes) que resultam da ligação sucessiva de aminoácidos através de ligações peptídicas por condensação.



Os polipeptídeos apresentam cadeias que contêm entre duas a cinquenta (2 a 50) unidades de aminoácidos.

D e f i n i ç ã o

Proteínas são compostos macromoleculares que se formam por estabelecimento de ligações sucessivas entre aminoácidos (ligações peptídicas) por condensação.

As proteínas são de cadeias longas de cerca de dez mil (10.000) ou mais unidades de aminoácidos.

Tanto os polipeptídeos como as proteínas ocorrem nos alimentos e nos seres vivos.

As proteínas podem ser:

Hormonas, por exemplo, a insulina.

Vitaminas, por exemplo, a vitamina A.

Enzimas, por exemplo, a pepsina.

Componentes estruturais, por exemplo, unhas, cabelos, músculos e tecidos.

Carboidratos e polímeros sintéticos

Carboidratos

D e f i n i ç ã o

Carboidratos são compostos de função mista – polihidroxila e aldeído ou cetona.

A fórmula empírica dos carboidratos é $C_n(H_2O)_n$ que pressupõe a existência de carbono hidratado; facto que deu origem à designação de carboidrato. Os carboidratos são também vulgarmente conhecidos por açúcares.

Na Natureza, os carboidratos ocorrem em alimentos, animais e plantas. A sua formação ocorre unicamente nas plantas através do processo de fotossíntese.

Classificação

Monossacarídeos – são carboidratos ou açúcares que não sofrem hidrólise: glicose, fructose, manose, galactose. Todos apresentam fórmula molecular ($C_6H_{12}O_6$).

Dissacarídeos – são açúcares que por hidrólise originam duas moléculas de monossacarídeos:

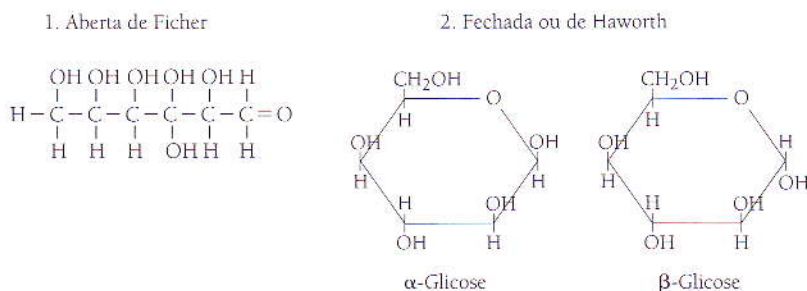
sacarose, lactose, maltose, celubiose. Todos têm fórmula molecular ($C_{12}H_{22}O_{11}$).

Polissacarídeos – são açúcares que por hidrólise originam mais que três moléculas de monossacarídeos:

amido, celulose, rafinose. Têm como fórmula molecular $(C_{12}H_{10}O_5)_n$.

Monossacarídeos - Glicose

Estrutura aberta e fechada ou de Haworth da glicose

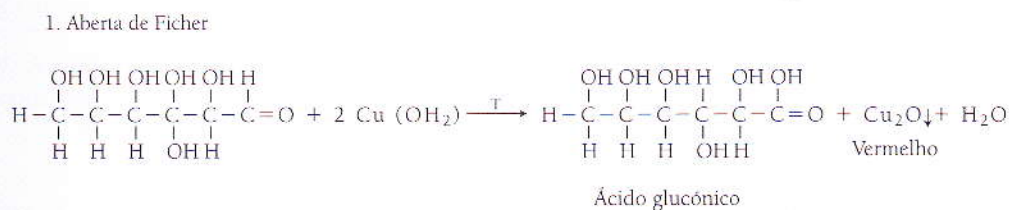


Ocorrência e propriedades físicas

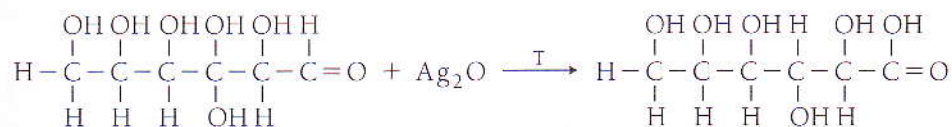
A glicose encontra-se em frutos, no mel e no sangue. Apresenta sabor adocicado e, quando sólida, cristaliza-se em forma de agulhas incolores. É solúvel em água e em solventes orgânicos.

Propriedades químicas

Reacção com o reactivo de Fehling



Reacção com o reactivo de Tollens



Aplicação

É usada no fabrico de doces; na medicina; como redutor na produção de espelhos, etc.

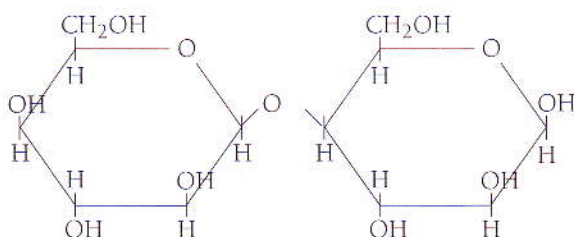


Dissacarídeos

Ocorrência e propriedades

Sacarose

Encontra-se na cana-de-açúcar e na beterraba. A sua hidrólise ácida origina dois monossacarídeos.



Maltose

Encontra-se em cereais e na batata. A sua hidrólise fornece duas moléculas de monossacarídeos.

Polissacarídeos

Ocorrência e propriedades

Amido

Encontra-se sob forma de grânulos nas sementes, frutos, tubérculos e raízes de plantas. Constitui a principal fonte ou reserva de energia. É formado por cadeias longas de sucessão de moléculas de glicose.

A hidrólise ácida do amido origina muitas moléculas de glicose. É de aplicação indispensável na alimentação como reserva e fonte de energia; na obtenção de glicose e etanol; como indicador, etc.

Celulose

Encontra-se em todos os vegetais, constituindo o esqueleto da sua sustentação. É constituída por fibras insolúveis em água e em todos os outros solventes.

É usada no fabrico de papel, tecidos, explosivos, por exemplo o trinitrato de celulose.

Polímeros

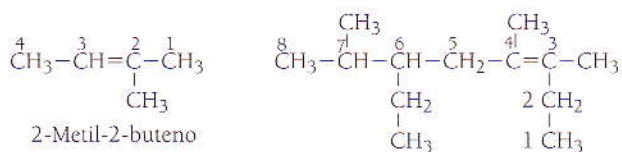
Definição

Polímero é uma molécula comprida constituída por unidades pequenas que se repetem.

Às unidades pequenas que se repetem dá-se o nome de monómeros. Portanto, o monómero constitui a estrutura básica de um polímero.

Os polímeros classificam-se em:

- Polímeros naturais – aqueles cuja formação ocorre por processos naturais: proteínas, ácidos nucleicos, borracha natural, carboidratos, etc.
- Polímeros sintéticos – aqueles cuja formação ocorre por via sintética:



polieteno, policloreto de vinilo, borracha sintética, etc.

Definição

Reacção de polimerização ou polimerização é o processo de formação de polímeros a partir de monómeros.

Para que uma polimerização ocorra é necessário:

- que o monómero possua dois grupos funcionais (bifuncional) ou que apresente ligações múltiplas (dupla ou tripla);
- as ligações sejam facilmente activáveis;
- a velocidade da reacção seja maior.

Propriedades físicas

Os polímeros sintéticos são substâncias sólidas e insolúveis em água.

Ao aquecimento tornam-se moles num intervalo de temperatura: transitam dos estados sólido para plástico e decompõem-se.

A massa molecular destes varia de dez mil (10.000) a um milhão (1.000.000).

São resistentes aos ácidos e bases.

São maus condutores de calor e electricidade.

Aplicação

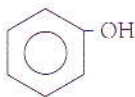
São usados no fabrico de aparelhos e máquinas; tubos de canalização e eléctricos, na construção civil, na electrónica como peças isoladoras, no fabrico de brinquedos, mobiliário, etc.



Exercícios de consolidação

- A fórmula molecular C_7H_8O representa dois isómeros de função.
 - Escreva as respectivas fórmulas estruturais e os nomes IUPAC.
 - Escreva a equação química da reacção de cada um destes isómeros com o sódio. (Exame- 1.ª Chamada, 1997)
- Dê as fórmulas estruturais dos compostos seguintes:
 - Fenilbenzeno;
 - Tetrafeniletileno;
 - Vinilacetileno. (Exame- 2.ª Época, 1997)
- Complete e acerte as equações seguintes:
 - $Na + CH_3-CH_2-OH \longrightarrow$
 - $Na + CH_3-COOH \longrightarrow$
 - $CH_3-CH_2-OH + CH_3-COOH \rightleftharpoons$ (Exame- 2.ª Época, 1997)
- Considere os seguintes compostos:

composto A: $CH_3-CH_2-CH_3$ composto B: CH_3-O-CH_3

composto C:  composto D: $CH_2=CH-\underset{\substack{| \\ CH_3}}{CH}-CH_3$

 - Dê os nomes e a classificação dos quatro compostos.
 - A partir de um isómero de função da substância B, escreva uma equação química da reacção de obtenção do eteno.
 - Mencione, para o composto D, a reacção característica.
 - Apresente uma equação da reacção característica do composto D. (Exame- 1.ª Chamada, 1998)
- A fórmula $C_2H_4O_2$ representa dois isómeros de função.
 - Escreva as fórmulas racionais dos dois isómeros e os respectivos nomes IUPAC.
 - Qual dos isómeros reage com sódio?
 - Escreva a equação química da reacção desse isómero com o sódio e o nome do produto principal. (Exame- 2.ª Época, 1998)

Unidade 1 - Cinética Química p.7

Exercícios de consolidação p. 18

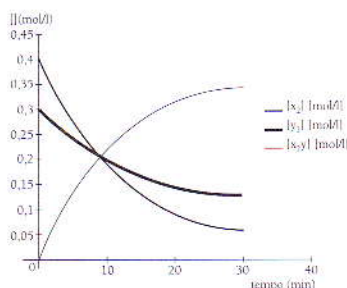
1. a)

Tempo (min)	[X ₂ (g)] (mol/l)	[Y ₂ (g)] (mol/l)	[X ₂ Y(g)] (mol/l)
0	0,4	0,3	0
10	0,2	0,2	0,2
20	0,1	0,15	0,3
30	0,075	0,1375	0,325

b) 0,02 mol/l·min

c) 0,02; 0,01; 0,0025 (mol/l·min)

d)



2. a) 0,0125; 0,0083; 0,042 (mol/l·s)

3. a) 0,2 mol/l·min b) 0,2 mol/l·min

4. a) 0,03 mol/l·s b) 0,015 mol/l·s

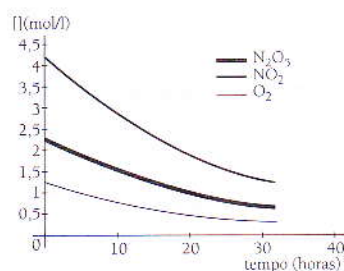
c) 0,015 mol/l·s

5. a) 0,083; 0,085; 0,06; 0,053; 0,048; 0,0325 b) Intervalo 3 a 5.

c)

Tempo (horas)	[NO ₂ (g)] (mol/l)	[O ₂ (g)] (mol/l)
0	4,66	1,16
3	4,16	1,04
5	3,82	0,96
9	3,34	0,84
15	2,70	0,68
20	2,22	0,56
32	1,44	0,36

d)



Exercícios de consolidação p. 30

1. a) $v = k[CO]^2 \cdot [O_2]$ b) $n = 3$

c) Aumenta 12 vezes.

2. a) $v = k[HBr] \cdot [O_2]$ b) $n = 1$

c) $n = 2$ d) Não varia.

3. a) $v = k[NO]^2 \cdot [Cl_2]$ b) $v = k[CaCO_3]$

4. a) Aumenta 4 vezes

b) Diminui 16 vezes

5. $1 \text{ mol}^{-1} \text{ l} \cdot \text{s}^{-1}$

6. Aumenta 12 vezes.

7. a) $3 \cdot 10^{-5} \frac{\text{mol}^3}{\text{l}^3 \cdot \text{s}}$ b) $7,2 \cdot 10^{-6} \frac{\text{mol}^3}{\text{l}^3 \cdot \text{s}}$

Exercícios de consolidação p. 34

1. a) Experiência 1: $v = k[A]^2 \cdot [B]$

Experiência 2: $v = k[A]^2$

b) Experiência 1: $296,3 \text{ l}^2/\text{mol}^2 \cdot \text{s}$

Experiência 2: $44,4 \text{ l}/\text{mol} \cdot \text{s}$

2. a) 1ª Ordem b) $0,167 \text{ l}^2/\text{mol}^2 \cdot \text{s}$

c) $\text{l}^2/\text{mol}^2 \cdot \text{s}$ d) $1,67 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l} \cdot \text{s}$

3. a) Ordem zero em relação a x b) $v = k[y]^2$

Ordem 2 em relação a y

c) $0,01 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ d) $1 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

Exercícios de consolidação p. 38

1. a) 4 kJ b) 12 kJ c) 16 kJ d) 12 kJ

e) 8 kJ. Endotérmica.

2. a) X - E_{AT} para reacção directa.

Y - ΔH da reacção directa.

Z - E_{AT} para reacção inversa.

b) ΔH da reacção directa.

c) 50 kJ d) 54 kJ

Exercícios de consolidação p. 40

a) 26 kJ b) 7 kJ c) 3 kJ

d) Diminui 4 kJ.

Unidade 2 - Equilíbrio Químico p. 41

Exercícios de consolidação p. 46

1. a) $[X] = [Y] = 0,1 \text{ mol/l}$

$[K] = [Z] = 0,3 \text{ mol/l}$

b) 9

2. a)

Fase Rea.	Cl ₂ mol	H ₂ mol	HCl	O ₂ mol
Início	7	6	0	0
Reag.	4	4	8	2
Equi.	3	2	8	2

b) 113,8

3. a) $[PCl_3] = [Cl_2] = 0,0125 \text{ mol/l}$
 $[PCl_5] = 0,0075 \text{ mol/l}$

b) 0,02

4. 0,675

5. a) Já. K = const. b) 54,4

6. a) $[A] = 1 \text{ mol/l}$; $[B] = 4 \text{ mol/l}$; $[A_2B] = 2 \text{ mol/l}$;

b) K = 0,5

Exercícios de consolidação p. 55

1. a) Não tem unidades b) Esq. c) Esq.

d) Dir. e) Dir. f) Não altera.

g) $[PCl_3] = [Cl_2] = 0,02 \text{ mol/l}$

h) $[PCl_5] = 0,07 \text{ mol/l}$

2. $[A_2] = [B_2] = 0,046 \text{ mol/l}$

$[AB] = 0,308 \text{ mol/l}$

3. b) 10^{20}

4. a) Exotérmica.

b) Aumento da pressão e diminuição da temperatura.

c) $[NO_2] = 0,12 \text{ mol/l}$

$[N_2O_4] = 0,04 \text{ mol/l}$

5. a) $[HI] = 0 \text{ mol/l}$; $[I_2] = 1,4 \text{ mol/l}$; $[H_2] = 1,0 \text{ mol/l}$

b) 21,3

c) $[HI] = 1,74 \text{ mol/l}$; $[I_2] = 0,63 \text{ mol/l}$;
 $[H_2] = 0,23 \text{ mol/l}$

Unidade 3 - Equilíbrio Químico em Solução Aquosa p. 59

Exercícios de consolidação p. 63

1. a) 0,102; 0,051 b) 51%

2. a) $2 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$ b) $2 \cdot 10^{-4}$; $4 \cdot 10^{-4}$

Exercícios de consolidação p. 66

1. a) HCO_3^- / CO_3^{2-} e H_3O^+ / H_2O

b) HCl / Cl^- e H_2CO_3 / HCO_3^-

c) H_2O / OH^- e NH_4^+ / NH_3

2. a) Ácido b) Base c) Ácido d) Ácido

3. a) HClO e H_3O^+ b) Cl^- e SO_4^{2-}
c) HSO_4^-

Exercícios de consolidação p. 72

1. HNO_3

2. $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$

3. a) $5 \cdot 10^{-5}$

b) $[\text{H}^+] = [\text{B}^-] = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$

4. a) $\text{NH}_4\text{OH}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{NH}_4^+(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq})$

b) $1,6 \cdot 10^{-5}$ c) $4 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$

Exercícios de consolidação p. 78

1. a) $\text{pH} = 5,35$; $\text{pOH} = 8,65$

b) 0,01%

2. $\text{pH} = 11$

3. $\text{pH} = 11,4$

4. a) $\text{pOH} = 4,5$; $\text{pH} = 9,5$

b) 3,2 %

Exercícios de consolidação p. 83

1. a) $1,5 \cdot 10^{-3}$ b) $6,7 \cdot 10^{-12}$ c) $\text{pH} = 8,1$

2. a) $5,6 \cdot 10^{-10}$ b) $\text{pH} = 5,1$

3. $1,41 \cdot 10^{-5}$

1. a) Em meio ácido é incolor e em meio básico é carmin

b) Incolor e carmin

Exercícios de consolidação p. 87

1. a) $[\text{H}^+] = 1,1 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$ b) $\text{pH} = 3$

c) $\text{pH} = 4,6$ d) $\text{pH} = 4,63$

2. a) $[\text{H}^+] = 6,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$ b) $\text{pH} = 3,04$

c) $\text{pH} = 3,6$

Exercícios de consolidação p. 91

1. a) $K_s = [\text{Bi}^{2+}]^2 [\text{S}^{2-}]^3 = (2s)^2 \cdot (3s)^3 = 108s^5$

b) $K_s = [\text{Ag}^+] [\text{Cl}^-] = s \cdot s = s^2$

c) $K_s = [\text{Pb}^{2+}] [\text{I}^-]^2 = s \cdot (2s)^2 = s \cdot 4s^2 = 4s^3$

Exercícios de consolidação p. 92

1. Não há formação de precipitado.

2. a) Carbonato de cálcio, CaCO_3 .

b) NaNO_3 e NH_4NO_3

c) $K_{ps} = 8,9 \cdot 10^{-9}$

3. a) $\text{pH} = 8,94$

b) $\text{pH} = 8,84$

4. a) $\text{pH} = 4,8$ b) $\text{pH} = 4,1$

5. a) $\text{NH}_4\text{NO}_3 < \text{CaCl}_2 < \text{Na}_2\text{CO}_3$

b) Há formação de precipitado

Unidade 4 - Reacção de Redox

e Electroquímica p. 93

Exercício de consolidação p. 95

1. a) Red. b) Oxid. c) Oxid.

d) Nem oxidação nem redução.

e) Nem oxidação nem redução.

f) Oxidação e redução.

Exercícios de consolidação p. 98

1. x = 6 2. x = 5 3. x = 0 4. x = 2

Exercício de consolidação p. 99

1. a) Não

b) É redox ; oxidante- Cl_2 e redutor- OH^-

c) Não

d) É redox; oxidante- F_2 e redutor- Ca

e) Não f) Não

2. a) $\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2e^-$

$\text{HNO}_3 + e^- \rightarrow \text{NO}_2 + \text{OH}^-$

b) $\text{H}_2\text{O}_2 + 2e^- \rightarrow 2\text{OH}^-$; $2\text{I}^- \rightarrow \text{I}_2 + 2e^-$

c) $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6e^- \rightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 7 \text{H}_2\text{O}$
 $\text{SO}_3^{2-} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} + 2e^-$

d) $2\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2 + 2e^-$

$\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 2 \text{H}_2\text{O}$

e) $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2e^-$

$\text{Ag}^+ + e^- \rightarrow \text{Ag}$

Exercícios de consolidação p. 105

1. a) $\text{H}_2\text{O} + 2\text{NO}_2 + \text{HOCl} \rightarrow 2\text{NO}_3^- + \text{Cl}^- + 3\text{H}^+$

b) $2\text{MnO}_4^{2-} + 5\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 6\text{H}^+ \rightarrow 2\text{Mn}^{2+} + 10\text{CO}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$

c) $\text{H}_2\text{O} + \text{ClO}^- + 2\text{I}^- \rightarrow \text{Cl}^- + \text{I}_2 + 2\text{OH}^-$

d) $2\text{Fe}_3\text{O}_4^{2-} + 6\text{H}^+ + 2\text{MnO}_4^- \rightarrow 3\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{MnO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ ou

$6\text{Fe}_3\text{O}_4^{2-} + 4\text{MnO}_4^- + 5\text{H}_2\text{O} \rightarrow 9\text{Fe}_2\text{O}_3 + 4\text{MnO}_2 + 10\text{OH}^-$

2. No A. o peróxido actua como agente redutor e no B. actua como agente oxidante.

3. a) $\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 2\text{I}_2 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{S}_2\text{O}_6^{2-} + 4\text{I}^- + 6\text{H}^+$

b) $16\text{H}^+ + 2\text{ClO}_4^- + 9\text{Sn}^{2+} \rightarrow 2\text{Cl}^- + 9\text{Sn}^{4+} + 8\text{H}_2\text{O}$

c) $\text{CrO}_2^- + 3\text{ClO}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CrO}_4^{2-} + 3\text{Cl}^- + 2\text{OH}^-$

d) $3\text{Zn} + 2\text{MnO}_4^- + 4\text{OH}^- \rightarrow 3\text{ZnO}_2^{2-} + 2\text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

4. a) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 6\text{KI} + 14\text{HCl} \rightarrow 8\text{KCl} + 2\text{CrCl}_3 + 7\text{H}_2\text{O} + 3\text{I}_2$

b) $10\text{HNO}_3 + 3\text{I}_2 \rightarrow 6\text{HIO}_3 + 10\text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$

Exercícios de consolidação p. 110

1. a) O ânodo da pilha é o eléctrodo de zinco.

b) O pólo positivo da pilha é o eléctrodo de prata.

c) A lâmina de zinco.

d) Os iões de Zn^{2+}

e) O sentido do movimento dos electrões é do eléctrodo de zinco para o eléctrodo de prata.

f) $\text{Zn} + 2\text{Ag}^+ \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{Ag}$

g) $\Delta E = E^\circ_{\text{oxi}}(\text{ânodo}) - E^\circ_{\text{oxi}}(\text{cátodo}) =$
 $= 0,76 + 1,80 = +2,56 \text{ V}$

2. a) Ni b) Al c) $\Delta E = 1,42 \text{ V}$

Exercícios de consolidação p. 113

1. m = 0,01 g

2. t = 96,5 s

3. a) l = 53,61A

b) Serão depositados $6,02 \cdot 10^{23}$ átomos de cobalto.

4. a) $2\text{Na}^+\text{Cl}^-(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow 2\text{NaOH}(\text{aq}) + \text{Cl}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$
o elemento que sofre aumento do nox é o cloro: $2\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2 + 2e^-$.

b) Como $E^\circ \text{Na}/\text{Na}^+ = -2,71 \text{ V}$;

$E^\circ \text{H}_2/2\text{H}^+ = 0,00 \text{ V}$;

$E^\circ \text{Cl}_2/2\text{Cl}^- = +1,36 \text{ V}$ os iões de metal sódio não sofrem redução pois em relação a $E^\circ \text{H}_2/2\text{H}^+ (0,00 \text{ V})$ apresentam um valor menor de $E^\circ (-2,71 \text{ V})$ o que significa que os iões de sódio têm menor tendência a sofrer redução, formando-se por isso H_2 . Esta é a razão porque é impossível obter a partir de soluções aquosas o sódio, só é possível da electrólise de NaCl fundido.

c) $V = 112 \text{ l}$

5. a) $2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{O}_2(\text{g}) + 4\text{H}^+(\text{aq}) + 4e^-$

b) $4\text{H}^+(\text{aq}) + 4e^- \rightarrow 2\text{H}_2(\text{g})$

c) $2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow 2\text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$

d) O pH diminui devido à presença de iões H^+

6. a) $2\text{Cu}^+ + \text{I}_2 \rightarrow 2\text{I}^- + 2\text{Cu}^{2+}$

b) Ânodo: Cu^+

Cátodo: I_2

c) f.e.m = $E^\circ_{\text{oxidante}} - E^\circ_{\text{reductor}} =$
 $= 0,536 \text{ V} - 0,15 \text{ V} = 0,383 \text{ V}$

7. a) É o eléctrodo In/In^{3+}

b) Os electrões fluem do índio para o rênio. Os electrões saem do ânodo para o cátodo.

c) $\text{In}(\text{s}) + \text{Re}^{3+}(\text{aq}) \rightarrow \text{In}^{3+}(\text{aq}) + \text{Re}(\text{s})$

8. a) $2\text{Fe}^{2+} + \text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{Fe}^{3+} + 2\text{Cl}^-$

b) O ânodo é: $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$

O cátodo é: Cl_2/Cl^-

c) f.e.m = $E^\circ_{\text{oxidante}} - E^\circ_{\text{reductor}} =$
 $= 1,36 - 0,77 = 0,59 \text{ V}$

Unidade 5- Química Orgânica p.115

Exercícios de consolidação p. 118

1 a) Cadeias abertas e fechadas

b) Cadeias carbónicas abertas podem ser:

- Quanto à natureza

- Homogéneas

- Heterogéneas

- Quanto ao tipo de ligação {
- Saturadas
- Insaturadas

- Quanto à disposição dos átomos de carbono {
- Lineares ou normais
- Ramificadas

c) Cadeias fechadas podem ser:

- Alicíclicas
- Aromáticas

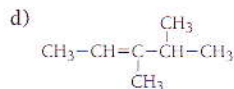
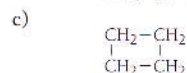
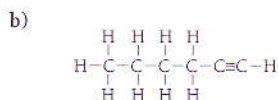
d) Cadeias fechadas alicíclicas podem ser quanto à natureza:

- Homogêneas
- Heterogêneas

Cadeias fechadas alicíclicas podem ser quanto ao tipo de ligação:

- Saturada
- Insaturada

2. a) $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Br}$



3. a) $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{Br}$ b) C_6H_{10}
c) C_4H_8 d) C_7H_{14}

4. a) $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{Br}$ b) C_3H_5
c) C_1H_2 d) C_1H_2

Exercícios de consolidação p.122

1. a) V b) F c) F d) V e) F

2. a) Etano e Decano

b) C_5H_{12} e C_9H_{20}

3. a) n-Hexano

b) 2,3-Dimetil, 4-Etil hexano

c) n-Octano

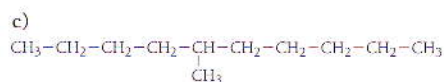
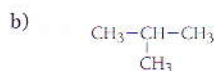
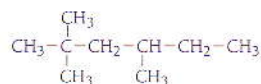
4. 1. - B

2. - C

3. - A

4. - D

5. a)



Exercícios de consolidação p. 124

1. a) F b) V c) V d) F e) V

Exercícios de consolidação p. 129

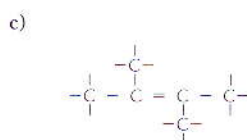
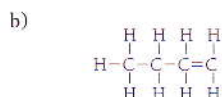
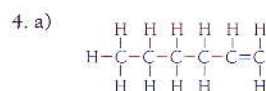
1. B

2. a) C_7H_{14} b) $\text{C}_{10}\text{H}_{20}$ c) C_9H_{18}

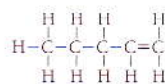
3. a) 1-Hexeno

b) 2-Hexeno

c) 3-Hexeno

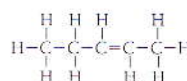


5. I:



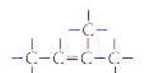
1-Penteno

II:



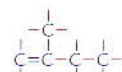
2-Penteno

III:

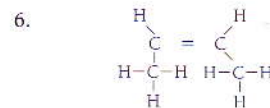


2-Metil-2-buteno

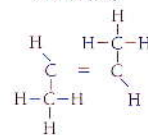
IV:



2-Metil-1-buteno



Cis-buteno



Trans-buteno

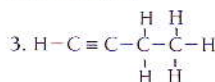
7. 1,1- dibromoetano não tem isômeros cis-trans

Exercícios de consolidação p.136

1. a) Butino Octino

b) C_3H_4 C_6H_{10}

2. c) $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$

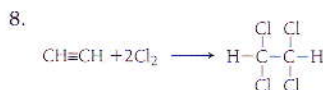


4. c) Dióxido de carbono e água

5. b) $\text{C}_2\text{H}_2 + \frac{5}{2}\text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$

6. b)

7. c)



9. 1,1,2,2 - Tetracoloro-etano

10.

a) $\text{CH}_3\text{-C}\equiv\text{CH} + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{-CH}=\text{CH}_2$
Propeno

$\text{CH}_3\text{-C}\equiv\text{CH} + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_3$
Propano

b)

$$\text{CH}_3\text{-C}\equiv\text{CH} + \text{Br}_2 \longrightarrow \begin{array}{c} \text{Br} \\ | \\ \text{CH}_3\text{-C}=\text{CHBr} \end{array}$$

1,2- Dibromo Propeno

$\text{CH}_3\text{-C}\equiv\text{CH} + 2\text{Br}_2 \longrightarrow \begin{array}{c} \text{Br} \quad \text{Br} \\ | \quad | \\ \text{CH}_3\text{-C}-\text{CH} \\ | \quad | \\ \text{Br} \quad \text{Br} \end{array}$
1,1,2,2-Tetrabromo propano

c)

$$\text{CH}_3\text{-C}\equiv\text{CH} + \text{HI} \longrightarrow \begin{array}{c} \text{I} \\ | \\ \text{CH}_3\text{-C}=\text{CH}_2 \end{array}$$

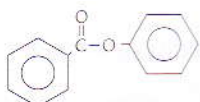
2-Iodopropeno

$\text{CH}_3\text{-C}\equiv\text{CH} + 2\text{HI} \longrightarrow \begin{array}{c} \text{I} \quad \text{I} \\ | \quad | \\ \text{CH}_3\text{-C}=\text{CH}_2 \end{array}$
2,2-Diodo propano

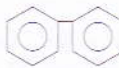
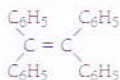
Exercícios de consolidação p.140

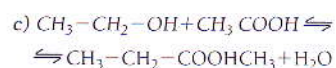
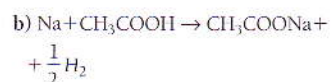
1.  + Br₂ $\xrightarrow{AlCl_3}$  + HBr
2.  + Cl₃-CH₂-Cl $\longrightarrow$  + HCl
3.  + Cl₃-(CH₂)₉-CH=CH₂ $\longrightarrow$ 

Exercícios de consolidação p.158

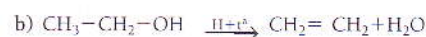
1. a) Benzoato de metil
b) Metanoato de etil
2. a) $CH_3-(CH_2)_8-C(=O)-O-(CH_2)_6-CH_3$
b) 

Exercícios de consolidação p.171

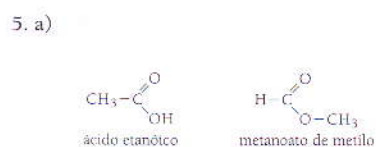
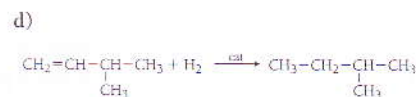
1. a)  álcool benzílico (função álcool)
b)  + Na $\longrightarrow$  + $\frac{1}{2}$ H₂
 + Na $\longrightarrow$  + $\frac{1}{2}$ H₂
2. a) 
b) 
c) H₂C = CH $\equiv$ C - CH
3. a) Na + CH₃-CH₂-OH $\rightarrow$ CH₃-CH₂-ONa + $\frac{1}{2}$ H₂



4. a) Composto A: propano - alceno
Composto B: éter dimetilico-éter
Composto C: fenol-fenol
Composto D: 3-metil-1-butenol-alceno



c) A reacção característica dos hidrocarbonetos insaturados é a reacção de adição.



- b) O ácido etanóico.
c) CH₃-COOH + Na $\rightarrow$ CH₃COONa + $\frac{1}{2}$ H₂
Etanoato de sódio

B i b l i o g r a f i a

- Sardela, A. e Mateus, E. *Química – Segundo Grau Vestibular*. Editora Ática. S. Paulo.
- Sardela, António e Mateus, Edgar. *Química. Volume 3*. 4.^a Edição. Editora Ática. S. Paulo.
- Sardela, António e Mateus, Edgar. *Dicionário Escolar de Química*. Editora Ática. S. Paulo.
- Freitas, R.G. *Problemas e Exercícios de Química*. 9.^a Edição. Rio de Janeiro.
- Sienko. M. E Plane, R.A. *Química*. Rio de Janeiro.
- Hinchinger, E. C.; Bach, S.W.; Moreira, D. R. *Química 3 – Física- Química*. Editora Pedagógica e Universitária, Ltda. S. Paulo.
- Brockington, J.; Stamper, P.; Rowning, D. R.; Skinner, A. C. *Combined Chemistry*. Longman. Hong Kong.
- Pena, A. M. U.; Castilho, Z. A.; Cairo, L. G. G.; Garcia, F. M.; Ballestteros, J. S.; Aylon, Z. A. *Química 12.º Grado*. Editorial Pueblo y Educación. Havana.
- Glinka, N. *Problemas e Exercícios de Química Geral*. Editora Mir. Moscovo.
- DNEG – Departamento de Orientação Pedagógica. *Tabelas de Matemática, Física e Química*. Maputo.
- Aichinger, E. C.; Bach, S. W.; Moreira, D. R. *Química Básica 3*. Editora Pedagógica e Universitária Ltda. São Paulo.
- Hill, G. C; Holman, J. S. *Chemistry in Context*. 3.^a edição. ELBS. Hong-Kong.
- Lourenço, M. G. V; Tadeu, V. L. *Química. 11.º Ano de Escolaridade*. Texto Editores. Lisboa



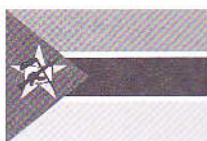
Amadeu Afonso

Natural de Govuro-Inhambane, é licenciado em Química e Biologia pela Universidade Pedagógica. Docente de Química nas Escolas Secundárias de Matola e Lhanguene, no 1.º e 2.º ciclos, desde 1995. É autor de módulos de Ensino de Química do Programa de Ensino Secundário à Distância (PESD) a decorrer na sua fase-piloto em Nampula. Actualmente, desempenha a função de Instrutor Técnico Pedagógico afecto ao Departamento de Educação à Distância do Ministério da Educação e Cultura.



Anastácio Vilanculos

Natural de Maputo, é licenciado em Ensino de Física pela, então, Escola Superior Pedagógica de Dresden, na Alemanha. Docente de Física no Ensino Secundário desde 1982, ministra aulas de Física através do canal televisivo TVM, no âmbito do Projecto Telescola em Moçambique. Docente de Física Moderna, Física Estatística e Mecânica Quântica na Universidade Pedagógica em 2003 e 2004. É co-autor de outros livros escolares de Física e de materiais didácticos para o Ensino Secundário à Distância. Actualmente, desempenha a função de Técnico Pedagógico no Ministério da Educação e Cultura (Direcção Nacional do Ensino Secundário Geral).



HINO NACIONAL

Pátria Amada

Na memória de África e do Mundo
Pátria bela dos que ousaram lutar
Moçambique o teu nome é liberdade
O sol de Junho para sempre brilhará.

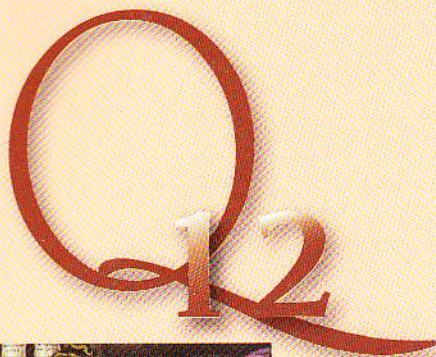
Coro

Moçambique nossa terra gloriosa
Pedra a pedra construindo o novo dia
Milhões de braços, uma só força
Ó pátria amada vamos vencer.

Povo unido do Rovuma ao Maputo
Colhe os frutos do combate pela Paz
Cresce o sonho ondulado na Bandeira
E vai lavrando na certeza do amanhã.

Flores brotando do chão do teu suor
Pelos montes, pelos rios, pelo mar
Nós juramos por ti, ó Moçambique
Nenhum tirano nos irá escravizar.





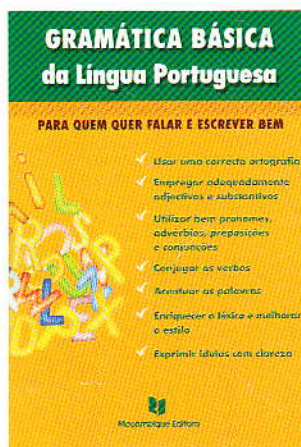
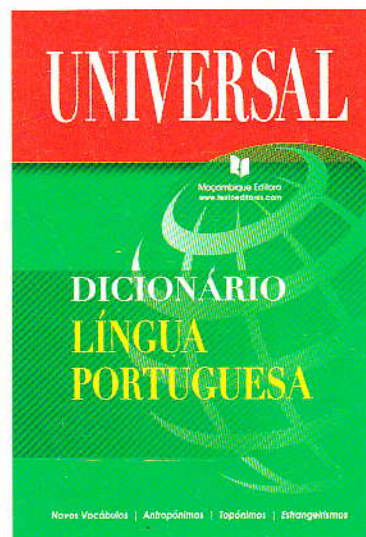
Outros materiais para o Ensino Secundário

Português 10.ª Classe
Matemática 10.ª Classe
Desenho 10.ª Classe
Física 10.ª Classe
Química 10.ª Classe
História 10.ª Classe
Geografia 10.ª Classe
Inglês 10.ª Classe
Português 11.ª Classe
Matemática 11.ª Classe
Química 11.ª Classe
Física 11.ª Classe
Inglês 11.ª Classe
Português 12.ª Classe
Matemática 12.ª Classe
Física 12.ª Classe
Inglês 12.ª Classe
Biologia 12.ª Classe
Filosofia 11.ª e 12.ª Classes



Texto Editores
www.textoeditores.com

Publicações de referência para apoio ao ensino



13: 978-902-47-5417-5
10: 902-47-5417-8



9 789024 754175