

Alexandre Moura Stumbo
Ivo José Curcino Vieira

Volume | 1
2ª edição

Química III





Fundação

CECIERJ

Consórcio **cederj**

Centro de Educação Superior a Distância do Estado do Rio de Janeiro

Química III

Volume 1
2ª edição

Alexandre Moura Stumbo
Ivo José Curcino Vieira



SECRETARIA DE
CIÊNCIA E TECNOLOGIA



Ministério
da Educação



Apoio:



Fundação Carlos Chagas Filho de Amparo
à Pesquisa do Estado do Rio de Janeiro

Fundação Cecierj / Consórcio Cederj

Rua Visconde de Niterói, 1364 – Mangueira – Rio de Janeiro, RJ – CEP 20943-001

Tel.: (21) 2334-1569 Fax: (21) 2568-0725

Presidente

Masako Oya Masuda

Vice-presidente

Mirian Crapez

Coordenação do Curso de Química

UENF - Edmilson José Maria

UFRJ - Marco Antonio Chaer Nascimento

Material Didático

COORDENAÇÃO DE DESENVOLVIMENTO INSTRUCIONAL

Cristine Costa Barreto

SUPERVISÃO DE DESENVOLVIMENTO INSTRUCIONAL

Cristiane Brasileiro

DESENVOLVIMENTO INSTRUCIONAL E REVISÃO

Ana Cristina Andrade

Ana Maria Pereira da Silva

Juliana Silva Bezerra

AVALIAÇÃO DO MATERIAL DIDÁTICO

Thais de Siervi

Departamento de Produção

EDITORA

Tereza Queiroz

REVISÃO TIPOGRÁFICA

Cristina Freixinho

Elaine Bayma

Daniela de Souza

Patrícia Paula

COORDENAÇÃO DE PRODUÇÃO

Katy Araújo

PROGRAMAÇÃO VISUAL

Equipe CEDERJ

ILUSTRAÇÃO

Clara Gomes

2010/1

ELABORAÇÃO DE CONTEÚDO

Alexandre Moura Stumbo

Ivo José Curcino Vieira

Nascido em Araguari, Minas Gerais, o professor Ivo José Curcino Vieira obteve o grau de Bacharel em Química pela Universidade Federal de Uberlândia em 1990. Concluiu o Doutorado em Química pela Universidade Federal de São Carlos em 1995. Publicou mais de trinta artigos em periódicos especializados e mais de cem trabalhos em anais de eventos. Orientou sete dissertações de Mestrado e coorientou quatro, orientou uma tese de Doutorado e coorientou três na área de Química de produtos naturais. Atualmente é professor titular da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro e pesquisador do CNPQ.

Copyright © 2005, Fundação Cecierj / Consórcio Cederj

Nenhuma parte deste material poderá ser reproduzida, transmitida e gravada, por qualquer meio eletrônico, mecânico, por fotocópia e outros, sem a prévia autorização, por escrito, da Fundação.

S934q

Stumbo, Alexandre Moura.

Química III. v.1 / Alexandre Moura Stumbo, Ivo José Curcino Vieira. – 2.ed. – Rio de Janeiro: Fundação CECIERJ, 2010.

306p.; 19 x 26,5 cm.

ISBN: 978-85-7648-643-5

1. Química. 2. Química ambiental. 3. Gases. 4. Equilíbrio químico. I. Vieira, Ivo José Curcino. II. Título.

CDD: 540

Referências Bibliográficas e catalogação na fonte, de acordo com as normas da ABNT.

Governo do Estado do Rio de Janeiro

Governador
Sérgio Cabral Filho

Secretário de Estado de Ciência e Tecnologia
Alexandre Cardoso

Universidades Consorciadas

**UENF - UNIVERSIDADE ESTADUAL DO
NORTE FLUMINENSE DARCY RIBEIRO**
Reitor: Almy Junior Cordeiro de Carvalho

**UERJ - UNIVERSIDADE DO ESTADO DO
RIO DE JANEIRO**
Reitor: Ricardo Vieiralves

UFF - UNIVERSIDADE FEDERAL FLUMINENSE
Reitor: Roberto de Souza Salles

**UFRJ - UNIVERSIDADE FEDERAL DO
RIO DE JANEIRO**
Reitor: Aloísio Teixeira

**UFRRJ - UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL
DO RIO DE JANEIRO**
Reitor: Ricardo Motta Miranda

**UNIRIO - UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESTADO
DO RIO DE JANEIRO**
Reitora: Malvina Tania Tuttman

SUMÁRIO

Aula 1 – Introdução à química ambiental _____	7
<i>Ivo José Curcino Vieira</i>	
Aula 2 – Propriedades dos gases _____	37
<i>Alexandre Moura Stumbo / Ivo José Curcino Vieira</i>	
Aula 3 – Misturas de gases e gases reais _____	57
<i>Alexandre Moura Stumbo</i>	
Aula 4 – Equilíbrio químico _____	81
<i>Alexandre Moura Stumbo</i>	
Aula 5 – Equilíbrio ácido-base _____	107
<i>Ivo José Curcino Vieira</i>	
Aula 6 – Equilíbrio ácido-base em solução aquosa _____	125
<i>Alexandre Moura Stumbo</i>	
Aula 7 – Soluções e equilíbrio de solubilidade _____	153
<i>Alexandre Moura Stumbo</i>	
Aula 8 – Esta aula encontra-se em fase de elaboração _____	181
Aula 9 – A química dos haletos orgânicos _____	183
<i>Ivo José Curcino Vieira</i>	
Aula 10 – Aldeídos _____	207
<i>Ivo José Curcino Vieira</i>	
Aula 11 – Substâncias aromáticas _____	231
<i>Ivo José Curcino Vieira</i>	
Aula 12 – Esta aula encontra-se em fase de elaboração _____	253
Aula 13 – Metais representativos _____	255
<i>Ivo José Curcino Vieira</i>	
Aula 14 – Um pouco mais sobre metais: os metais de transição _____	281
<i>Ivo José Curcino Vieira</i>	
Referências _____	301

Introdução à química ambiental

AULA 1

Metas da aula

Apresentar a química relacionada ao meio ambiente e descrever os processos e as reações dos principais *impactos ambientais*.

objetivos

Esperamos que, após o estudo do conteúdo desta aula, você seja capaz de:

1. definir as causas mais importantes dos principais impactos ambientais;
2. descrever os processos relacionados aos impactos ambientais;
3. descrever as reações envolvidas nos principais impactos ambientais;
4. definir metais pesados e seus riscos à saúde humana.

INTRODUÇÃO

Em Química II, aprendemos sobre a química dos combustíveis e as reações de combustão dos principais combustíveis utilizados como fonte de energia.

Agora aprenderemos sobre a química relacionada ao meio ambiente, ou seja, a química ambiental. Iremos descrever os principais *impactos ambientais*, tais como a emissão de gases poluentes, a formação de chuva ácida e a poluição por substâncias orgânicas e metais pesados.

A química exerce um papel fundamental no nosso meio ambiente, e muitas vezes costumamos culpar os químicos pelos danos causados pela poluição ao meio ambiente. No entanto, nos esquecemos de que grande parte dos problemas ambientais durante vários anos, como, por exemplo, a contaminação de água potável, foi solucionada pela ciência em geral, em particular pela química, sem falarmos no expressivo aumento da expectativa de vida, através do uso de medicamentos produzidos sinteticamente em laboratórios pelos químicos.

É bem verdade que o crescimento econômico mundial, tanto dos países desenvolvidos como dos países em desenvolvimento, depende de maneira crucial dos processos químicos. Tais processos podem gerar produtos ou subprodutos que retornam para nós e para o meio ambiente de forma maléfica. Portanto, neste curso, estudaremos a química que está à nossa volta e a química relacionada aos nossos problemas ambientais atuais.

Por ora, vamos entender como acontecem os principais *impactos ambientais* relacionados à combustão, tais como a emissão de gases poluentes, a formação de chuva ácida, a destruição da camada de ozônio por substâncias orgânicas e a poluição por metais pesados. O entendimento dos conceitos químicos que estão na raiz desses problemas é vital se desejarmos que eles sejam resolvidos ou evitados.

COMBUSTÃO

Você aprendeu sobre os combustíveis mais usuais e suas principais fontes. Aprendeu também como escrever corretamente reações químicas que representam uma reação de combustão. Agora você vai aprender como a combustão afeta de modo negativo a vida das pessoas e do meio ambiente.



Figura 1.1: Plataforma de petróleo, exemplo de combustível fóssil.
Fonte: www.sxc.hu/photo/462560

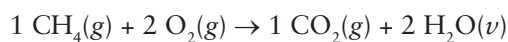
Em Química II vimos que combustão é uma reação química exotérmica entre uma determinada substância e um gás, com liberação de calor.

Os materiais que sofrem combustão são denominados combustíveis. Os combustíveis mais utilizados, atualmente, são de origem fóssil, sendo que estes não são renováveis, portanto suas reservas tendem a se esgotar.

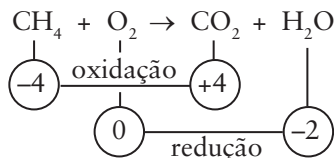
Em uma combustão, o combustível “queima” na presença de gás oxigênio (O_2) presente no ar atmosférico, sendo denominado comburente.

Dependendo do tipo de combustível e da quantidade de oxigênio disponível, podem ocorrer três formas de reação de combustão: uma completa e duas incompletas.

Um exemplo típico de combustão completa é a do metano (CH_4), gás natural do petróleo, na presença de oxigênio (O_2), dada pela equação abaixo:

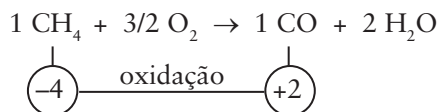


Por hora, devemos saber que todas as reações de combustão são denominadas óxido-redução, as quais serão estudadas nas aulas posteriores. O esquema a seguir mostra quais elementos são oxidados e quais são reduzidos:



O comburente (O_2) sempre será o agente oxidante, sendo que neste tipo de reação, no CO_2 formado, o átomo de carbono encontra-se com o seu número de oxidação máximo (+4). Devido a isso, essas reações são denominadas *reações de combustão completa*.

Para um mesmo combustível, o tipo de reação de combustão que ocorre é determinado pela quantidade de comburente (O_2) disponível. Assim, o metano (CH_4) também sofre combustões incompletas, consumindo quantidades de oxigênio menores do que na combustão completa, como exemplificado na reação abaixo:



Como nesse produto o átomo de carbono não se encontra com seu número de oxidação máximo, a combustão foi *incompleta*.

Podemos observar que nos processos de combustão anteriormente citados há uma produção de monóxido de carbono (CO) e dióxido de carbono (CO_2). O que eles têm a ver com a poluição? Quais os danos que esses gases provocam no meio ambiente e nos seres humanos? São a essas perguntas que vamos responder de agora em diante.

Como vimos, o monóxido de carbono (CO) é formado pela combustão incompleta de combustíveis, sendo que em termos de massa total o CO é o mais abundante de todos os gases poluentes.

A molécula de CO é considerada uma molécula estável (não-reativa), não apresentando, assim, riscos à vegetação, mas ela afeta os seres humanos, por se ligar fortemente à hemoglobina – a proteína que contém átomos de ferro, presente nas células de glóbulos vermelhos, e que tem a função de transportar oxigênio (O_2) no sangue.

No processo de respiração, a molécula de oxigênio (O_2) é capturada pela molécula de hemoglobina através dos átomos de ferro e, assim, esta é distribuída pelos tecidos humanos para que ocorram os processos químicos vitais aos seres humanos.

O que isso tem a ver com a molécula de CO? Na verdade, o átomo de ferro presente na molécula de hemoglobina tem muita afinidade com a molécula de CO. Isto faz com que haja uma competição entre moléculas de oxigênio (O_2) e moléculas de CO, reduzindo, assim, a capacidade normal do sangue de transportar oxigênio em cerca de 60% em um ser humano.

Se o nível de moléculas de CO tornar-se muito elevado no sangue, conseqüentemente ocorrerá um déficit do transporte de oxigênio (O_2) no sangue, podendo levar uma pessoa à morte.

O CO é um gás incolor e inodoro e, devido a essas características, um envenenamento pode não ser percebido. Aparelhos nos quais ocorrem processos de combustão sem que haja uma ventilação apropriada, tais como fogões a querosene e lampiões (Figura 1.2), quando manipulados em locais que não possuem ventilação apropriada, podem apresentar risco à saúde humana.



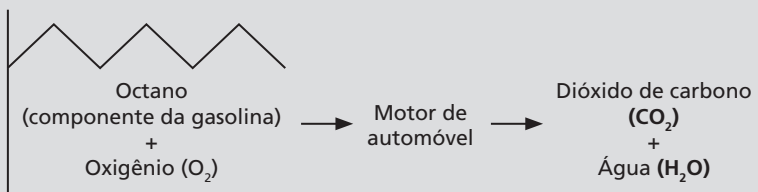
Figura 1.2: Aparelhos que emitem CO.
Fonte: www.sxc.hu/photo/800246



ATIVIDADE

Atende ao Objetivo 3

1. O esquema abaixo mostra uma reação que ocorre no motor de um automóvel movido à gasolina.

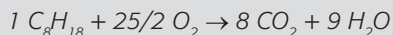


a. Equacione e balanceie a reação utilizando 1 mol do combustível (octano).

b. A reação é de combustão completa ou incompleta?

RESPOSTAS COMENTADAS

a. Como vimos em Química II, o octano é um hidrocarboneto com oito átomos de carbono e é um dos responsáveis pela poluição do meio ambiente com a emissão do gás dióxido de carbono (CO_2) e água, como é mostrado no esquema acima, portanto a equação balanceada é:



b. Vimos que em uma reação o comburente (O_2) sempre será o agente oxidante, sendo que nesta reação, no CO_2 formado, o átomo de carbono encontra-se com o seu número de oxidação máximo (+4). Devido a isso, essa reação é de combustão completa.

ATIVIDADE

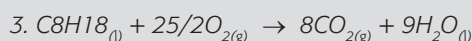
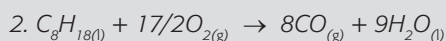
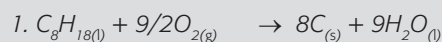


Atende ao Objetivo 3

2. Um dos principais componentes da gasolina é o isooctano (2,2,4-trimetilpentano) e quando ele é queimado nos motores de automóveis produz os gases dióxido de carbono (CO_2), monóxido de carbono (CO) e fumaça preta (C), todos poluentes do meio ambiente. Equacione as três reações de combustão para os produtos acima citados, utilizando 1 mol do combustível mencionado.

RESPOSTA COMENTADA

Devemos montar as equações de combustão completa e incompleta, como visto em Química II.



EMISSÃO DE GASES POLUENTES

Formação de chuva ácida

As substâncias que contêm átomos de enxofre estão presentes na atmosfera em uma determinada quantidade aceitável. Essas substâncias, na maioria das vezes, originam-se da decomposição por bactérias de material orgânico e outras fontes, tais como gases vulcânicos. As substâncias contendo **ENXOFRE**, denominadas sulfuradas, principalmente o dióxido de enxofre (SO_2), estão entre os gases mais poluentes e prejudiciais à saúde e ao meio ambiente.

A Tabela 1.1 a seguir apresenta as concentrações de quatro gases poluentes em um ambiente urbano típico, onde o nível de dióxido de enxofre (SO_2) é 0,08 parte por milhão (ppm), sendo mais baixo que o monóxido de carbono (CO). Mesmo em concentrações menores o SO_2 é mais prejudicial à saúde humana; além disso, o SO_2 atmosférico pode ser oxidado a trióxido de enxofre (SO_3) por diferentes reações.

ENXOFRE

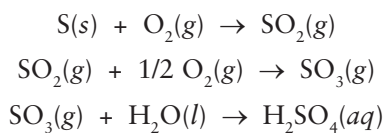
Elemento representativo da família dos calcogênios. Possui número atômico 16, massa molar 32,06 g/mol e símbolo químico "S".

O seu nome deriva do latim *sulphurium*, enxofre. O enxofre é um sólido amarelo de odor característico, que ocorre isolado na natureza, em jazidas de origem vulcânica. O enxofre é utilizado na fabricação de pólvora, fungicidas, fertilizantes, ácido sulfúrico e na produção de fármacos.

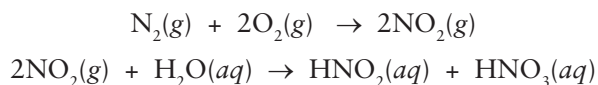
Tabela 1.1: Concentrações de poluentes atmosféricos em uma atmosfera urbana típica

Poluente	Concentração (ppm)
CO	10
Hidrocarbonetos	3
SO ₂	0,08
Óxidos de Nitrogênio	0,05

Quando o SO₃ se dissolve em água, produz ácido sulfúrico (H₂SO₄), como é mostrado na reação a seguir:



Já o NO₂, quando dissolvido em água, produz ácido nítrico (HNO₃), como é mostrado na reação abaixo:



A maioria dos efeitos ambientais atribuídos à presença de SO₂ e NO₂ na atmosfera é na realidade responsabilidade do ácido sulfúrico (H₂SO₄) e do ácido nítrico (HNO₃), sendo o mais comum denominado *chuva ácida*.

O termo *chuva ácida* foi usado pela primeira vez por Robert Angus Smith, químico e climatologista inglês. Ele usou a expressão para descrever a precipitação ácida que ocorreu sobre a cidade de Manchester no início da Revolução Industrial.

A *chuva ácida* é caracterizada por um *pH* entre 5 e 2,2. É causada principalmente pelos óxidos de enxofre (SO_2) e nitrogênio (NO_2). Estes se difundem pela atmosfera e, como vimos nas reações anteriores, reagem com a água para formar ácido sulfúrico (H_2SO_4) e ácido nítrico (HNO_3), que são solúveis em água (Figura 1.3).

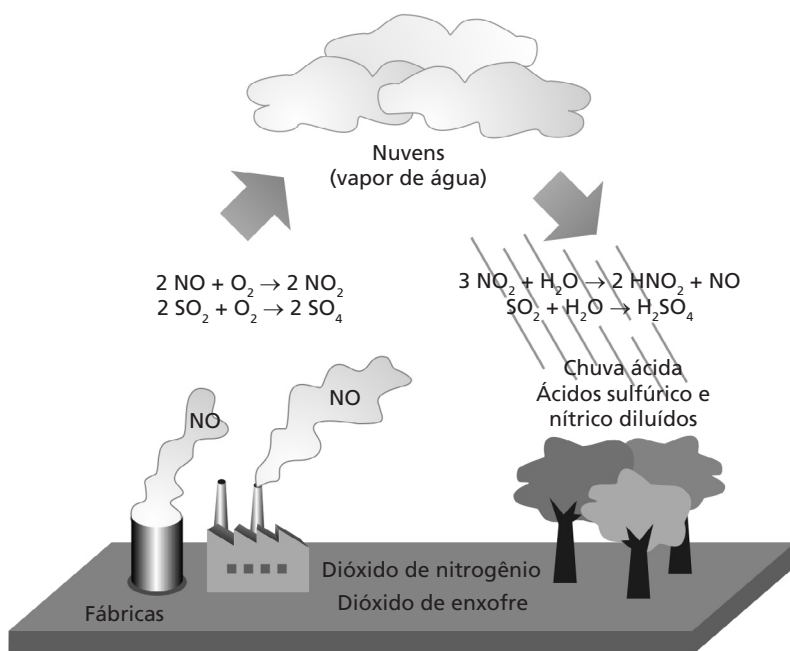
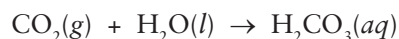


Figura 1.3: Formação da chuva ácida.
Fonte: www.colegiosaofrancisco.com.br

As chuvas normais têm um *pH* levemente ácido, ou seja, de aproximadamente 5,6. Essa acidez natural é causada pela reação do dióxido de carbono (CO_2) com a água, formando o ácido carbônico, segundo a reação:



Quando não é natural, a *chuva ácida* é provocada principalmente por indústria e carros que queimam combustíveis fósseis, como o carvão e o petróleo.

A chuva ácida tem efeitos corrosivos para a maioria dos metais, para o calcário e para o papel. É letal à vida dos lagos e prejudica as

florestas e os solos. Também corrói edifícios e pode ser perigosa para a saúde dos seres humanos. Os efeitos são intensificados pelo fato de a chuva ácida liberar metais tóxicos, como cádmio e mercúrio, usualmente fixados no solo.

O índice de pH mede a acidez ou a basicidade de uma solução aquosa e é definido como o inverso do logaritmo da concentração de íons H^+ :

$$pH = -\log [H^+] = \log 1/[H^+]$$

Quando em uma solução a concentração de cada uma dessas espécies for igual, isto é, $[H^+] = [OH^-]$, então, em tais condições, diz-se que a solução se encontra com pH neutro. O pH neutro também pode ser definido como sendo numericamente igual a 7 (sem unidade).

Quando $[H^+] < [OH^-]$, a solução terá um pH superior a 7 e diz-se que é básica.

Quando $[H^+] > [OH^-]$, a solução tem um pH inferior a 7 e diz-se que é ácida.

A escala numérica de pH vai de 1 a 14 e se interpreta da seguinte forma:

$pH < 7 \rightarrow$ ácido

$pH = 7 \rightarrow$ neutro

$pH > 7 \rightarrow$ básico ou alcalino

Como os ácidos reagem com os metais e com carbonatos, a *chuva ácida* é corrosiva tanto para metais quanto para materiais de construção em pedra, por exemplo, o mármore e o calcário, cujo principal constituinte é o carbonato de cálcio ($CaCO_3$), sendo rapidamente atacados pela *chuva ácida* (Figura 1.4), causando sérios prejuízos à construção civil.



Figura 1.4: Exemplo de monumento corroído pelos efeitos da chuva ácida.

Fonte: <http://br.geocities.com/acideznachuva134/2.html>

Dentre os prejuízos causados ao homem e ao meio ambiente podemos destacar:

- a. Saúde: a *chuva ácida* libera metais tóxicos (mercúrio, chumbo, arsênio etc.) que podem se fixar no solo podendo alcançar os rios e lagos, causando sérios problemas de saúde ao homem.
- b. Prédios, casas, monumentos: a *chuva ácida* também pode corroer os materiais usados nas construções de casas, edifícios, pontes, viadutos etc.
- c. Lagos: os lagos podem ficar totalmente acidificados, perdendo toda a sua microflora e fauna.
- d. Desmatamentos e agricultura: a *chuva ácida* vai matando aos poucos árvores e plantações, fazendo imensas clareiras, destruindo de vez as plantações e as florestas (Figura 1.5).



Figura 1.5: Exemplo dos efeitos da chuva ácida em uma floresta.
Fonte: http://pt.wikipedia.org/wiki/Imagem:Acid_rain_woods1.JPG

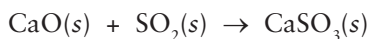
Como podemos combater a *chuva ácida*?

Uma maneira é reduzir a quantidade de SO_2 liberado no meio ambiente, removendo, por exemplo, o enxofre dos combustíveis antes de queimá-los, o que torna o processo bastante caro. Alguns métodos de remoção de SO_2 dos gases formados com a queima de combustíveis têm sido desenvolvidos. Por exemplo, o calcário em pó (CaCO_3) pode

ser injetado no forno de uma usina de energia, onde se decompõe em cal (óxido de cálcio, CaO) e dióxido de carbono (CO₂):

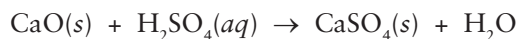


O CaO reage com SO₂, formando o sulfito de cálcio (CaSO₃):



Outra forma é a utilização de catalisadores no escapamento dos veículos. O catalisador promove a redução de SO₂ para ácido sulfídrico (H₂S), que é menos poluente.

Na agricultura, o excesso de acidez no solo é combatido com um processo denominado correção do solo, que consiste na adição de calcário (CaCO₃) ou óxido de cálcio, o cal (CaO). O calcário neutraliza o H₂SO₄ da chuva ácida através da mesma reação de corrosão, como pode ser visto na seguinte reação:

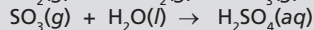
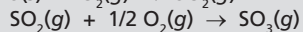
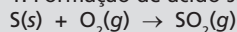


Entretanto, na maioria das vezes, nem todo SO₂ é removido, e provavelmente poderemos concluir que a poluição continuará a ser um problema por algum tempo.

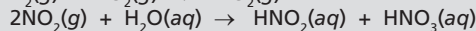
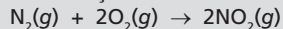


Vamos relembrar as reações presentes na formação da chuva ácida.

1. Formação de ácido sulfúrico (H₂SO₄):



2. Formação de ácidos nitroso (HNO₂) e nítrico (HNO₃):

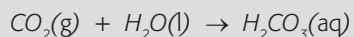


ATIVIDADE**Atende ao Objetivo 2**

3. Sabe-se que a *chuva ácida* é capaz de destruir plantações e corroer prédios e monumentos; entretanto, as águas das chuvas naturais apresentam acidez. A que se deve atribuir a acidez natural das águas de chuva?

RESPOSTA COMENTADA

As chuvas normais apresentam um pH levemente ácido, de aproximadamente 5,6. Essa acidez natural é causada pela reação da molécula de dióxido de carbono (CO_2) com água da chuva, formando o ácido carbônico, como é mostrado na reação a seguir:



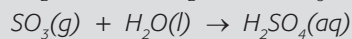
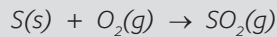
Já quando não é natural, a chuva ácida é provocada principalmente por indústrias e carros que queimam combustíveis fósseis, como o carvão e o petróleo.

ATIVIDADE**Atende ao Objetivo 3**

4. Esquematize a reação de formação do ácido sulfúrico (H_2SO_4) na atmosfera a partir do anidrido sulfúrico (SO_3).

RESPOSTA COMENTADA

Devemos lembrar que quando a molécula de SO_3 se dissolve em água forma ácido sulfúrico (H_2SO_4). Assim, mostramos abaixo as equações da formação do SO_3 a partir de enxofre e deste na formação do ácido sulfúrico (H_2SO_4) na atmosfera.



Lembrando que a maioria dos efeitos ambientais atribuídos à presença de SO_2 na atmosfera é na realidade responsabilidade do ácido sulfúrico (H_2SO_4), sendo o mais comum denominado chuva ácida.

ATIVIDADE

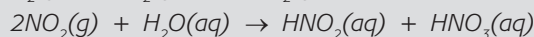
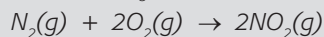


Atende ao Objetivo 3

5. A emissão de monóxido de nitrogênio (NO) pelos automóveis é causada pela reação, em alta temperatura, entre o nitrogênio (N_2) e o oxigênio (O_2) nos motores à combustão. Esquematize a equação correspondente à reação do NO com o O_2 na atmosfera.

RESPOSTA COMENTADA

Na realidade, a reação entre o nitrogênio (N_2) e o oxigênio (O_2) nos motores à combustão leva à formação dos ácidos nitroso (HNO_2) e nítrico (HNO_3), como podemos mostrar na equação abaixo:



DESTRUIÇÃO DA CAMADA DE OZÔNIO

A grande maioria dos produtos químicos comerciais sintetizados pelo homem são substâncias orgânicas em grande parte originadas de fontes como petróleo e gás natural (fontes de carbono).

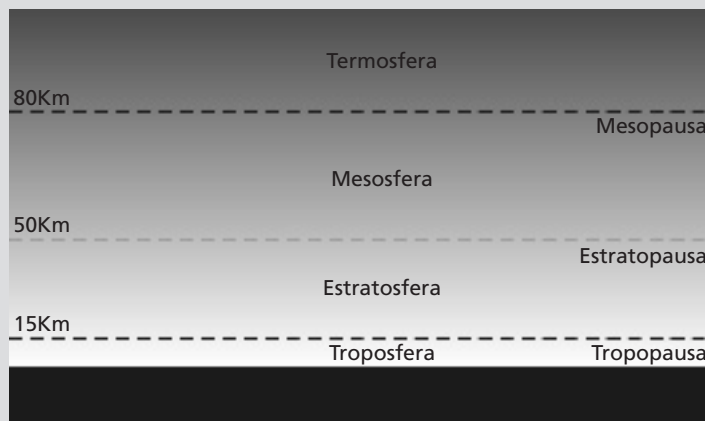
Muitos solventes e reagentes orgânicos não totalmente consumidos nas reações químicas são liberados na atmosfera, mesmo quando os processos químicos são cuidadosamente controlados.

Em meados da década de 1970 foi identificado por Rowland e Molina que o cloro dos clorofluorcarbonos (denominados *CFC*) pode diminuir a camada de ozônio, que protege a superfície da Terra da radiação ultravioleta danosa. Essas substâncias, na maioria das vezes conhecidas comercialmente como gases *fréons* (CFCl_3 e CF_2Cl_2), eram utilizadas como repelentes em latas *spray* e como gases refrigerantes presentes em compressores e condicionadores de ar.

O químico americano Frank Sherwood Rowland, prêmio Nobel de Química de 1995, em parceria com o químico mexicano Mario Molina, chegou à conclusão de que a humanidade estava causando danos à camada de ozônio, uma década antes de o buraco sobre a Antártica ser descoberto. Rowland e Molina descobriram que o clorofluorcarbono, em contato com a radiação solar, provocava a redução das moléculas da camada de ozônio, a chamada ozonoesfera. O *CFC* era produzido pelo homem e tinha na época apenas aplicações como gás de geladeira ou em *sprays* para cabelo. O fim das emissões do gás clorofluorcarbono (*CFC*), causador dos danos, foi determinado por um tratado internacional, o protocolo de Montreal, em 1987.

Essas substâncias apresentam pouca reatividade em atmosfera mais baixa e são insolúveis em água, não podendo, portanto, ser removidas pela chuva. A sua baixa reatividade permitiu que essas substâncias fossem difundidas para a estratosfera, sendo expostas à radiação de alta energia, provocando um fenômeno conhecido como *fotodissociação* (dissociação de uma molécula pela ação de uma energia radiante; por exemplo, a luz).

A *estratosfera* fica situada entre 15 e 50 km de altitude aproximadamente, sendo a segunda camada da *atmosfera* compreendida entre a *troposfera* e a *mesosfera*. Apresenta uma pequena concentração de vapor d'água e temperatura constante até a região limítrofe, denominada *estratopausa*. Muitos aviões a jato circulam na *estratosfera* porque ela é muito estável. É nesta camada que começa a difusão da luz solar (que origina o azul do céu).

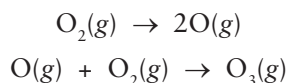


Entre trinta e cinquenta quilômetros, encontra-se a *ozonosfera*, onde moléculas de ozônio absorvem a radiação ultravioleta do sol devido a reações fotoquímicas, filtrando-as e protegendo-nos dos seus efeitos nocivos. Curiosamente, é exatamente por ação da radiação ultravioleta que as moléculas de oxigênio (O_2) se separam em dois átomos individuais (O), que depois se combinam com uma molécula ordinária de oxigênio para formar o ozônio (O_3).

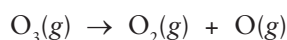
Tabela 1.2: Energia média necessária para romper uma ligação simples

Ligações simples	Energia (KJ/mol)
C-H	413
C-C	348
C-N	293
C-O	358
C-F	485
C-Cl	328
C-Br	276
C-I	240
C-S	259

Na região entre 30 e 90 Km, a concentração de O_2 é muito maior que a concentração de oxigênio atômico. Em conseqüência, os átomos de O que se formam nessa região sofrem colisões freqüentes com as moléculas de O_2 , resultando na formação da molécula de ozônio, O_3 , como mostram as equações a seguir:



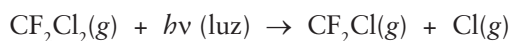
Uma vez formada, a molécula de ozônio não dura muito. O ozônio absorve a radiação solar e decompõe-se formando O_2 e O.



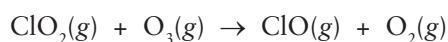
Se não fosse pela *camada de ozônio* na *estratosfera*, as radiações de alta energia penetrariam na superfície da Terra, e as vidas animal e vegetal não sobreviveriam na presença dessas radiações.

Devemos saber que as moléculas de ozônio que formam esta espécie de escudo estão em pequena quantidade na *estratosfera*, pois são continuamente destruídas na mesma proporção que são formadas, gerando energia térmica, conseqüentemente responsável pelo aumento da temperatura na Terra.

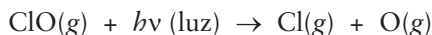
Por hora, devemos saber que as ligações carbono-cloro presentes nos gases *fréons* são mais fracas que as ligações C-F (**Tabela 1.2**). Sendo assim, os átomos de cloro livre são formados rapidamente na presença de luz, como é mostrado na reação abaixo:



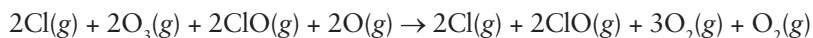
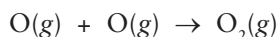
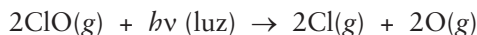
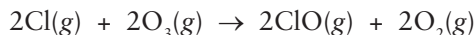
O cloro atômico reage rapidamente como ozônio, formando o monóxido de cloro (ClO) e o oxigênio molecular (O_2):



Através de uma reação de fotodissociação, o monóxido de cloro (ClO) pode regenerar átomos de cloro (Cl) livres, como mostra a reação a seguir:



Conseqüentemente, os átomos de cloro gerados podem reagir com mais moléculas de ozônio (O_3), formando um ciclo, como é mostrado abaixo:



Pela equação acima, podemos perceber que, se aumentarmos a concentração de $[\text{Cl}]$, a velocidade na qual o ozônio (O_3) é destruído também é aumentada. Assim, quanto maior a quantidade de gases *CFC* difundida na *estratosfera*, mais rápida será a destruição da *camada de ozônio*.

A principal conseqüência da destruição da *camada de ozônio* é o grande aumento da incidência de câncer de pele, já que os raios ultravioletas podem provocar mutações nos seres vivos. Além disso, existe a hipótese segundo a qual a destruição da *camada de ozônio* pode causar desequilíbrio no clima, resultando no chamado “efeito estufa”, o que causa descongelamento das geleiras polares e conseqüente inundação de muitos territórios que atualmente se encontram em condições habitáveis.

Por causa dos sérios problemas ambientais associados aos *CFC*, medidas têm sido tomadas para limitar sua fabricação e utilização. Atualmente, algumas substâncias têm sido fabricadas nos Estados Unidos como alternativas para a substituição desses produtos, mas os processos de fabricação ainda são relativamente caros, restando saber se a relação custo-benefício é vantajosa para o meio ambiente.

Outro exemplo de poluição causada por substâncias cloradas é o processo de lavagem a seco em roupas, o qual usa *solventes* orgânicos clorados, que podem provocar câncer. O uso desses *solventes* e de outros semelhantes no processo de lavagem a seco de roupas tem contaminado a água do subsolo em várias áreas.

Muitas peças de roupas não podem ser lavadas com água e sabão, para remoção de manchas de gordura, e por isso se utilizam solventes orgânicos de baixa polaridade, como o tetracloroetileno ($\text{Cl}_2\text{C}=\text{CCl}_2$). Devemos notar que lavagem a seco não significa que não se utilizam líquidos, e sim que não se utiliza água. Antes de 1925, era utilizada gasolina nos processos de lavagem a seco; entretanto, devido à sua alta inflamabilidade, foi substituída por solventes clorados que não são inflamáveis.

ATIVIDADE



Atende ao Objetivo 1

6. Qual a utilidade dos gases fréons?

RESPOSTA COMENTADA

Estes gases, conhecidos comercialmente como gases fréons (CFCl_3 e CF_2Cl_2), são utilizados principalmente como repelentes em latas spray e como gases refrigerantes presentes em compressores e condicionadores de ar.

ATIVIDADE



Atende ao Objetivo 1

7. Qual a consequência da emissão indiscriminada das substâncias CFC para o meio ambiente?

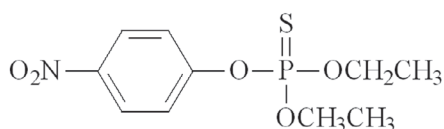
RESPOSTA COMENTADA

Na década de 1970, dois cientistas descobriram que as substâncias denominadas CFC podem diminuir a camada de ozônio, a qual protege a superfície da Terra da radiação ultravioleta danosa. Portanto, tal fato é a maior consequência do uso indiscriminado dessas substâncias.

Na agricultura, muitos **PESTICIDAS** organoclorados sintéticos foram empregados durante vários anos de maneira indiscriminada, sendo o mais comum o *DDT*, principalmente na década de 1970. Seu uso e de outros inseticidas do grupo dos organoclorados foi proibido porque eles apresentaram alto potencial de contaminação dos alimentos, sendo, portanto, prejudiciais ao ser humano.

Estudos mostraram que resíduos de *DDT* foram encontrados em carne e leite de bovinos, acima dos níveis permitidos. Em 1985, reconhecendo o grave risco à saúde causado por esses produtos, o governo brasileiro proibiu definitivamente o uso dos inseticidas organoclorados na agropecuária.

Os inseticidas organoclorados foram substituídos pelos organofosforados, que, apesar de também apresentarem toxidez ao homem e aos animais, persistem por menos tempo, apenas por alguns dias, no ambiente. Os organofosforados, como por exemplo, o de nome comercial *paration*® são decompostos rapidamente pela água, formando subprodutos inofensivos.



Paration

Um exemplo bastante marcante no cenário mundial foi o envenenamento do então candidato à presidência da Ucrânia, Viktor Yushchenko (**Figura 1.6**), pela substância **DIOXINA**.

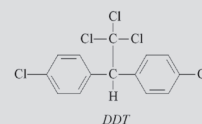


Figura 1.6: Fotos de Viktor Yushchenko, antes e depois do envenenamento com dioxina.

Fonte: www.smh.com.au/ffximage/2004/12/05/yushchenko

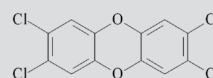
PESTICIDAS

Também conhecidos como defensivos agrícolas, são substâncias que podem matar diretamente um organismo indesejável ou controlá-lo de alguma maneira (por exemplo, interferindo em seu processo reprodutivo). Os pesticidas podem ser divididos em diversas classes, tais como fungicida, herbicida, inseticida bactericida etc. No caso do *DDT*, este é um inseticida, que tem a função de matar ou controlar insetos.



DIOXINA

É o nome de um grupo de centenas de compostos altamente persistentes no meio ambiente. A dioxina pode ser originada como subproduto na produção de inseticidas clorados, na queima de hidrocarbonetos clorados e em rejeitos da produção de papel que utilizam cloro como alvejante. A dioxina, devido ao seu efeito acumulativo, pode aparecer em ovos e carnes em geral, levando a doenças como endometrioses, câncer de mama, de testículo ou de próstata, dentre outras.





ATIVIDADE

Atende ao Objetivo 1

9. Com base em seus conhecimentos, discuta as vantagens e desvantagens do uso de culturas agrícolas orgânicas e tradicionais (com uso de pesticidas).

RESPOSTA COMENTADA

A grande vantagem das culturas agrícolas orgânicas é que estas, sem o uso de pesticidas, vão ser mais benéficas à saúde humana, pois, como sabemos, a maioria dessas substâncias é nociva à saúde humana, já que se acumulam nos organismos. Por outro lado, culturas orgânicas são mais suscetíveis à infestação de pragas. Portanto, devemos nos esforçar para um maior controle na geração de novos pesticidas que não apresentem efeitos nocivos aos seres humanos.

POLUIÇÃO POR METAIS PESADOS

Os metais pesados constituem uma classe de elementos químicos, muitos dos quais venenosos para os seres humanos, sendo os principais, o mercúrio (Hg), o chumbo (Pb), o cádmio (Cd) e o arsênio (As).

Tabela Periódica dos Elementos

1	IA																						0	
1	H	IIA																5	6	7	8	9	10	
2	3	4																	B	C	N	O	F	Ne
3	11	12	III B	IV B	V B	V I B	V II B	VII		IB		IB	13	14	15	16	17	18						
4	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36						
5	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54						
6	55	56	*La	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86						
7	87	88	+Ac	104	105	106	107	108	109	110	111	112												

* Lantanídeos	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71
	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
+ Actinídeos	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103
	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

Figura 1.7: Tabela periódica dos elementos químicos.

Os metais pesados estão situados entre os átomos de cobre (Cu) e bismuto (Bi) na Tabela Periódica (Figura 1.7), perto da parte inferior, sendo suas densidades altas em comparação às de outros materiais comuns. As densidades dos quatro metais aqui citados constam na Tabela 1.3, e seus valores são comparados com os da água e de dois metais “leves” comuns.

Tabela 1.3: Densidade de alguns metais pesados e outras substâncias

Substância	Densidade (g/cm ³)
Hg	13,5
Pb	11,3
Cd	8,7
As	5,8
H ₂ O	1,0
Mg	1,7
Al	2,7

Embora pensemos nos metais pesados como poluentes da água e como contaminantes de alimentos, eles são em sua maioria transportados de um lugar para outro por via aérea, seja como gases, seja como espécies absorvidas em materiais em suspensão.

Embora o vapor de mercúrio seja altamente tóxico, os quatro metais pesados anteriormente citados, Hg, Pb, Cd e As, nas suas formas de elementos livres não são tóxicos. Porém, os quatro são perigosos nas suas formas catiônicas e também quando ligados a cadeias curtas de átomos de carbono.

A toxidez dos quatro metais pesados depende em grande medida da forma química do elemento. Por exemplo, as toxidades do chumbo metálico e do chumbo como o íon Pb⁺ diferem consideravelmente.

MERCÚRIO (Hg)

O mercúrio é o mais volátil de todos os metais e está presente no meio ambiente sob a forma de substâncias orgânicas e inorgânicas, e seu vapor é altamente tóxico para humanos e animais, sendo que no Brasil é largamente empregado em garimpos da região da Amazônia.

O mercúrio elementar é usado em centenas de aplicações, principalmente em interruptores elétricos e lâmpadas, por sua propriedade incomum de ser um líquido que conduz bem a eletricidade. Tendo em vista a contaminação ambiental, seu uso tem sido substituído por lâmpadas a vapor de sódio.

Em humanos, os sinais de intoxicação vão de fadiga a tremores, perda de memória, estomatite e dentes soltos.

O mercúrio é um metal líquido à temperatura ambiente, conhecido desde os tempos da Grécia Antiga. Seu nome homenageia o deus grego Mercúrio, que era o mensageiro dos deuses. Essa homenagem é devida à fluidez do metal. O símbolo *Hg*, como todos os símbolos químicos, vem do latim *hydrargyrum*, que significa *prata líquida*. O mercúrio é um elemento químico de número atômico 80 e massa atômica 200,5 u.m.a. É utilizado em instrumentos de medidas (termômetros e barômetros), lâmpadas fluorescentes e como catalisador em reações químicas.

CHUMBO (Pb)

O chumbo (Pb) é um metal largamente empregado pelo homem na fabricação de baterias e como aditivo da gasolina. Quase todo chumbo presente em nosso meio ambiente, principalmente no ar que respiramos, provém da emissão veicular. As concentrações de chumbo no organismo humano decaíram após a retirada desse aditivo da gasolina.

Geralmente, o chumbo não constitui um problema ambiental até que venha a se dissolver e produzir a forma iônica, ao contrário do mercúrio, cujo vapor causa preocupação ambiental. Em geral, a população está mais exposta ao chumbo, proveniente de maior variedade de fontes e geralmente em níveis mais elevados do que os associados ao mercúrio.

O chumbo está sendo usado pelos humanos por, pelo menos, 7.000 anos, porque era (e continua sendo) abundante na natureza e de fácil extração. Também é fácil de ser trabalhado por ser altamente maleável e de baixo ponto de fusão. Por volta de 3.000 a.C. já havia evidências de que os chineses já produziam este metal. Os alquimistas achavam que o chumbo era o mais velho dos metais e associavam este metal ao planeta Saturno. A partir de 700 d.C., os alemães iniciaram a exploração deste metal, juntamente com a da prata. O símbolo Pb do chumbo é uma abreviatura do nome latino *plumbum*.

ARSÊNIO (As)

Antes da era moderna dos compostos orgânicos, as substâncias que continham arsênio foram amplamente usadas como pesticidas. Embora seu uso nestas aplicações tenha diminuído, a contaminação por arsênio ainda constitui um problema ambiental em algumas regiões do planeta.

LIXIVIAÇÃO

Refere-se à ação solubilizadora de água (lixívia) eficaz na limpeza de objetos. Em geologia, de modo geral, usa-se para indicar qualquer processo de extração ou solubilização seletiva de constituintes químicos de uma rocha, mineral, depósito sedimentar, solo etc. pela ação de um fluido percolante.

As fontes de arsênio para o ambiente provêm do uso contínuo de suas substâncias como pesticidas, de sua emissão durante a mineração e fundição de ouro, chumbo, cobre e níquel, da produção de ferro e aço, e da combustão de carvão, do qual é um contaminante. A **LIXIVIAÇÃO** de minas abandonadas de ouro, de décadas atrás, pode ser ainda uma fonte significativa de poluição por arsênio nos sistemas aquáticos.

Portanto, a ingestão de água, especialmente se é subterrânea, constitui a principal fonte de arsênio para a maioria das pessoas. Em muitos alimentos, existem níveis de arsênio, e sabe-se que o arsênio é cancerígeno para os seres humanos, sendo que sua ingestão ou inalação resulta em câncer de pulmão, pele e de fígado.

O arsênio (do grego *ἀρσενικόν*, *auripigmento amarelo*) é conhecido desde tempos remotos, assim como alguns de seus compostos, especialmente os sulfetos. Os médicos árabes usavam compostos de arsênio em inalação, pílulas e poções, e também em aplicações externas. A partir do século XVIII, os compostos arsenicais conseguiram um posto de primeira ordem na terapêutica, até serem substituídos pelas sulfamidas e pelos antibióticos.

CÁDMIO (Cd)

A maior parte do cádmio é produzida como subproduto da fusão do zinco, já que os dois metais ocorrem juntos. Uma certa poluição ambiental por cádmio ocorre frequentemente em áreas adjacentes à fundição de chumbo, zinco e cobre. Como é o caso de outros metais pesados, a combustão do carvão introduz cádmio no ambiente. A liberação de cádmio por incineração de materiais residuais que contêm o elemento é também uma importante fonte desse metal no ambiente.

Um uso importante do cádmio é como um dos eletrodos das baterias recarregáveis (níquel-cádmio) usadas em calculadoras e aparelhos similares.

Para a maioria das pessoas, contudo, a maior parte de nossa exposição ao cádmio vem de nossa dieta alimentar, provavelmente na ingestão de batatas, trigo, arroz e outros cereais.

O cádmio apresenta toxicidade aguda, sendo a dose letal de aproximadamente um grama.

O cádmio (do latim *cadmia* e do grego *kadmeia*, que significa "calamina", o nome que recebia antigamente o carbonato de zinco) foi descoberto na Alemanha em 1817 por Friedrich Strohmeyer, observando que algumas amostras de calamina com impurezas mudavam de cor quando aquecidas, o que não ocorria com a calamina pura. O novo elemento, cádmio, foi encontrado como impureza neste composto de zinco. Durante uns cem anos, a Alemanha foi a principal produtora deste metal.

ATIVIDADE



Atende ao Objetivo 4

10. O que são metais pesados? Quais os principais metais pesados que apresentam risco à saúde humana? Consultando a Tabela Periódica, expresse a massa atômica dos principais metais pesados nocivos ao homem.

RESPOSTA COMENTADA

Os metais pesados constituem uma classe de elementos químicos, muito dos quais venenosos para os seres humanos, e esses estão situados entre os átomos de cobre (Cu) e chumbo (Pb) na Tabela Periódica, perto da parte inferior, sendo suas densidades altas em comparação às de outros materiais comuns. Os principais metais pesados que apresentam riscos à saúde humana são o mercúrio (Hg), com massa atômica de 200,59 u.m.a.; chumbo (Pb), com massa atômica de 207,2 u.m.a.; cádmio (Cd), com massa atômica de 112,41 u.m.a.; e arsênio (As), com massa atômica de 74,9216 u.m.a.

RESUMO

A química exerce um papel fundamental tanto no entendimento dos processos, bem como nas soluções para minimizar os efeitos desses impactos em nosso meio ambiente. Um exemplo citado foi o da contaminação da água potável, o qual foi solucionado em particular pela química. Os principais impactos ambientais estão associados à emissão de gases poluentes; à formação de chuva ácida; à poluição por substâncias orgânicas e alguns metais pesados. A emissão de gases poluentes tem sido responsável, em grande parte, pelo aquecimento global. Esta poluição se dá pela queima dos hidrocarbonetos. A emissão de outros gases, seja por indústrias, seja por automóveis, tem causado outro grande problema denominado chuva ácida, a qual vem destruindo florestas e várias construções ao longo do tempo. A contaminação na agricultura por vários pesticidas é outro grave problema que vem afetando a população com o aparecimento de várias doenças. O entendimento dos conceitos químicos que estão na raiz desses problemas é vital se desejarmos que eles sejam resolvidos ou evitados.

INFORMAÇÃO SOBRE A PRÓXIMA AULA

Na próxima aula, iremos estudar os gases, em especial os gases ideais, sua lei e seu comportamento por meio de sua equação de estado.

Propriedades dos gases

AULA

2

Meta da aula

Apresentar a origem e as aplicações da equação de estado que representa o comportamento dos gases ideais.

objetivos

Esperamos que, após o estudo do conteúdo desta aula, você seja capaz de:

1. utilizar manômetros e termômetros simples para medir a pressão e a temperatura de gases;
2. definir gás ideal e equação de estado;
3. descrever e utilizar as leis empíricas que levaram ao desenvolvimento da lei dos gases ideais;
4. explicar e prever o comportamento de um gás ideal através de sua equação de estado, a lei dos gases ideais.

Pré-requisito

Conhecimento dos conceitos de grandezas, medidas e unidades.

INTRODUÇÃO

Nesta aula, iniciaremos os estudos sobre as propriedades dos gases, que participam de diversos processos físicos e químicos de grande interesse. Nós vivemos imersos numa grande mistura de gases, a atmosfera (onde se encontra o oxigênio que respiramos), fundamental para nossa existência e para a maior parte dos seres vivos.

Ao longo desta disciplina, para introduzir e desenvolver uma série de conceitos importantes (equilíbrio, eletroquímica, funções orgânicas, leis da termodinâmica, entre outros), usaremos freqüentemente como exemplo os efeitos das ações do homem sobre a atmosfera terrestre, principalmente os resultantes da geração de diversos tipos de poluentes.

O ESTADO GASOSO

O estado gasoso é um dos estados fundamentais da matéria. As propriedades dos gases diferem das dos líquidos e sólidos em diversos aspectos. Nos gases, as moléculas estão muito mais afastadas entre si a maior parte do tempo, fazendo com que a influência das interações intermoleculares seja muito menos relevante do que no caso dos líquidos e sólidos. Como resultado, gases diferentes comportam-se de forma razoavelmente similar no que diz respeito a suas propriedades físicas. As moléculas do gás movem-se de forma livre, ocupando inteiramente o volume do recipiente em que se encontram, porém a fração do volume total efetivamente ocupado é baixa. Isso faz com que os gases sejam altamente compressíveis, ou seja, pequenas variações de pressão causam grandes variações de volume, o que não ocorre com líquidos e sólidos. Os gases formam misturas homogêneas entre si, independentemente da natureza química e das proporções das substâncias presentes.

EQUAÇÕES DE ESTADO

O estado de um gás puro é determinado quando são conhecidos os valores de propriedades como pressão (p), volume (V), temperatura (T) e quantidade da substância (número de moles, n , por exemplo). Empiricamente (ou seja, através de experimentos), observou-se que basta determinar o valor de três destas variáveis para que o estado da amostra seja fixado, isto é, há apenas um valor possível para a quarta variável. A equação matemática que descreve a relação entre estas variáveis é chamada de equação de estado. A forma geral de uma equação de estado pode ser escrita como:

$$p = f(V, T, n)$$

ou seja, a pressão é uma função do volume, da temperatura e do número de moles. Em outras palavras, conhecendo-se os valores de volume, temperatura e número de moles para uma dada situação e a relação matemática descrita pela equação de estado, é possível calcular o valor da pressão correspondente, sendo este valor o único possível para o sistema nesta situação.

Antes de entrarmos no estudo das equações de estado, discutiremos um pouco mais sobre a natureza de algumas das variáveis envolvidas e como estas são medidas.

VOLUME

É a medida do espaço tridimensional ocupado pelo gás. O volume de um gás sempre será igual ao do recipiente em que se encontra.

A unidade de volume no Sistema Internacional de Unidades (SI) é o metro cúbico (m^3), que corresponde ao volume de um cubo de 1 m de aresta. Outra unidade muito utilizada é o litro (L), que corresponde a um decímetro cúbico (dm^3). Há mil mililitros (mL) em um litro, sendo que um mililitro tem o mesmo volume que um centímetro cúbico (cm^3).



Preste atenção na maneira correta de fazer conversões de unidades que estão elevadas a algum expoente diferente de um:

$$1 m^3 = 1 (10 dm)^3 = 10^3 dm^3 = 1.000 dm^3 = 1.000 L$$

$$1 dm^3 = 1 (10 cm)^3 = 10^3 cm^3 = 1.000 cm^3 = 1.000 mL = 1 L$$

PRESSÃO

É a medida da força (F) exercida pelo gás por unidade de área (A) das paredes do recipiente que o gás ocupa. A origem desta força está nas colisões das moléculas do gás com as paredes do recipiente.

$$P = \frac{F}{A}$$

A unidade de pressão no SI é o pascal (Pa), em homenagem ao cientista francês Blaise Pascal (1623-1662), definido como a pressão exercida por uma força de 1 N sobre uma superfície de $1 m^2$.

$$1 Pa = 1 N.m^{-2} = 1 kg.m^{-1}.s^{-2}$$

Outras unidades, indicadas na **Tabela 2.1**, também são comumente utilizadas.

Tabela 2.1: Unidades mais comuns de pressão

Nome	Símbolo	Valor
pascal	Pa	1 N.m ⁻²
bar	bar	10 ⁵ Pa
atmosfera	atm	101325 Pa
milímetro de mercúrio	mmHg	133,322 Pa
torr	torr	133,322 Pa
libra-força por polegada quadrada	psi	6894,757 Pa

A pressão exercida pela atmosfera terrestre, que é uma mistura de gases, pode ser medida utilizando um aparelho denominado barômetro.

O primeiro barômetro foi idealizado por Evangelista Torricelli (1608-1647), discípulo de Galileu, no início do século XVII, quando ainda havia controvérsias sobre se a atmosfera tinha peso. Torricelli demonstrou experimentalmente o efeito do peso da atmosfera, enchendo completamente um tubo de vidro (fechado em uma das pontas) com mercúrio e invertendo-o dentro de um reservatório com mercúrio, de modo que a extremidade aberta ficasse imersa, como mostrado na **Figura 2.1**.

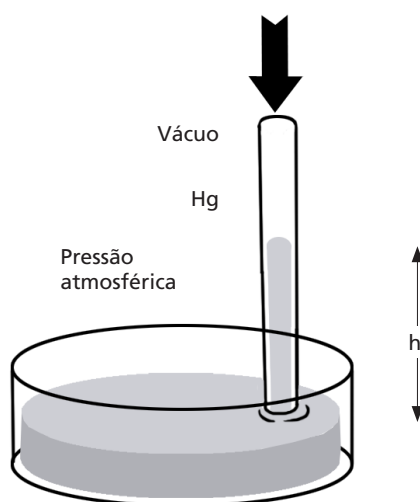


Figura 2.1: Barômetro de Torricelli.

Parte do mercúrio escoa até estabilizar-se a uma determinada altura acima da superfície do reservatório. A altura da coluna de mercúrio independe do diâmetro e da altura do tubo de vidro. O espaço vazio sobre o mercúrio dentro do tubo é um vácuo. Quando um sistema como este está em equilíbrio, pontos localizados no mesmo nível horizontal encontram-se submetidos à mesma pressão. No nível correspondente ao da superfície do reservatório, fora do tubo invertido, a pressão é causada pelo peso da atmosfera, enquanto dentro do tubo a pressão é resultado do peso da coluna de mercúrio. A altura desta coluna, portanto, é uma medida da pressão atmosférica. A unidade de pressão torr é uma homenagem a Torricelli e equivale à pressão exercida por uma coluna de mercúrio de 1 mm de altura (1 torr = 1 mmHg).

A pressão atmosférica padrão (1 atm) é definida como a pressão que pode ser equilibrada por uma coluna de mercúrio de 760 mm de altura, ao nível do mar, à temperatura de 0°C.

$$1 \text{ atm} = 760 \text{ mmHg} = 760 \text{ torr} = 101,325 \text{ kPa}$$

A pressão de um gás em um sistema fechado pode ser medida com o auxílio de um manômetro. Um dos tipos mais simples, mostrado na **Figura 2.2**, está baseado no mesmo princípio do barômetro, sendo usado para pressões próximas da atmosférica.

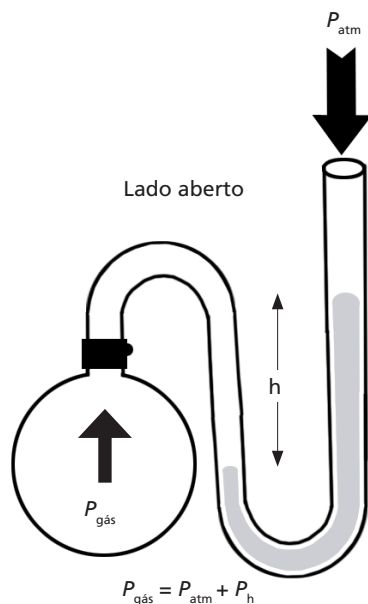


Figura 2.2: Manômetro em U.

Consiste de um tubo em U, contendo algum líquido, com uma extremidade ligada ao sistema cuja pressão se deseja medir, podendo a outra estar aberta para a atmosfera ou selada. A pressão do gás (p) é equilibrada pela pressão exercida pela coluna de líquido (ρgh , onde ρ é a densidade do líquido, igual a $13,6 \text{ g.cm}^{-3}$ no caso do mercúrio; g é a aceleração da gravidade, igual a $9,8 \text{ m.s}^{-2}$; e h é a altura da coluna) mais a pressão externa (p_{ext}), no caso do tubo com extremidade aberta. Assim:

$$p = p_{\text{ext}} + \rho gh$$

Nos manômetros onde a outra extremidade é selada, a pressão do sistema é equilibrada apenas pela pressão exercida pela coluna de líquido, ρgh .



ATIVIDADE

Atende ao Objetivo 1

1. Uma amostra é colocada em um recipiente ligado a um manômetro de mercúrio em U com uma extremidade aberta para a atmosfera. A coluna de mercúrio na extremidade ligada ao recipiente tem altura de 105 mm e, na extremidade aberta, 140 mm, medidos a partir da base do tubo. Qual é a pressão do gás em atm e em kPa?

RESPOSTA COMENTADA

Como podemos ver na **Figura 2.2**, a pressão exercida pelo gás será equilibrada pela soma da pressão atmosférica ($p_{\text{ext}} = p_{\text{atm}} = 1 \text{ atm} = 760 \text{ mmHg} = 101,325 \text{ kPa}$) com a exercida pela coluna de líquido manométrico (no caso, mercúrio), ρgh . A altura desta coluna é dada pela diferença entre as alturas das colunas de mercúrio nos dois ramos do tubo em U ($h = 140 - 105 = 35 \text{ mm}$).

A pressão no recipiente pode ser calculada da seguinte forma:

$$p = p_{atm} + \rho_{Hg}gh = 760 \text{ mmHg} + 35 \text{ mmHg} = 795 \text{ mmHg}$$

$$p = 795 \text{ mmHg} \times \frac{1 \text{ atm}}{760 \text{ mmHg}} = 1,046 \text{ atm}$$

$$p = 1,046 \text{ atm} \times \frac{101,325 \text{ kPa}}{1 \text{ atm}} = 106,0 \text{ kPa}$$

Calculando a pressão, em kPa, de outra maneira:

$$p = p_{atm} + \rho_{Hg}gh = 101,325 \text{ kPa} + 13,6 \times 10^3 \text{ kg.m}^{-3} \times 9,8 \text{ m.s}^{-2} \times 35 \times 10^{-3} \text{ m}$$

$$p = 101,325 \text{ kPa} + 4664,8 \text{ kg.m}^{-1}.\text{s}^{-2} = 101,325 \text{ kPa} + 4664,8 \text{ Pa}$$

$$p = 101,325 \text{ kPa} + 4,665 \text{ kPa} = 106,0 \text{ kPa}$$

TEMPERATURA

A temperatura (T) é uma propriedade que indica qual é o sentido espontâneo de transferência de energia na forma de calor. Quando dois corpos estão em contato, o calor irá fluir espontaneamente do corpo de temperatura mais elevada para aquele de temperatura mais baixa. A transferência cessa quando ambos os corpos estiverem em equilíbrio térmico, ou seja, com a mesma temperatura.

Um dos instrumentos mais comuns para a medição da temperatura são os termômetros baseados na expansão de um líquido (geralmente mercúrio ou álcool com um corante) no interior de um **TUBO CAPILAR**. Uma escala de temperaturas pode ser definida colocando-se o termômetro em contato com sistemas em situações de equilíbrio bem definidas.

A escala Celsius de temperatura tem seu zero definido pela posição do líquido no capilar quando este está em contato com uma mistura de água e gelo. A posição assumida quando em contato com água em ebulição corresponde à temperatura de 100 graus Celsius (°C). Para definir a escala, basta marcar as duas posições no tubo e dividir o espaço intermediário em cem partes iguais. Contudo, líquidos diferentes se expandem de forma diferente. Além disso, para um mesmo líquido o grau de expansão muda com a faixa de temperatura considerada. Por isso, a escala varia com o líquido e com a temperatura em que se trabalha.

TUBO CAPILAR

Tubo de pequeno diâmetro.

Uma escala de temperatura que independe do fluido de trabalho pode ser definida utilizando-se certas propriedades de gases que se comportam idealmente, o que será demonstrado com mais detalhes em aula posterior. É a escala termodinâmica de temperatura, conhecida como escala Kelvin (K) ou absoluta. O zero nesta escala é a temperatura mais baixa que pode ser atingida, conhecida como zero absoluto, que equivale a $-273,15^{\circ}\text{C}$. Não se utiliza o sinal de grau ($^{\circ}$) com temperaturas na escala Kelvin. A conversão de temperaturas entre as escalas Celsius e Kelvin é feita da seguinte maneira:

$$T(\text{K}) = T(^{\circ}\text{C}) + 273,15$$

Analisando esta equação, podemos observar que uma variação de temperatura de 1 K corresponde a uma variação de 1°C .

Nos países que adotam o sistema inglês de unidades, a escala de temperatura mais comum é a Fahrenheit ($^{\circ}\text{F}$). Nela, o ponto de congelamento da água é de 32°F , e o de ebulição é de 212°F . A conversão de temperaturas entre as escalas Celsius e Fahrenheit é feita da seguinte maneira:

$$T(^{\circ}\text{F}) = 1,8 \cdot T(^{\circ}\text{C}) + 32$$

AS LEIS DOS GASES

Lei de Boyle: relação entre pressão e volume

O químico britânico Robert Boyle (1627-1691), por volta de 1662, realizou uma série de experimentos, nos quais determinou o efeito da pressão sobre o volume de uma certa massa de gás, empregando um aparelho similar ao mostrado na **Figura 2.3**.

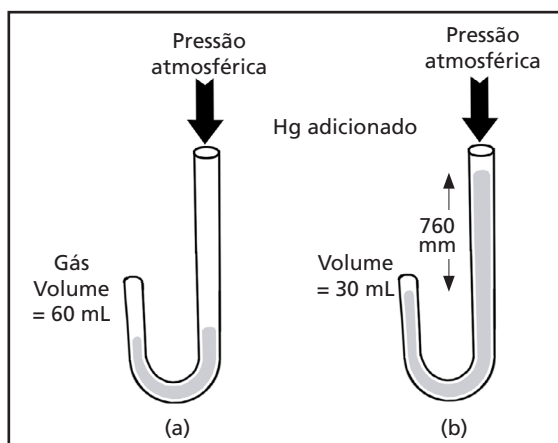


Figura 2.3: Aparelhagem utilizada nos experimentos de Boyle.

Uma certa quantidade de gás fica presa pela coluna de mercúrio no ramo esquerdo do tubo. A pressão a que o gás é submetido pode ser variada adicionando-se mercúrio ao ramo direito. Boyle constatou que, à medida que a pressão exercida sobre o gás aumenta, seu volume diminui. Mais especificamente, observou que, mantendo-se a temperatura constante, o volume da amostra é inversamente proporcional à pressão, ou seja:

$$V \propto \frac{1}{p} \quad \text{ou seja, } V = \frac{\text{constante}}{p} \quad \text{ou } pV = \text{constante}$$

O valor da constante depende da temperatura e da quantidade de gás no aparelho.

Empregamos este princípio em diversas situações de nossa vida diária. Uma bomba manual para encher um pneu de bicicleta é um bom exemplo. Quando deslocamos o pistão da bomba para baixo, diminuímos o volume da câmara, elevando a pressão do gás. Este, ao ser suficientemente comprimido, é expulso da bomba, enchendo o pneu. Outro exemplo é nossa respiração. Na inspiração, o movimento do diafragma causa um aumento do volume da caixa torácica, fazendo a pressão do ar no interior dos pulmões cair abaixo da pressão atmosférica, o que faz com que o ar flua para dentro dos pulmões. Na expiração, ocorre o fenômeno inverso. O diafragma diminui o volume da caixa torácica, comprimindo

o ar nos pulmões de forma que sua pressão fique maior que a atmosférica, causando sua expulsão.

Os processos realizados à temperatura constante são chamados de isotérmicos. Os dados obtidos são, em geral, representados em um gráfico p contra V , obtendo-se uma série de curvas hiperbólicas (cada uma delas representa uma **ISOTERMA**), como a da **Figura 2.4**.

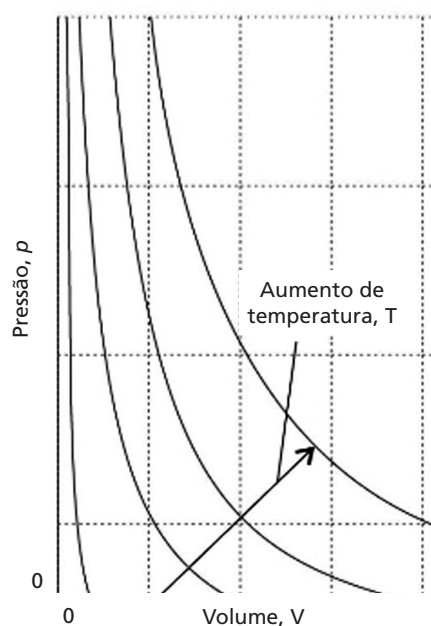


Figura 2.4: Variação da pressão com o volume, à temperatura constante (cada curva é uma isoterma).

ISOTERMA

Curva que descreve a variação de uma propriedade à temperatura constante.



ATIVIDADE

Atende aos Objetivos 1 e 2

2. Uma bomba manual para pneu de bicicleta tem um pistão de 75,0 cm em comprimento. Se, ao puxar o êmbolo, o ar é admitido na bomba à pressão de 101,325 kPa, em quanto deve este êmbolo ser deslocado para que a pressão do ar atinja 500 kPa, se a temperatura permanecer constante?

RESPOSTA COMENTADA

Para encher o pneu da bicicleta, é preciso elevar a pressão do ar por compressão. Se a temperatura for constante, sabemos que o produto pV é constante. Além disso, o volume interno da bomba é dado pelo produto da área de sua seção transversal (A) pelo comprimento da câmara (L), determinado pela posição do êmbolo. Assim:

$$p_1 V_1 = p_2 V_2 \quad \therefore \quad p_1 A L_1 = p_2 A L_2 \quad \therefore \quad p_1 L_1 = p_2 L_2$$

$$101,325 \text{ kPa} \times 75 \text{ cm} = 500 \text{ kPa} \times L_2 \quad \therefore \quad L_2 = 15 \text{ cm}$$

O deslocamento é dado pela variação da posição do êmbolo, antes e depois da compressão:

$$L_1 - L_2 = 75 - 15 = 60 \text{ cm}$$

Lei de Charles: relação entre temperatura e volume

Mais de um século depois, os pesquisadores franceses Jacques Alexandre Cesar Charles, em 1787, e Joseph Louis Gay-Lussac, em 1808, desenvolveram, de forma independente, uma relação entre a temperatura e o volume de uma amostra de gás mantida à pressão constante. Eles observaram que o volume de uma quantidade fixa de gás aumenta linearmente com a temperatura, independentemente da sua natureza, desde que a pressão seja baixa.

$$V \propto T \quad \text{ou} \quad \frac{V}{T} = \text{constante}$$

Colocando-se os dados na forma de um gráfico de volume \times temperatura, como mostrado na **Figura 2.5**, a seguir, obtém-se uma reta (é um exemplo de **ISÓBARA**) para cada pressão estudada. Quando as retas obtidas são extrapoladas na faixa de temperaturas mais baixas, todas indicam um volume nulo na mesma temperatura, de $-273,15^\circ\text{C}$.

ISÓBARA

Curva que descreve a variação de uma propriedade à pressão constante.

Esta temperatura seria a mais baixa possível de ser alcançada, determinando a origem da escala de temperatura Kelvin, ou absoluta, como já comentado anteriormente.

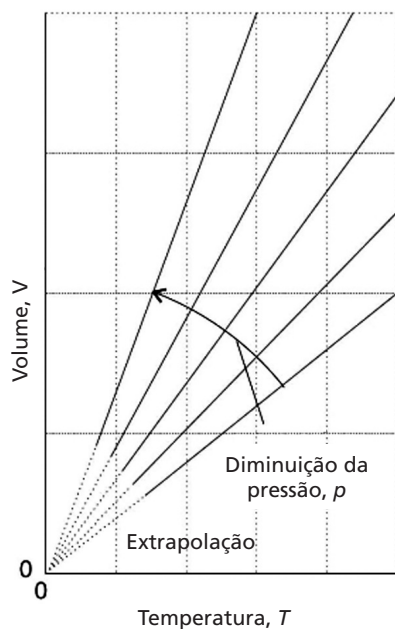


Figura 2.5: Variação do volume com a temperatura, à pressão constante (todas as isóbaras extrapolam para volume nulo à temperatura de zero absoluto).

Outra maneira de enunciar esta lei é considerar como variam pressão e temperatura a volume constante. Observa-se que a pressão de uma quantidade fixa de gás é diretamente proporcional à sua temperatura absoluta, se o volume for mantido constante.

$$p \propto T \quad \text{ou} \quad \frac{p}{T} = \text{constante}$$

Este tipo de comportamento é a razão das advertências que vemos nas latas de aerossóis, dizendo que estas não devem ser jogadas no fogo. O aumento da temperatura provoca a elevação da pressão, podendo levar à ruptura do recipiente, o que pode causar acidentes.

Ao fazer um gráfico de pressão \times temperatura, como o da **Figura 2.6** a seguir, obtêm-se retas (são exemplos de **ISOCÓRICAS**) que, extrapoladas para temperaturas baixas, indicam todas um valor nulo para a pressão na temperatura correspondente ao zero absoluto.

ISOCÓRICA

Curva que descreve a variação de uma propriedade a volume constante.

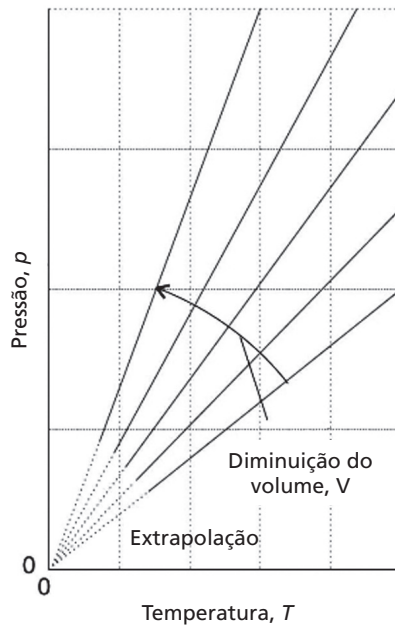


Figura 2.6: Variação da pressão com a temperatura, a volume constante (todas as isocóricas extrapolam para pressão nula à temperatura de zero absoluto).



ATIVIDADE

Atende aos Objetivos 2 e 3

3. A pressão do gás numa lata de aerossol é de 2,0 atm a 30°C. Se a lata for jogada no fogo, atingindo a temperatura de 500°C, qual será a pressão?

RESPOSTA COMENTADA

Considerando que, enquanto não houver deformação devido ao aquecimento, o volume da lata é constante; sabemos que a razão p/T permanece constante. Lembre-se de que os valores das temperaturas devem estar na escala absoluta:

$$\frac{p_1}{T_1} = \frac{p_2}{T_2} \quad \therefore \quad \frac{2\text{atm}}{303\text{k}} = \frac{p_2}{773\text{k}} \quad \therefore \quad p_2 = 5,1\text{ atm}$$

Lei de Avogadro: relação entre quantidade e volume

Gay-Lussac observou experimentalmente que, quando hidrogênio e oxigênio reagem entre si para formar vapor d'água, dois volumes de hidrogênio sempre reagem com um volume de oxigênio para formar dois volumes de vapor d'água. Observações experimentais deste tipo levaram-no a propor a lei de combinação dos volumes. Tal lei diz que os volumes das substâncias gasosas, consumidas ou produzidas numa reação química, estão numa razão entre si de números inteiros pequenos, desde que os volumes sejam medidos nas mesmas condições de temperatura e pressão.

A partir das observações de Gay-Lussac, Avogadro propôs o que ficou conhecido como hipótese ou princípio de Avogadro: volumes iguais de gases diferentes, nas mesmas condições de temperatura e pressão, contêm o mesmo número de moléculas.

A lei de Avogadro é um resultado desta hipótese: o volume de um gás mantido à temperatura e pressão constantes é diretamente proporcional à quantidade de matéria do gás, ou seja:

$$V \propto n \quad \text{ou} \quad V = \text{constante} \times n$$

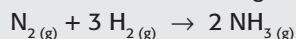
Desta forma, se triplicarmos o número de moles de gás, mantendo pressão e temperatura constantes, iremos igualmente triplicar o volume da amostra.



ATIVIDADE

Atende aos Objetivos 2 e 3

4. Nitrogênio e hidrogênio formam amônia segundo a reação:



Sob certas condições de temperatura e pressão, 1,5 L de N_2 reage completamente com 4,5 L de H_2 . Qual o volume de NH_3 , à mesma temperatura e pressão, que será formado?

RESPOSTA COMENTADA

Segundo as observações de Gay-Lussac e Avogadro, estas substâncias devem reagir nas seguintes proporções molares (e volumétricas): $N_2 : H_2 : NH_3 = 1 : 3 : 2$. Aplicando-se essas proporções às quantidades envolvidas no problema proposto: $1 \times 1,5 : 3 \times 1,5 : 2 \times 1,5 = 1,5 : 4,5 : 3,0$, são obtidos 3,0 L de amônia.

A lei dos gases ideais

Nos itens anteriores, discutimos uma série de leis derivadas de observações empíricas do comportamento dos gases, descrevendo as relações entre as variáveis que definem o estado de um gás (p , V , T e n). Em cada caso, duas variáveis eram mantidas constantes, para que se pudesse observar a dependência entre as duas restantes. Podemos expressar cada lei como uma relação de proporcionalidade:

$$\text{Lei de Boyle: } V \propto \frac{1}{p} \quad (n, T \text{ constantes})$$

$$\text{Lei de Charles: } V \propto T \quad (n, p \text{ constantes})$$

$$\text{Lei de Avogadro: } V \propto n \quad (p, T \text{ constantes})$$

Podemos combinar estas relações para chegar a uma expressão mais geral que descreva o comportamento dos gases estudados:

$$V \propto n \left(\frac{1}{p} \right) T \quad \text{ou} \quad V \propto \frac{nT}{p}$$

Para transformar a relação de proporcionalidade numa igualdade, introduzimos uma constante (R):

$$V = R \left(\frac{nT}{p} \right), \text{ ou, na forma mais usual: } pV = nRT$$

Esta equação é conhecida como lei dos gases ideais (ou dos gases perfeitos). Um gás ideal, ou perfeito, pode ser definido como um gás hipotético cujo comportamento é perfeitamente descrito, em quaisquer condições, por esta equação.

A constante R é denominada constante dos gases ideais (ou simplesmente constante dos gases). O valor e a unidade de R dependem das unidades de p , V , n e T . A **Tabela 2.2** a seguir mostra valores numéricos de R em diversas unidades. O valor específico escolhido em uma dada situação deve ser tal que haja coerência de unidades nos dois lados da igualdade, ou seja, o produto pV deve ter as mesmas unidades que nRT . O valor da temperatura deve sempre ser expresso em escala absoluta.

Tabela 2.2: Valores da constante dos gases ideais (R) em diferentes unidades

Valores numéricos (R)	Unidades
8,314	$\text{Pa}\cdot\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
8,314	$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
0,08206	$\text{atm}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
1,987	$\text{cal}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
62,36	$\text{torr}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
0,08314	$\text{bar}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

Quando se lida com gases, é muito comum o uso de um estado de referência, com pressão e temperatura padronizadas. Dizer que estamos trabalhando com 100 L de hidrogênio não quer dizer nada, pois, para diferentes condições de temperatura e pressão da amostra, teremos números de moles (ou massas) da substância completamente diferentes.

As condições normais de temperatura e pressão (CNTP), que correspondem a 273,15 K (0°C) e 1 atm, são o estado de referência mais tradicional. Nessas condições, o volume ocupado por um mol de gás ideal (denominado volume molar, V_m) é de 22,41 L.

Em textos mais recentes, encontram-se também as chamadas condições normais ambientes de temperatura e pressão (CNATP), 298,15 K (25°C) e 1 bar (10⁵ Pa). Nessas condições, o volume molar de um gás ideal é de 24,79 L.

Estudos teóricos mostram que um gás só irá se comportar exatamente como o previsto pela lei dos gases ideais se as seguintes condições forem satisfeitas:

- ausência total de interações intermoleculares;
- volume ocupado pelas moléculas do gás for desprezível;
- os choques entre moléculas forem elásticos, ou seja, ocorrerem sem dissipação de energia.

Embora nenhum gás real atenda exatamente a todos estes requisitos, o uso da lei dos gases ideais geralmente fornece uma aproximação razoável para aplicações que não necessitem de grande precisão dos dados.

O comportamento dos gases reais se aproxima cada vez mais do ideal conforme a pressão tende a zero e a temperatura se eleva. Com o abaixamento da pressão, as moléculas do gás ficam em média cada vez mais afastadas entre si, diminuindo assim a interação entre elas. Além disso, a fração de espaços vazios vai aumentando, o que contribui para que o volume ocupado pelas moléculas do gás possa vir a ser considerado desprezível em relação ao volume total do recipiente. A elevação da temperatura aumenta a energia cinética média das moléculas, o que diminui a influência das interações intermoleculares atrativas.

A lei dos gases ideais também pode ser usada para estimar a densidade ou a massa molar dos gases. Podemos reescrever a equação da seguinte forma:

$$\frac{n}{V} = \frac{p}{RT}$$

Multiplicando ambos os lados desta equação pela massa molar (M) do gás, teremos:

$$\frac{nM}{V} = \frac{pM}{RT}$$

O produto nM representa a massa do gás. Ao dividi-lo pelo volume, obtemos a densidade (d):

$$d = \frac{pM}{RT}$$

Também é possível estimar a massa molar sabendo-se a densidade:

$$M = d \frac{RT}{p}$$



ATIVIDADE

Atende aos Objetivos 2, 3 e 4

5. Um balão cheio tem volume de 10,0 L ao nível do mar, a 1 atm e 25°C. Ao subir até uma certa altitude, a pressão e a temperatura caem a 0,5 atm e -10°C. Calcule o número de moles de gás no balão e o volume na altitude final. Qual é a razão entre as densidades do gás antes e depois da ascensão?

RESPOSTA COMENTADA

Considerando que o número de moles de gás no balão não se altera e que o gás se comporta idealmente, sabemos que $PV/T = nR = \text{constante}$:

$$\frac{p_1 V_1}{T_1} = \frac{p_2 V_2}{T_2} \quad \therefore \quad \frac{1 \text{ atm} \times 10,0 \text{ L}}{298 \text{ K}} = \frac{0,5 \text{ atm} \times V_2}{263 \text{ K}} \quad \therefore \quad V_2 = 17,7 \text{ L}$$

$$n = \frac{p_1 V_1}{RT_1} = \frac{1 \text{ atm} \times 10,0 \text{ L}}{0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times 298 \text{ K}} = 0,41 \text{ mol}$$

Conferindo este valor, usando as condições em altitude para o cálculo:

$$n = \frac{p_2 V_2}{RT_2} = \frac{0,5 \text{ atm} \times 17,7 \text{ L}}{0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times 263 \text{ K}} = 0,41 \text{ mol}$$

Finalmente, para calcular a razão entre as densidades:

$$\frac{d_1}{d_2} = \frac{\frac{p_1 M}{RT_1}}{\frac{p_2 M}{RT_2}} = \frac{p_1}{T_2} \cdot \frac{T_1}{p_2} = \frac{1 \text{ atm}}{298 \text{ K}} \cdot \frac{263 \text{ K}}{0,5 \text{ atm}} = 1,8$$

ATIVIDADE FINAL

O que é um gás ideal? Descreva resumidamente como se chegou à lei dos gases ideais e quais são suas aplicações. Em que condições o comportamento de um gás real se aproxima do de um ideal?

Qual é a pressão exercida por 2,0 moles de nitrogênio que ocupam um volume de 50,0 L a 0°C e se comportam como um gás ideal? Qual é a pressão exercida pela mesma quantidade de vapor d'água, nas mesmas condições? Compare os resultados obtidos.

Se mantivermos a temperatura constante e dobrarmos o volume, qual será a nova pressão em ambos os casos? Compare os resultados obtidos.

RESPOSTA COMENTADA

Um gás ideal é um gás que obedece exatamente, em quaisquer condições, à equação de estado conhecida como lei dos gases ideais ($pV = nRT$).

Esta equação resultou de uma série de observações experimentais: o volume é inversamente proporcional à pressão, mantendo-se a temperatura e o número de moles constantes; o volume é diretamente proporcional à temperatura, quando a pressão e o número de moles são constantes; o volume é diretamente proporcional ao número de moles, mantendo-se a pressão e a temperatura constantes. Estas leis são úteis para prever o comportamento dos gases ideais.

No gás ideal, não há interações intermoleculares, e o volume ocupado pelas moléculas é desprezível. Os gases reais vão se aproximando destas condições conforme a pressão tende a zero (as moléculas vão ficando mais afastadas entre si, diminuindo o grau de interação entre elas; a fração de espaços vazios vai aumentando, fazendo com que o espaço ocupado pelas moléculas possa vir a ser considerado desprezível em relação ao volume total) e a temperatura se eleva (o aumento da energia cinética média diminui a influência das interações intermoleculares).

Para o nitrogênio:

$$p = nRT/V = 2,0 \text{ mol} \times 0,0821 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} \times 273 \text{ K} / 50,0 \text{ L} = 0,90 \text{ atm}$$

Para a água:

$$p = nRT/V = 2,0 \text{ mol} \times 0,0821 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} \times 273 \text{ K} / 50,0 \text{ L} = 0,90 \text{ atm}$$

Os resultados obtidos em ambos os casos são idênticos. Se os gases se comportam idealmente, não há interações intermoleculares. Assim, a natureza química das moléculas não tem influência sobre o resultado. Isso é confirmado pelo fato de nenhum dos termos da equação dos gases ideais estar ligado à natureza química do gás.

Pelas mesmas razões discutidas, a natureza química do gás não irá influenciar o resultado. Mantendo temperatura e número de moles inalterados, temos $PV = \text{constante}$, logo:

$$p_1 \cdot V_1 = p_2 \cdot V_2$$

$$\text{Como } V_2 = 2 V_1: p_2 = p_1 \cdot V_1 / 2 V_1 = p_1 / 2 = 0,45 \text{ atm}$$

RESUMO

Os gases representam um estado da matéria em que as partículas ficam muito afastadas entre si, tendo alto grau de liberdade de movimento, minimizando o efeito das interações intermoleculares quando comparado aos sólidos e líquidos. Os gases assumem tanto a forma quanto o volume de seu recipiente e são altamente compressíveis. O estado de um gás fica caracterizado pelo conhecimento de três entre quatro variáveis: pressão (p), volume (V), temperatura (T) e quantidade de matéria (geralmente número de moles, n). A expressão matemática que correlaciona estas variáveis é chamada de equação de estado. Através de uma série de leis empíricas, deduziu-se a chamada lei dos gases ideais ($pV = nRT$, onde R é uma constante), equação de estado que descreve o comportamento de gases hipotéticos onde não há interações intermoleculares e o volume ocupado pelas moléculas é desprezível. O comportamento dos gases reais aproxima-se do ideal conforme a pressão tende a zero e a temperatura se eleva.

INFORMAÇÕES SOBRE A PRÓXIMA AULA

Na próxima aula, discutiremos como aplicar às misturas de gases ideais os conceitos já discutidos para os gases puros e apresentaremos algumas noções básicas sobre como avaliar o comportamento dos gases reais.

Misturas de gases e gases reais

AULA

3

Metas da aula

Apresentar o uso da lei dos gases ideais para as misturas de gases e suas bases teóricas; apresentar métodos para estimar o comportamento de gases reais.

objetivos

Esperamos que, após o estudo do conteúdo desta aula, você seja capaz de:

1. empregar a lei dos gases ideais para descrever o comportamento de misturas de gases;
2. reconhecer e utilizar os conceitos de pressão parcial, fração molar e pressão de vapor;
3. explicar o comportamento dos gases ideais através dos princípios da teoria cinética molecular;
4. descrever o comportamento de gases reais empregando o fator de compressibilidade, os coeficientes do virial ou a equação de van der Waals.

Pré-requisito

Para que você encontre mais facilidade na compreensão desta aula, é importante que tenha entendido o conceito de gás ideal e que domine o uso de sua equação de estado, a lei dos gases ideais.

INTRODUÇÃO

Até este momento, lidamos apenas com gases puros. Vamos agora estender nossa discussão às misturas de gases. É importante saber também tratar o caso das misturas, pois estas estão presentes nos mais diversos tipos de processos químicos e físicos e situações do dia-a-dia. Em seguida, apresentaremos os princípios básicos da teoria cinética molecular, que fornece as bases teóricas para compreender por que os gases ideais se comportam da maneira observada. Finalmente, discutiremos algumas formas de descrever o comportamento dos gases reais, que apresentam desvios em relação ao previsto pela lei dos gases ideais.

MISTURAS DE GASES

No século XIX, após uma série de experimentos, John Dalton chegou à seguinte conclusão, que ficou conhecida como lei de Dalton:

A pressão total de uma mistura de gases é igual à soma das pressões parciais dos componentes da mistura.

No caso de misturas de gases ideais, a pressão parcial pode ser definida como a pressão que seria exercida por um dado componente se este ocupasse sozinho o volume total da mistura, à mesma temperatura da mistura. Aplicando esta definição à lei dos gases ideais, temos a seguinte expressão para a pressão parcial de um componente i (p_i) de uma mistura:

$$p_i V = n_i RT \quad \therefore \quad p_i = \frac{n_i RT}{V}$$

em que n_i é o número de moles do componente i , e V é o volume total da mistura. É simples demonstrar que a pressão total (p) da mistura é o somatório das pressões parciais:

$$\sum_i p_i = p_1 + p_2 + p_3 + \dots = \frac{n_1 RT}{V} + \frac{n_2 RT}{V} + \frac{n_3 RT}{V} + \dots = (n_1 + n_2 + n_3 + \dots) \frac{RT}{V} = \frac{n RT}{V} = p$$

na qual n é o número total de moles da mistura.

Há outra forma mais geral de definir a pressão parcial de um componente de uma mistura de gases. Tomemos a razão entre a expressão da lei dos gases ideais aplicada ao componente i , como descrito anteriormente, e à mistura como um todo:

$$\frac{p_i V}{p V} = \frac{n_i RT}{n RT} \quad \therefore \quad \frac{p_i}{p} = \frac{n_i}{n} \quad \therefore \quad p_i = \frac{n_i}{n} p$$

A razão entre o número de moles de um componente i de uma mistura (n_i) e o número total de moles na mistura (n) recebe o nome de fração molar do componente i (x_i):

$$x_i = \frac{n_i}{n}$$

A partir desta definição, é fácil perceber que o valor da fração molar está necessariamente entre zero (i ausente da mistura; $n_i = 0$) e um (i puro; $n_i = n$) e que a soma das frações molares de todos os componentes da mistura é igual a um:

$$0 \leq x_i \leq 1$$

$$\sum_i x_i = x_1 + x_2 + x_3 + \dots = \frac{n_1}{n} + \frac{n_2}{n} + \frac{n_3}{n} + \dots = \frac{(n_1 + n_2 + n_3 + \dots)}{n} = \frac{n}{n} = 1$$

Assim, a pressão parcial de um componente de uma mistura gasosa é representada pelo produto de sua fração molar e da pressão total da mistura:

$$p_i = x_i p$$

Esta definição tem aplicação geral, sendo válida tanto para as misturas de gases ideais quanto para as de gases reais.

**ATIVIDADE****Atende aos Objetivos 1 e 2**

1. Se 16,0 g de O_2 e 28,0 g de N_2 são misturados em um tanque de 10,0 L a $25^\circ C$, qual é a pressão parcial de cada gás e a pressão total no recipiente?

RESPOSTA COMENTADA

Primeiro, devemos calcular o número de moles de cada gás:

$$n_{O_2} = \frac{m_{O_2}}{M_{O_2}} = \frac{16,0 \text{ g}}{32,0 \text{ g.mol}^{-1}} = 0,500 \text{ mol}$$

$$n_{N_2} = \frac{m_{N_2}}{M_{N_2}} = \frac{28,0 \text{ g}}{28,0 \text{ g.mol}^{-1}} = 1,00 \text{ mol}$$

Em seguida, aplicamos a definição de pressão parcial:

$$p_{O_2} = \frac{n_{O_2}RT}{V} = \frac{0,500 \text{ mol} \times 0,0821 \text{ atm.L.mol}^{-1} \cdot K \times 298 \text{ K}}{10,0 \text{ L}} = 1,22 \text{ atm}$$

$$p_{N_2} = \frac{n_{N_2}RT}{V} = \frac{1,00 \text{ mol} \times 0,0821 \text{ atm.L.mol}^{-1} \cdot K \times 298 \text{ K}}{10,0 \text{ L}} = 2,45 \text{ atm}$$

Para calcular a pressão total, aplicamos a lei de Dalton.

$$p = p_{O_2} + p_{N_2} = 1,22 + 2,45 = 3,67 \text{ atm}$$

Para conferir a resposta, podemos calcular as frações molares de cada componente e multiplicá-las pela pressão total.

$$x_{O_2} = \frac{n_{O_2}}{n_{O_2} + n_{N_2}} = \frac{0,500}{0,500 + 1,00} = 0,333$$

$$x_{N_2} = 1 - x_{O_2} = 1 - 0,333 = 0,667$$

$$p_{O_2} = x_{O_2} \cdot p = 0,333 \cdot 3,67 = 1,22 \text{ atm (confere)}$$

$$p_{N_2} = x_{N_2} \cdot p = 0,667 \cdot 3,67 = 2,45 \text{ atm (confere)}$$

COLETANDO GASES EM LABORATÓRIO

Em laboratório, é comum empregar um dispositivo simples, como o mostrado na **Figura 3.1**, para coletar os gases produzidos durante algum experimento. O gás passa por um tubo cuja extremidade é colocada no interior de um frasco graduado, que inicialmente estava completamente cheio d'água, emborcado num recipiente também contendo água.

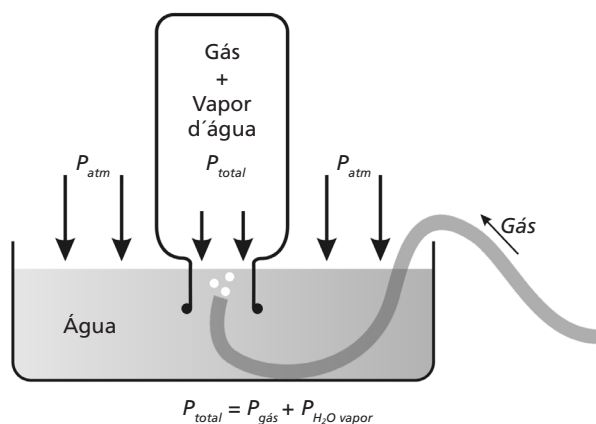


Figura 3.1: Sistema de coleta de gases por deslocamento de água.

Conforme o gás é borbulhado, vai ficando retido no topo do frasco, expulsando parcialmente a água que estava dentro do recipiente. A pressão total no interior do frasco (p) é a soma das pressões parciais dos componentes da mistura: o gás produzido ($p_{gás}$) e o vapor d'água ($p_{água}$):

$$p = p_{gás} + p_{água}$$

Alterando-se a posição vertical do frasco graduado, de modo que a superfície do líquido em seu interior fique alinhada com a superfície da água na parte externa, a pressão dentro do frasco (p) fica igualada à pressão atmosférica (p_{atm}), que pode ser facilmente medida com um barômetro de mercúrio, descrito na aula anterior:

$$p_{gás} = p_{atm} - p_{água}$$

O número de moles de gás coletados pode ser calculado pela lei dos gases ideais, pois são conhecidos o volume (indicado pela escala na parede do frasco), a pressão parcial do gás coletado ($p_{gás}$, que corresponde à diferença entre a pressão atmosférica e a pressão parcial do vapor d'água) e a temperatura (medida por um termômetro colocado junto à aparelhagem).

Por que aparece um termo na equação anterior referente à pressão parcial do vapor d'água? Quando temos uma fase líquida em contato com uma fase vapor, cada substância presente no líquido tende a se evaporar até que seja estabelecido um equilíbrio entre ambas as fases, se o tempo de contato for suficiente. A pressão parcial da substância vai aumentando gradativamente, até atingir um valor máximo, chamado de pressão de vapor, que corresponde à situação em que a fase vapor fica saturada com aquela substância. A situação de equilíbrio alcançada é o que chamamos de equilíbrio dinâmico. Evaporação e condensação continuam ocorrendo, mas, na média, um fenômeno compensa o outro, fazendo com que a pressão parcial da substância não varie mais com o tempo.

Para cada temperatura, há um único valor associado de pressão de vapor. A **Tabela 3.1** mostra alguns valores de pressão de vapor para a água. Quando a pressão de vapor é de 1 atm, a temperatura correspondente é chamada de ponto normal de ebulição da substância (no caso da água, 100°C). O equilíbrio líquido-vapor será discutido com mais detalhes posteriormente, em outra disciplina (Química IV).

Tabela 3.1: Pressão de vapor da água em função da temperatura

Temperatura (K)	Pressão (kPa)	Temperatura (K)	Pressão (kPa)	Temperatura (K)	Pressão (kPa)
273,16	0,6113	340	27,18	440	733,2
275	0,6980	345	33,77	450	931,5
280	0,9912	350	41,66	460	1170
285	1,388	355	51,05	470	1454
290	1,919	360	62,15	480	1789
295	2,620	365	75,21	490	2181
300	3,536	370	90,47	500	2637
305	4,718	375	108,2	510	3163
310	6,230	380	128,8	520	3766
315	8,143	390	179,5	545	5673
320	10,54	400	245,6	570	8206
325	13,53	410	330,2	595	11570
330	17,21	420	437,0	620	15480
335	21,71	430	569,9	647,29	220890

**ATIVIDADE****Atende aos Objetivos 1 e 2**

2. Carbonato de cálcio é decomposto por aquecimento, produzindo CO_2 , que é coletado em um dispositivo como o da **Figura 3.1**. O volume de gás coletado a 25°C é de 300 cm^3 , e a pressão atmosférica é de 100 kPa . Qual é a pressão parcial do CO_2 na mistura coletada? Qual é o número de moles de CO_2 formado?

RESPOSTA COMENTADA

Para calcular a pressão parcial do CO_2 , subtraímos da pressão total (na aparelhagem empregada, é a pressão atmosférica) a pressão de vapor da água a 25°C , obtida na **Tabela 3.1**.

$$P_{\text{atm}} = P_{\text{CO}_2} + P_{\text{H}_2\text{O}} \quad \therefore \quad P_{\text{CO}_2} = P_{\text{atm}} - P_{\text{H}_2\text{O}}$$

$P_{\text{H}_2\text{O}}$ a 298 K (p_{298}) é obtida por interpolação dos dados da **Tabela 3.1** entre as temperaturas de 295 K e 300 K . Para isto, considera-se que a variação da pressão de vapor entre estas duas temperaturas é aproximadamente linear:

$$\begin{aligned} p_{298} &= p_{295} + \frac{p_{300} - p_{295}}{300 - 295} \times (298 - 295) = \\ &= 2,620 + \frac{3,536 - 2,620}{5} \times 3 = 3,170\text{ kPa} \end{aligned}$$

$$P_{\text{CO}_2} = 100\text{ kPa} - 3,170\text{ kPa} = 96,83\text{ kPa}$$

Para calcular o número de moles, aplicamos a lei dos gases ideais.

$$n_{\text{CO}_2} = \frac{P_{\text{CO}_2} V}{RT} = \frac{96,83\text{ kPa} \times 300\text{ cm}^3 \times \frac{10^{-3}\text{ dm}^3}{1\text{ cm}^3}}{8,314\text{ kPa}\cdot\text{dm}^3\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} \times 298\text{ K}} = 1,17 \times 10^{-2}\text{ mol}$$

TEORIA CINÉTICA MOLECULAR

A lei dos gases ideais prevê como esses gases devem se comportar, mas não explica as razões para este comportamento. A teoria cinética molecular oferece as bases teóricas para compreender como os gases reagem a variações de pressão, volume ou temperatura. Este modelo baseia-se nas seguintes hipóteses:

- Os gases são constituídos por um número elevado de partículas (moléculas ou átomos individuais) de massa m que estão em movimento contínuo e aleatório.
- O volume efetivamente ocupado por estas partículas é desprezível, comparado ao volume total no qual o gás está contido. Outra maneira de expressar este princípio é considerar que os diâmetros das partículas são muito menores que a distância média percorrida por elas entre duas colisões sucessivas.
- As interações intermoleculares (atrativas ou repulsivas) são desprezíveis.
- Os choques entre as moléculas ou com as paredes do recipiente são elásticos, ou seja, não há dissipação de energia. A energia cinética média das moléculas não varia com o tempo, se a temperatura permanecer constante.
- A energia cinética média das moléculas é proporcional à temperatura absoluta.

Como dissemos na aula anterior, a pressão é consequência das colisões das moléculas com as paredes do recipiente onde se encontra o gás. O valor da pressão é função tanto da frequência quanto da força dos choques das moléculas com as paredes. A temperatura absoluta de um gás é uma medida da energia cinética média de suas moléculas. A partir dessas hipóteses, deduz-se a seguinte expressão:

$$pV = \frac{1}{3} nmN_A c^2 = \frac{1}{3} nMc^2$$

N_A é o número de Avogadro, M é a massa molar do gás ($M = mN_A$) e c é a velocidade média quadrática, ou seja, a raiz quadrada da média dos quadrados das velocidades das moléculas:

$$c^2 = \langle v_x^2 \rangle + \langle v_y^2 \rangle + \langle v_z^2 \rangle = 3 \langle v_x^2 \rangle$$

na qual os termos entre chaves são os quadrados das velocidades médias nas direções x , y e z . Como os movimentos das moléculas são aleatórios, as velocidades médias nas três direções são iguais. A energia cinética média (E_c) das moléculas do gás é então dada por:

$$E_c = \frac{1}{2} mc^2$$

Se a energia cinética média depender somente da temperatura (e, conseqüentemente, a velocidade média quadrática também, pois a massa m não varia com a temperatura), então, a temperatura constante, teremos $pV = \text{constante}$, que é a lei de Boyle. Igualando a expressão deduzida para pV à lei dos gases ideais, veremos que a velocidade média quadrática de um gás à temperatura é dada por:

$$pV = \frac{1}{3} nMc^2 = nRT \quad \therefore \quad c = \left(\frac{3RT}{M} \right)^{1/2}$$

Observa-se que a velocidade média quadrática é diretamente proporcional à raiz quadrada da temperatura absoluta e inversamente proporcional à raiz quadrada da massa molar. Quanto mais alta for a temperatura, mais rapidamente as moléculas se moverão, em média. Moléculas mais leves irão se deslocar, em média, mais rapidamente que moléculas mais pesadas, à mesma temperatura.

A lei de Charles diz que, mantendo-se o volume constante, a pressão é diretamente proporcional à temperatura absoluta. De acordo com o modelo cinético, a elevação da temperatura aumenta a energia cinética média das moléculas, fazendo com que estas se movam mais rapidamente. Se não houver variação do volume, as moléculas irão se chocar com as paredes do recipiente com maior frequência e com mais força, o que explica o aumento de pressão observado.

Também é possível explicar o fato de que o volume aumenta quando a temperatura se eleva, mantendo-se a pressão constante. Já dissemos que o aumento de temperatura faz com que mais moléculas por unidade de tempo se choquem com as paredes e com força maior. A única maneira de manter a pressão constante é diminuir simultaneamente o número de colisões por unidade de tempo por unidade de área. Isto pode ser alcançado pela expansão do volume ocupado pelo gás, o que diminui o número de moléculas por unidade de área de parede.



ATIVIDADE

Atende aos Objetivos 3

3. Uma amostra de nitrogênio, originalmente a 25°C e 1 atm, é submetida a uma expansão isotérmica. Qual é o efeito que esta transformação tem sobre: (a) a energia cinética média das moléculas; (b) a velocidade média quadrática das moléculas; (c) o número total de colisões das moléculas com as paredes do recipiente por unidade de tempo; (d) a pressão total?

RESPOSTA COMENTADA

Vamos analisar o que acontece com a amostra de gás, que se comporta idealmente, quando seu volume aumenta a temperatura constante: (a) a energia cinética média não varia, pois esta depende apenas da temperatura; (b) se a energia cinética média permanece constante, isto significa que a velocidade média quadrática não varia; (c) haverá menos colisões com as paredes do recipiente por unidade de tempo, pois as moléculas estarão se movimentando num volume maior, com a mesma velocidade média da situação anterior, o que faz com que elas se movam por uma distância maior entre colisões; (d) a pressão total diminui, como prevê a lei de Boyle, pois há um menor número de colisões das moléculas com as paredes do recipiente por unidade de tempo.

GASES REAIS

O comportamento dos gases reais pode divergir consideravelmente do previsto pela lei dos gases ideais. Isto se deve ao fato de os gases reais não obedecerem às condições necessárias para que o gás se comporte de forma ideal, pois suas moléculas interagem entre si e ocupam um volume finito no espaço.

As interações intermoleculares são basicamente de dois tipos: atrativas e repulsivas. As forças atrativas são mais fortes quando as distâncias entre as moléculas são maiores. As forças repulsivas são mais pronunciadas quando as moléculas estão muito próximas entre si. A variação da energia potencial entre duas moléculas em função da distância entre elas é mostrada na **Figura 3.2**.

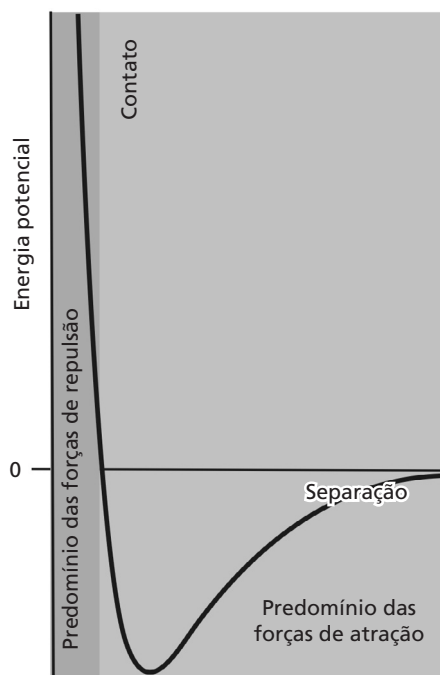


Figura 3.2: Variação da energia potencial de duas moléculas em função da distância entre ambas.

Quando a pressão é muito baixa, as moléculas do gás encontram-se muito afastadas umas das outras, praticamente não interagindo entre si, e a influência das interações intermoleculares tende a ser desprezível, fazendo com que o comportamento do gás se aproxime do ideal. Conforme a pressão aumenta, a distância média entre as moléculas vai diminuindo, aumentando, assim, o grau de interação entre elas. A influência das interações intermoleculares vai se fazendo sentir. Em pressões intermediárias, nas quais a distância média entre as moléculas ainda é superior a vários diâmetros moleculares, predominam as interações atrativas. Quando a pressão aumenta mais, a distância média entre as moléculas diminui ainda mais, ficando na ordem de alguns poucos diâmetros moleculares. Conforme esta distância diminui, as forças repulsivas vão crescendo, até chegarem a ficar mais fortes que as interações atrativas.

FATOR DE COMPRESSIBILIDADE

Uma maneira simples de tentar descrever o comportamento de um gás real é modificar a lei dos gases ideais pela introdução de um coeficiente, o fator de compressibilidade (Z), que levaria em conta os desvios em relação ao comportamento ideal. Este fator é definido pela seguinte relação:

$$Z = \frac{pV}{nRT} \quad \therefore \quad Z = \frac{pV_m}{RT}$$

Quando o gás é ideal, o valor de Z se iguala a 1. Podemos, então, estabelecer a seguinte relação entre as situações em que um gás, nas mesmas condições de pressão e temperatura, comporta-se de forma ideal (denominador) ou não (numerador):

$$\frac{Z}{1} = \frac{pV_m^{\text{real}}/RT}{pV_m^{\text{ideal}}/RT} \quad \therefore \quad Z = \frac{V_m^{\text{real}}}{V_m^{\text{ideal}}}$$

Concluimos, então, que outra maneira de definir o fator de compressibilidade é a razão, nas mesmas condições de temperatura e pressão, entre o volume molar real do gás e o volume molar que este apresentaria se seu comportamento fosse ideal.

Assim, gases reais que estejam numa situação em que predominam as forças intermoleculares atrativas apresentam fator de compressibilidade inferior a um, pois, neste caso, o volume molar real é inferior ao ideal. As forças atrativas fazem com que as moléculas fiquem em média mais próximas entre si do que na situação ideal, em que as interações intermoleculares estão ausentes.

Gases reais que estejam em pressões suficientemente elevadas para que as interações repulsivas predominem apresentam fator de compressibilidade superior a um. As forças repulsivas tornam o volume molar maior do que no caso ideal, pois as moléculas ficam em média mais afastadas entre si do que ficariam na ausência dessas interações.

**ATIVIDADE****Atende ao Objetivo 4**

4. Dois moles de um certo gás, nas CNTP, ocupam um volume de 48,0 L. Calcule o fator de compressibilidade neste caso.

RESPOSTA COMENTADA

Sabemos que o fator de compressibilidade é a razão entre o volume molar real e o volume molar que o gás teria se seu comportamento fosse ideal. O volume molar ideal nas CNTP é de 22,4 L.mol⁻¹. O volume molar real é calculado dividindo o volume da amostra pelo número de moles:

$$V_m^{\text{real}} = \frac{48,0 \text{ L}}{2 \text{ mol}} = 24,0 \text{ L.mol}^{-1} \quad \therefore$$

$$Z = \frac{V_m^{\text{real}}}{V_m^{\text{ideal}}} = \frac{24,0 \text{ L.mol}^{-1}}{22,4 \text{ L.mol}^{-1}} = 1,07$$

PONTO CRÍTICO E LEI DOS ESTADOS CORRESPONDENTES

Uma das características dos gases reais que a lei dos gases ideais não é capaz de prever é a ocorrência, sob certas condições de temperatura e pressão, do fenômeno da condensação (passagem do estado gasoso para o estado líquido).

A **Figura 3.3** mostra um conjunto de isotermas num gráfico pressão × volume molar que reflete o comportamento real do CO₂. As isotermas em temperaturas elevadas apresentam comportamento muito próximo do esperado para um gás ideal (hipérbole correspondente a pV = constante). O mesmo acontece com as isotermas a temperaturas mais baixas, na região de baixas pressões e volumes elevados. Nestes casos, conforme o volume diminui a pressão aumenta, até que se inicie a condensação do gás (zona demarcada pela linha pontilhada, onde líquido e vapor coexistem em equilíbrio). O volume vai diminuindo à medida que o gás vai se transformando em líquido, a pressão constante (linhas

tracejadas horizontais). Esta pressão é a chamada pressão de vapor da substância, sobre a qual já falamos anteriormente (lembre-se de que, para cada temperatura, há um único valor característico de pressão de vapor). Ao término deste processo, que corresponde à extremidade esquerda da linha pontilhada, todo o gás terá sido transformado em líquido. Um aumento adicional da pressão resulta em uma diminuição praticamente desprezível do volume molar, o que é indicado pela linha quase vertical que constitui o ramo da esquerda da isoterma. Este comportamento é típico dos líquidos, que são muito pouco compressíveis.

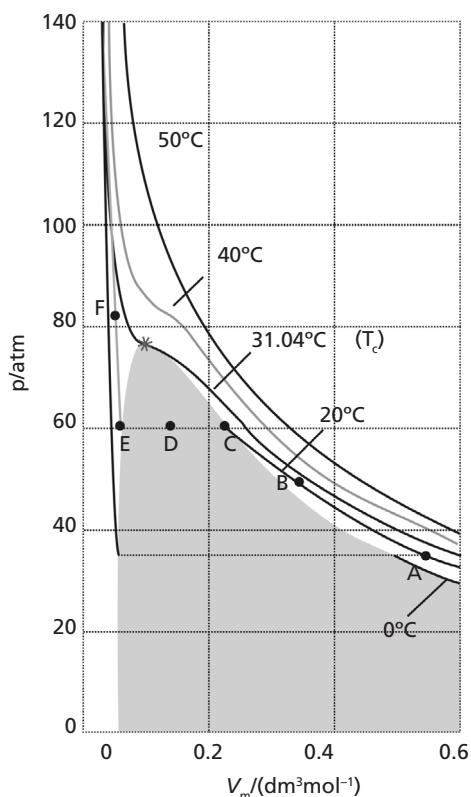


Figura 3.3: Isotermas do CO₂ perto do ponto crítico.

A isoterma que tangencia o topo da zona de equilíbrio líquido-vapor é chamada de isoterma crítica. A temperatura a que ela está associada, a temperatura crítica (T_c), é vista como a temperatura mais alta em que se pode observar as fases líquida e vapor coexistindo em equilíbrio. O ponto de inflexão horizontal observado é chamado de ponto crítico, sendo a pressão e o volume molar correspondentes conhecidos como pressão crítica (p_c) e volume crítico (V_c). A Tabela 3.2 mostra os valores das coordenadas críticas de diversos gases.

Tabela 3.2: Coordenadas críticas de diversos gases

Gases	p_c (atm)	V_c (cm ³ .mol ⁻¹)	T_c (K)
Ar	48,00	75,25	150,7
CH ₄	45,6	98,7	190,6
CO ₂	72,85	94,0	304,2
H ₂	12,8	65,0	33,2
H ₂ O	218,3	55,3	647,4
HCl	81,5	81,0	324,7
He	2,26	57,8	5,21
N ₂	33,54	90,1	126,3
NH ₃	111,3	72,5	405,5
O ₂	50,14	78,0	154,8

Os desvios em relação ao comportamento ideal apresentados pelos gases reais parecem depender da relação entre as condições em que o gás se encontra e as de seu ponto crítico. Isto sugeriu a conveniência de se definir novas variáveis que correlacionassem o estado do gás com as condições do ponto crítico. São as chamadas variáveis reduzidas, que representam a razão entre as variáveis (p , V_m , T) do gás e a variável crítica correspondente:

$$p_r = \frac{p}{p_c} \quad V_r = \frac{V_m}{V_c} \quad T_r = \frac{T}{T_c}$$

Observa-se que gases reais diferentes, nas mesmas condições reduzidas, apresentam comportamento semelhante, ou seja, gases que estejam às mesmas pressões e temperaturas reduzidas, por exemplo, terão aproximadamente o mesmo volume reduzido. Este princípio, que é conhecido como lei dos estados correspondentes, constitui-se numa forma aproximada de prever de forma generalizada o comportamento dos gases reais. Este princípio está bem ilustrado na **Figura 3.4**, em que se observa que o fator de compressibilidade de diferentes substâncias comporta-se de forma muito semelhante em função das pressões e temperaturas reduzidas.

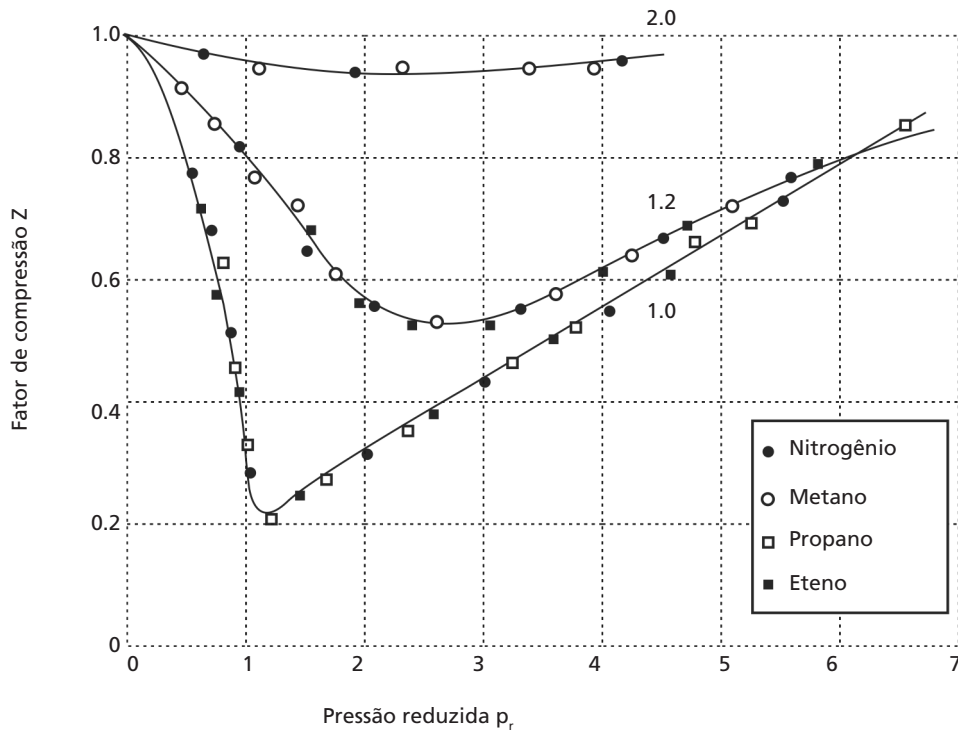


Figura 3.4: Fator de compressibilidade de diferentes gases em função de suas coordenadas reduzidas.

Este resultado possibilita o uso das chamadas cartas de compressibilidade generalizada, como a mostrada na **Figura 3.5**, que representam uma média de diversos gases. Os dados representados permitem estimar de forma aproximada o comportamento de um gás real.

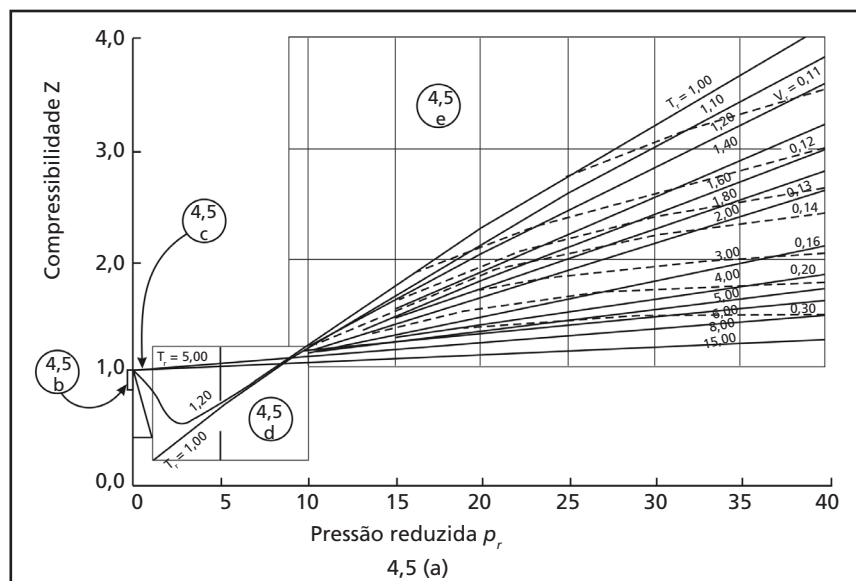


Figura 3.5: Carta de compressibilidade generalizada mostrando o fator de compressibilidade em função das coordenadas reduzidas.

EQUAÇÃO DO VIRIAL

Uma outra maneira de representar o comportamento de um gás real é fazer uma expansão em série de potências de uma variável (p , por exemplo), na qual o primeiro termo é a lei dos gases ideais:

$$pV_m = RT(1 + B'p + C'p^2 + \dots)$$

Outra forma de expansão em série muito utilizada é a feita a partir de $1/V_m$:

$$pV_m = RT \left(1 + \frac{B}{V_m} + \frac{C}{V_m^2} + \dots \right)$$

Estas duas expressões representam formas da equação de estado do virial (termo que vem da palavra “força” em latim). O termo entre parênteses é equivalente ao fator de compressibilidade (Z). Os coeficientes B' , C' ... (ou B , C ...) são chamados de segundo, terceiro ... coeficientes do virial, pois pertencem ao segundo, terceiro ... termos da série. Estes coeficientes são função não só da natureza da substância, mas também da temperatura. Geralmente trunca-se a série no máximo no terceiro termo, ou muitas vezes no segundo, pois o valor do terceiro tende a ser bem menor do que o do termo anterior. A **Tabela 3.3** mostra alguns valores do segundo coeficiente do virial.

Tabela 3.3: Valores para o segundo coeficiente do virial (B , em $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$) em função da temperatura

Gases	273 K	373 K	600 K
Ar	-21,7	-4,2	11,9
CH ₄	-53,6	-21,2	8,1
CO ₂	-142	-72,2	-12,4
H ₂	13,7	15,6	-
He	12,0	11,3	10,4
N ₂	-10,5	6,2	21,7
O ₂	-22,0	-3,7	12,9

A maior dificuldade prática para o uso deste tipo de equação de estado está no fato de ser preciso conhecer os valores destes coeficientes não só para cada substância com que se deseja trabalhar, mas também para cada temperatura.

A baixas pressões, os gases reais tendem a se comportar idealmente, porém observa-se que o grau de aproximação varia com a temperatura, como indicado pelas isotermas representadas na **Figura 3.6**.

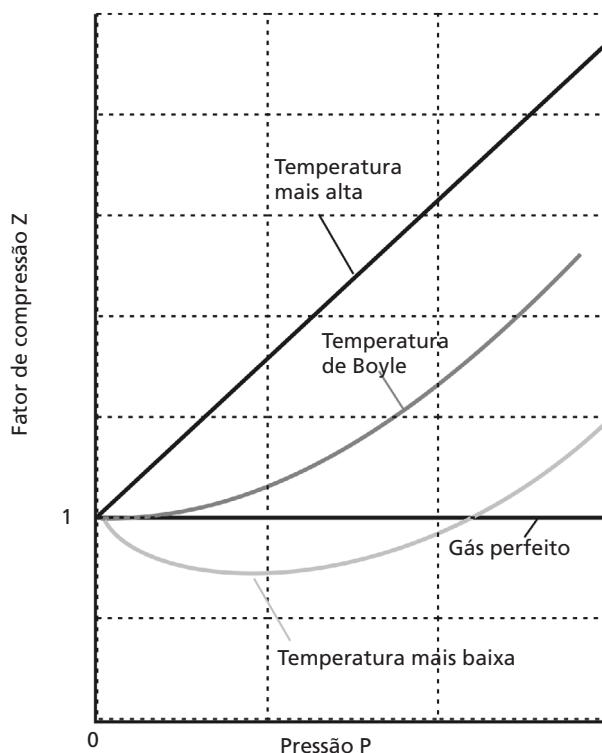


Figura 3.6: Variações do fator de compressibilidade com a pressão em diferentes temperaturas, acima e abaixo da temperatura de Boyle.

O fator de compressibilidade do gás ideal é sempre igual a um, e a isoterma tem inclinação nula ($dZ/dp = 0$) em qualquer pressão. O valor do fator de compressibilidade do gás real tende a um, conforme a pressão tende a zero, mas as isotermas têm diferentes inclinações segundo a temperatura. Para cada gás, há uma certa temperatura, conhecida como temperatura de Boyle, em que a inclinação da isoterma é nula próximo à origem, ou seja, o gás real se comporta de maneira ideal em uma faixa de baixas pressões bem mais ampla que em outras temperaturas. A inclinação da isoterma do gás real é dada por:

$$\frac{dZ}{dp} = B' + 2pC' + \dots, \text{ que tende a } B' \text{ quando } p \rightarrow 0$$

$$\frac{dZ}{d(1/V_m)} = B \text{ quando } V_m \rightarrow \infty, \text{ o que corresponde a } p \rightarrow 0$$

Isto significa que, quando a pressão tende a zero, a inclinação da isoterma será nula (comportamento ideal) quando o segundo coeficiente do virial for igual a zero. Portanto, na temperatura de Boyle, B (ou B') é nulo.



ATIVIDADE

Atende ao Objetivo 4

5. Calcule, utilizando a equação do virial, a pressão exercida por 3,00 moles de nitrogênio que ocupam um volume de 15,0 L, à temperatura de 100°C.

RESPOSTA COMENTADA

Obtemos na **Tabela 3.3** o segundo coeficiente do virial para o nitrogênio, a 373 K:

$$B = 6,2 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} = 6,2 \times 10^{-3} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Calculamos o volume molar e substituímos os valores na equação:

$$p_{N_2} V_m = RT \left(1 + \frac{B}{V_m} \right) \quad V_m = \frac{15,0 \text{ L}}{3,00 \text{ mol}} = 5,00 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$p_{N_2} \times 5,00 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} = 0,0821 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 373 \text{ K} \left(1 + \frac{6,2 \times 10^{-3} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}}{5,00 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}} \right)$$

$$p_{N_2} = 6,13 \text{ atm}$$

EQUAÇÃO DE VAN DER WAALS

Johannes van der Waals, em 1873, foi o primeiro a propor uma equação mais geral, válida para todos os gases, introduzindo termos na lei dos gases ideais que levassem em conta os efeitos que causam desvios em relação ao comportamento ideal. A equação proposta tem a seguinte forma:

$$p = \frac{nRT}{V - nb} - \frac{n^2 a}{V^2} \quad \text{ou} \quad \left(p + \frac{n^2 a}{V^2} \right) (V - nb) = nRT$$

em que as constantes a e b são as chamadas constantes de van der Waals. São características de cada gás e independentes da temperatura (ao contrário dos coeficientes do virial, o que torna o uso da equação de van der Waals mais fácil). A **Tabela 3.4** mostra alguns valores destas constantes.

Tabela 3.4: Valores das constantes da equação de van der Waals

Gases	a (atm.dm ⁶ .mol ⁻²)	b (10 ⁻² dm ³ .mol ⁻¹)
Ar	1,337	3,20
CH ₄	2,273	4,31
CO ₂	3,610	4,29
H ₂	0,2420	2,65
H ₂ O	5,464	3,05
He	0,0341	2,38
N ₂	1,352	3,87
NH ₃	4,169	3,71
O ₂	1,364	3,19

O termo nb corresponde à correção devida ao volume ocupado pelas moléculas do gás real. A constante b representa, portanto, o volume finito ocupado por um mol de moléculas.

Van der Waals também incluiu outro termo de correção que leva em conta as forças atrativas entre as moléculas do gás real. Quando uma molécula está prestes a colidir com a parede do recipiente que contém o gás, há relativamente poucas moléculas entre ela e a parede. A maior parte das outras moléculas encontra-se do outro lado da molécula em questão, na direção oposta à da parede. O efeito total das forças atrativas é de “puxar para trás” a molécula, reduzindo a força com que esta se choca com a parede do recipiente (quando comparada com a situação em que não há interferência das interações intermoleculares), o que equivale a uma diminuição da pressão. Esta diminuição é proporcional ao número de impactos com a parede por unidade de tempo, que por sua vez é proporcional à concentração das moléculas (n/V). A redução da pressão também é diretamente proporcional à diminuição na força de cada impacto, que é proporcional à concentração. Assim, a redução da pressão é diretamente proporcional a n^2/V^2 . O parâmetro a é uma constante de proporcionalidade cujo valor depende da intensidade das forças de atração intermoleculares.

O modelo proposto não é válido na região onde coexistem as fases líquida e gasosa em equilíbrio. O que se faz numa representação gráfica é substituir nesta região a isoterma calculada por uma reta horizontal, como na **Figura 3.3**.

A equação de van der Waals também pode ser reordenada em função do volume molar, na forma de um polinômio de 3º grau:

$$V_m^3 - \left(b + \frac{RT}{p}\right)V_m^2 + \left(\frac{a}{p}\right)V_m - \frac{ab}{p} = 0$$



ATIVIDADE

Atende ao Objetivo 4

6. Calcule, utilizando a equação de van der Waals, a pressão exercida por 1,00 mol de CO_2 que ocupa um volume de 1,50 L à temperatura de 25°C.

RESPOSTA COMENTADA

Para utilizar a equação de van der Waals, obtemos os coeficientes a e b da **Tabela 3.4**:

$$a = 3,610 \text{ atm}\cdot\text{dm}^6\cdot\text{mol}^{-2} \text{ e } b = 4,29 \times 10^{-2} \text{ dm}^3\cdot\text{mol}^{-1}.$$

Substituindo os valores conhecidos na equação:

$$p_{\text{CO}_2} = \frac{nRT}{V - nb} - \frac{n^2a}{V^2}$$

$$p_{\text{CO}_2} = \frac{1,00 \text{ mol} \times 0,0821 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} \times 298 \text{ K}}{1,50 \text{ L} - 1,00 \text{ mol} \times 4,29 \times 10^{-2} \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}} -$$

$$\frac{(1,00 \text{ mol})^2 \times 3,610 \text{ atm}\cdot\text{dm}^6\cdot\text{mol}^{-2}}{(1,50 \text{ dm}^3)^2}$$

$$P_{\text{CO}_2} = 14,38 \text{ atm}$$

OUTRAS EQUAÇÕES DE ESTADO

Existem outras equações de estado, mais complexas e com um número de parâmetros maior do que as descritas anteriormente, como, por exemplo, a equação de Soave-Redlich-Kwong:

$$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a'\lambda}{V_m(V_m + b)}$$

$$\text{em que } a' = \frac{0,42748R^2T_c^2}{p_c}, \quad b = \frac{0,08664RT_c}{p_c} \text{ e}$$

$$\lambda = [1 + \kappa(1 - T_r^{1/2})]^2, \text{ no qual:}$$

$$\kappa = 0,480 + 1,574\omega - 0,176\omega^2, \text{ onde } \omega = \text{fator acêntrico}$$

Estas equações mais complexas fornecem, em muitos casos, resultados que descrevem com maior exatidão, em faixas mais amplas de pressão, volume e temperatura, o comportamento dos gases reais. Porém, sua complexidade faz com que seja preciso lançar mão de métodos numéricos para sua resolução, o que pode representar um custo elevado.

A escolha da equação a ser usada será em função da necessidade de maior ou menor precisão do resultado a ser obtido.

ATIVIDADE FINAL

Um recipiente de 20,0 L contendo 100 moles de oxigênio é mantido à temperatura constante de 273 K. Qual é a pressão no recipiente se o gás se comportar idealmente? Compare este valor com o obtido através das equações do virial e de van der Waals.

RESPOSTA COMENTADA

Considerando o gás como sendo ideal:

$$p_{O_2} = \frac{n_{O_2}RT}{V} = \frac{100 \text{ mol} \times 0,0821 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} \times 273 \text{ K}}{20,0 \text{ L}} = 112 \text{ atm}$$

Para empregar a equação do virial, buscamos na **Tabela 3.3** o segundo coeficiente do virial para o oxigênio, a 273 K: $B = -22,0 \text{ cm}^3\cdot\text{mol}^{-1} = -22,0 \times 10^{-3} \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}$. Calculamos o volume molar e substituímos os valores na equação:

$$p_{O_2}V_m = RT \left(1 + \frac{B}{V_m} \right)$$

$$V_m = \frac{20,0 \text{ L}}{100 \text{ mol}} = 0,20 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$p_{O_2} \times 0,20 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1} = 0,0821 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 273 \text{ K} \left(1 - \frac{22,0 \times 10^{-3} \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}}{0,20 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}} \right)$$

$$p_{O_2} = 99,74 \text{ atm}$$

Para utilizar a equação de van der Waals, obtemos os coeficientes a e b da **Tabela 3.4**:

$a = 1,364 \text{ atm}\cdot\text{dm}^6\cdot\text{mol}^{-2}$ e $b = 3,19 \times 10^{-2} \text{ dm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$. Substituindo os valores conhecidos na equação:

$$p_{O_2} = \frac{nRT}{V - nb} - \frac{n^2a}{V^2}$$

$$p_{O_2} = \frac{100 \text{ mol} \times 0,0821 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} \times 273 \text{ K}}{20,0 \text{ L} - 100 \text{ mol} \times 3,19 \times 10^{-2} \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}} - \frac{(100 \text{ mol})^2 \times 1,364 \text{ atm}\cdot\text{dm}^6\cdot\text{mol}^{-2}}{(20,0 \text{ dm}^3)^2}$$

$$p_{O_2} = 99,23 \text{ atm}$$

Os resultados obtidos com as equações do virial e de van der Waals são diferentes do obtido com a lei dos gases ideais, pois levam em conta os desvios em relação à idealidade causados pelas interações intermoleculares e pelo fato de as moléculas ocuparem um certo volume no espaço.

RESUMO

A pressão total de uma mistura de gases é dada pela soma das pressões parciais de seus constituintes. Quando a mistura se comporta idealmente, a pressão parcial de um componente é definida como a pressão que este exerceria se ocupasse sozinho o volume total da mistura, à mesma temperatura desta. Uma definição mais geral de pressão parcial, válida para gases ideais e reais, é o produto da pressão total e da fração molar (razão entre o número de moles da substância e o número total de moles da mistura) do componente. O modelo cinético molecular, que considera os gases como um conjunto de um grande número de partículas em movimento contínuo e aleatório, que não interagem entre si e ocupam um volume desprezível, sofrendo apenas choques elásticos e cuja energia cinética é proporcional à temperatura absoluta, fornece as bases teóricas para explicar o comportamento dos gases ideais. O comportamento dos gases reais, que apresentam desvios em relação à idealidade, pode ser descrito de maneira mais simples, como o fator de compressibilidade (razão entre os volumes molares real e ideal), a equação do virial (expansão em série de potências cujo primeiro termo é a lei dos gases ideais) ou a equação de van der Waals (introduz termos que levam em conta as interações atrativas e o volume finito ocupado pelas moléculas do gás).

INFORMAÇÕES SOBRE A PRÓXIMA AULA

Já falamos brevemente sobre o equilíbrio entre líquido e vapor. Na próxima aula, aprofundaremos a discussão sobre o conceito de equilíbrio, aplicado a sistemas em que ocorre reação química.

Equilíbrio químico

AULA

4

Meta da aula

Apresentar o conceito de equilíbrio para sistemas em que há reação química.

objetivos

Esperamos que, após o estudo do conteúdo desta aula, você seja capaz de:

1. saber aplicar a Lei da Ação das Massas para construir a expressão da constante de equilíbrio, tanto em termos das concentrações como das pressões parciais, em sistemas homogêneos e heterogêneos;
2. utilizar a constante de equilíbrio para avaliar se o sistema está em equilíbrio e, caso não esteja, em que sentido a reação deve prosseguir para alcançá-lo;
3. utilizar a constante de equilíbrio para determinar a composição do meio reacional no equilíbrio, a partir das condições iniciais;
4. avaliar o efeito, sobre um sistema em equilíbrio, de alterações em parâmetros de operação, como concentração de reagentes e produtos, pressão, temperatura e uso de catalisadores.

Pré-requisitos

Para que você tenha mais facilidade na compreensão desta aula, é importante que tenha entendido o conceito de pressão parcial, domine o uso da lei dos gases ideais e tenha noções de álgebra, principalmente resolução de equações de primeiro e segundo graus.

INTRODUÇÃO

Na aula anterior, vimos de forma sucinta o conceito de equilíbrio envolvendo uma transformação física, a vaporização de um líquido. Agora, vamos estender esse conceito a situações que envolvem reações químicas. Depois de apresentar o conceito de equilíbrio químico, discutiremos como pode ser representado matematicamente, através da expressão da constante de equilíbrio, começando com sistemas homogêneos e depois estendendo a discussão para sistemas heterogêneos. Finalmente, discutiremos como um sistema em equilíbrio reage a perturbações.

O CONCEITO DE EQUILÍBRIO QUÍMICO

Quando misturamos substâncias que podem reagir entre si, a reação prossegue até um certo ponto, no qual as concentrações (ou as pressões parciais, no caso de gases) de reagentes e produtos não se alteram mais com o passar do tempo. O que acontece é que as velocidades com que os reagentes se transformam em produtos (reação direta) e os produtos se transformam em reagentes (reação reversa) se aproximam progressivamente, até se igualarem.

Tomemos como exemplo um sistema reacional simples, em que A se transforma em B (reação direta), e B se transforma em A (reação reversa). Sabemos que a velocidade com que uma reação ocorre é proporcional à concentração da espécie que reage. Assim:

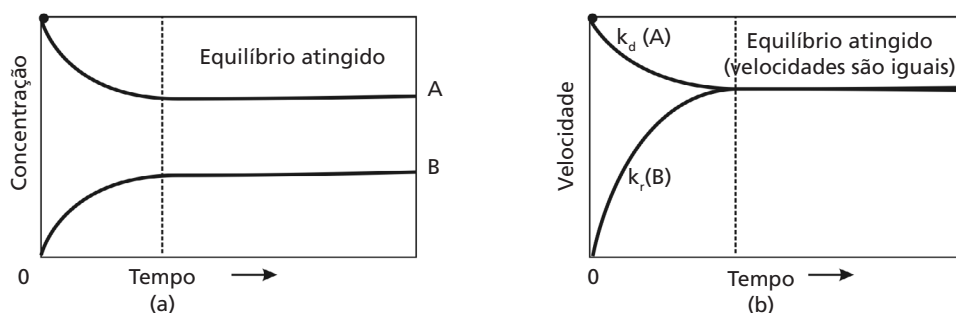
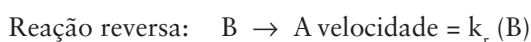
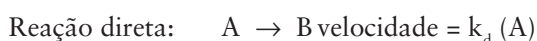


Figura 4.1: (a) Evolução das concentrações das espécies presentes no meio reacional e (b) variação das velocidades das reações direta e reversa com o tempo, desde o início da reação (inicialmente, apenas o reagente A está presente) até o sistema atingir o estado de equilíbrio (as concentrações não variam mais com o tempo, e as velocidades das reações se igualam).

onde k_d e k_r são as chamadas constantes de velocidade das reações direta e reversa. Funcionam como constantes de proporcionalidade entre a velocidade e as concentrações dos reagentes ou produtos (representadas pelos termos entre parênteses). A **Figura 4.1** ilustra como variam as concentrações das espécies e as velocidades das reações com o tempo.

Podemos observar que as velocidades das reações vão convergindo até se igualarem. A partir deste momento, as concentrações das espécies que reagem não se alteram mais com o tempo, caracterizando o estado de equilíbrio. Como as velocidades são iguais, temos:

$$k_d (A) = k_r (B) \quad \therefore \quad \frac{(B)}{(A)} = \frac{k_d}{k_r} = \text{constante}$$

Concluimos que a razão entre as concentrações das espécies no equilíbrio assume um valor constante que está relacionado à razão entre as constantes de velocidade das reações direta e reversa. Na próxima seção, discutiremos com mais detalhes a forma geral da expressão.

Assim como no caso do equilíbrio de fases, o equilíbrio químico também é uma situação dinâmica. O fato de as concentrações não mais variarem com o tempo não significa que a reação terminou. O que acontece é que, devido ao fato de as velocidades das reações direta e reversa serem iguais, a transformação de reagentes em produtos em um certo período de tempo é contrabalançada pela transformação destes em reagentes, dando a impressão de que nada mais está acontecendo.

A LEI DA AÇÃO DAS MASSAS E A CONSTANTE DE EQUILÍBRIO

Guldberg e Waage, em 1864, ao variarem, sistematicamente, as concentrações iniciais das substâncias constituintes de um meio reacional, observaram que as concentrações (ou pressões parciais, no caso de gases) alcançadas no estado de equilíbrio pelos reagentes e produtos atendiam a uma relação simples, independente das condições iniciais empregadas. Para a reação geral:



observa-se que, a temperatura constante, a seguinte relação é satisfeita no equilíbrio:

$$K_c = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

na qual os termos entre colchetes representam as concentrações molares no equilíbrio das espécies presentes no meio reacional. A grandeza K_c é uma constante, conhecida como constante de equilíbrio, e a relação que a define é chamada de Lei da Ação das Massas. Fisicamente, corresponde à razão entre as constantes de velocidade das reações direta e reversa, como mostrado na seção anterior.

O valor da constante de equilíbrio depende apenas da temperatura. Variando-se as concentrações iniciais de reagentes e produtos, vamos obter diferentes conjuntos de valores para as concentrações finais. Não há nenhuma restrição para os valores individuais de tais concentrações finais, desde que, quando substituídos na expressão de K_c , seja obtido o valor que corresponde ao esperado na temperatura do sistema.

O simples conhecimento do valor da constante de equilíbrio já pode fornecer informações qualitativas sobre a composição do sistema no equilíbrio. Se o valor da constante for muito elevado, isto significa que o equilíbrio está deslocado na direção da formação de produtos, isto é, a concentração dos produtos no equilíbrio é bem mais elevada que a dos reagentes não consumidos. Isto é fácil de compreender se examinarmos a expressão da constante de equilíbrio. A concentração dos produtos está no numerador, e a dos reagentes está no denominador, logo concentrações elevadas de produtos e baixas de reagentes no equilíbrio dão origem a valores elevados de constante de equilíbrio. Tomemos como exemplo a reação de formação do ácido clorídrico, a 25°C:



O valor de K_c é extremamente elevado, o que significa que, no equilíbrio, praticamente não há mais H_2 e Cl_2 presentes, ou seja, os reagentes foram quase inteiramente convertidos em HCl.

Invertendo o raciocínio, concluímos que valores muito baixos de constante de equilíbrio representam um equilíbrio deslocado na direção da formação de reagentes, ou seja, pouquíssimo produto é formado até o momento em que o sistema atinge o equilíbrio. A maior parte dos reagentes permanece sem ser convertida. É o caso, por exemplo, da reação entre nitrogênio e oxigênio, a 25°C:



O valor de K_c é muito baixo, indicando que, no equilíbrio, a concentração de NO, que aparece no numerador da constante, é muito pequena, enquanto as concentrações de N_2 e O_2 , que estão no denominador, são muito mais elevadas, ou seja, os reagentes praticamente não foram convertidos em produto.

A presença de substâncias inertes, ou seja, que não reagem nem com os reagentes nem com os produtos, não altera o valor da constante de equilíbrio.

Quando uma reação é reversível, o sentido em que ela é escrita é arbitrário. A reação genérica que usamos como exemplo ($a\text{A} + b\text{B} \rightleftharpoons c\text{C} + d\text{D}$) poderia ter sido representada como:



A expressão correspondente da constante de equilíbrio seria como mostrado abaixo, ou seja, o inverso da expressão encontrada anteriormente:

$$K_c' = \frac{[\text{A}]^a[\text{B}]^b}{[\text{C}]^c[\text{D}]^d} = \frac{1}{K_c}$$

Ambas as formas são válidas para descrever o comportamento do sistema no equilíbrio.

Outra maneira de alterar a forma como escrevemos uma reação é multiplicar todos os coeficientes estequiométricos por um mesmo fator. Tomando como exemplo a multiplicação por dois:

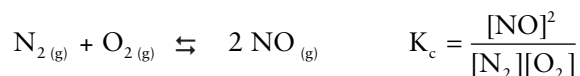


A expressão da constante de equilíbrio será:

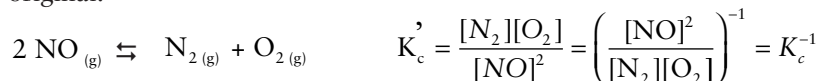
$$K_c' = \frac{[\text{A}]^{2a}[\text{B}]^{2b}}{[\text{C}]^{2c}[\text{D}]^{2d}} = \left(\frac{[\text{A}]^a[\text{B}]^b}{[\text{C}]^c[\text{D}]^d} \right)^2 = K_c^2$$

Ou seja, a nova expressão será a original elevada ao quadrado. Podemos concluir que o valor da constante de equilíbrio de uma reação multiplicada por um determinado fator será o valor original elevado a uma potência, que é o fator empregado. É possível, então, encarar a inversão da reação, discutida anteriormente, como uma multiplicação por um fator igual a -1.

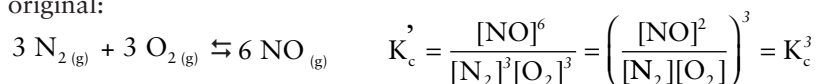
Retomando o exemplo da reação entre nitrogênio e oxigênio:



Se invertermos o sentido em que escrevemos a reação, a constante de equilíbrio da “nova” reação será o inverso da constante da reação original:

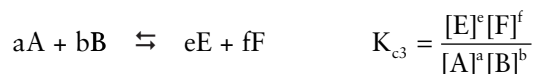
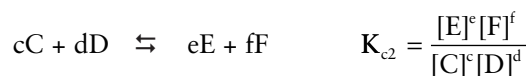
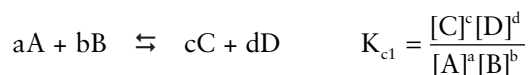


Se multiplicarmos a reação por um fator de três, a constante de equilíbrio da “nova” reação será o cubo da constante da reação original:



Muitas vezes combinamos duas ou mais reações para “montar” uma outra, como no caso da Lei de Hess para o cálculo de variações de entalpia (ΔH), discutida em Química II.

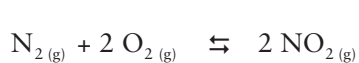
Como fica a constante de equilíbrio de uma reação que é o resultado da combinação de outras?



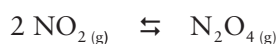
A terceira reação é obtida a partir da soma das duas primeiras, cancelando-se os termos idênticos em ambos os lados. É simples demonstrar que a constante de equilíbrio correspondente é o produto das constantes das duas reações que foram combinadas.

$$K_{c3} = \frac{[E]^e[F]^f}{[A]^a[B]^b} = \frac{[E]^e[F]^f}{[C]^c[D]^d} \times \frac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b} = K_{c2} \times K_{c1}$$

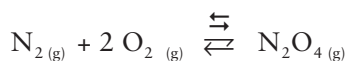
Como exemplo, temos a formação de N_2O_4 a partir do nitrogênio e do oxigênio, que pode ser considerada como a combinação de duas etapas, a reação entre N_2 e O_2 , formando NO_2 , seguida pela dimerização deste último:



$$K_{c1} = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{N}_2][\text{O}_2]^2}$$



$$K_{c2} = \frac{[\text{N}_2\text{O}_4]}{[\text{NO}_2]^2}$$



$$K_{c3} = \frac{[\text{N}_2\text{O}_4]}{[\text{N}_2][\text{O}_2]^2} = \frac{[\text{N}_2\text{O}_4]}{[\text{NO}_2]^2} \times \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{N}_2][\text{O}_2]^2} = K_{c2} \times K_{c1}$$

A terceira reação é obtida pela soma das duas primeiras, sendo sua constante de equilíbrio o produto das constantes das reações que foram combinadas.



Resumindo as observações feitas sobre as formas de manipular as expressões das constantes de equilíbrio:

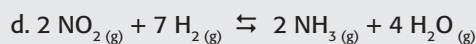
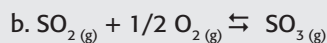
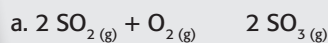
- Quando se inverte uma reação, o valor da constante de equilíbrio correspondente será o inverso do valor da constante da reação original.
- Quando os coeficientes estequiométricos de uma reação são multiplicados por um fator, o valor da constante de equilíbrio correspondente será o valor da constante da reação original elevado a um expoente, que é igual ao fator empregado.
- O valor da constante de equilíbrio de uma reação que é a combinação de duas ou mais reações é o produto das constantes de equilíbrio das etapas individuais.



ATIVIDADE

Atende ao Objetivo 1

1. Escreva a expressão de K_c para:



RESPOSTA COMENTADA

$$a. K_c = \frac{[SO_3]^2}{[SO_2]^2 [O_2]}$$

$$b. K_c = \frac{[SO_3]}{[SO_2][O_2]^{1/2}}$$

Nota-se que a reação (b) é a reação (a) com os coeficientes estequiométricos multiplicados por um fator 0,5. Conseqüentemente, a expressão de K_c da reação (b) é a raiz quadrada da expressão da reação (a).

$$c. K_c = \frac{[H_2O]^2 [SO_2]^2}{[H_2S]^2 [O_2]^3}$$

$$d. K_c = \frac{[NH_3]^2 [H_2O]^4}{[NO_2]^2 [H_2]^7}$$

CONSTANTE DE EQUILÍBRIO EM FUNÇÃO DAS PRESSÕES PARCIAIS

Quando todos os reagentes e produtos estiverem no estado gasoso ($aA_{(g)} + bB_{(g)} \rightleftharpoons cC_{(g)} + dD_{(g)}$), a constante de equilíbrio pode ser expressa pela seguinte equação:

$$K_p = \frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b}$$

onde P_i é a pressão parcial no equilíbrio do componente i do meio reacional. Todas as observações que foram feitas acima sobre K_c são também válidas para a expressão do K_p .

RELAÇÃO ENTRE K_c E K_p

Supondo que os gases se comportem de forma ideal, podemos estabelecer uma relação simples entre a pressão parcial do componente i (P_i) e sua concentração em moles por litro ($[i]$):

$$P_i V = n_i RT \quad \therefore \quad P_i = \frac{n_i}{V} RT \quad \therefore \quad P_i = [i] RT, \quad \text{onde} \quad [i] = \frac{n_i}{V \text{ (em litros)}}$$

Substituindo esta relação na expressão de K_p :

$$K_p = \frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b} = \frac{([C]RT)^c ([D]RT)^d}{([A]RT)^a ([B]RT)^b} = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} (RT)^{(c+d)-(a+b)} = K_c (RT)^{\Delta n_g}$$

onde Δn_g é a variação do número de moles em fase gasosa na reação química, ou seja:

$\Delta n_g = (\text{número de moles de produtos gasosos}) - (\text{número de moles de reagentes gasosos})$.



ATIVIDADE

Atende ao Objetivo 1

2. Consideremos a reação de síntese da amônia:

a. $N_{2(g)} + 3 H_{2(g)} \rightleftharpoons 2 NH_{3(g)}$. A 300°C , o K_c para este sistema é 9,5. Calcule o K_p à mesma temperatura.

b. A 520°C , o K_c para o sistema $2 HI_{(g)} \rightleftharpoons H_{2(g)} + I_{2(g)}$ é 0,016. Calcule o K_p à mesma temperatura.

RESPOSTAS COMENTADAS

a. Neste caso, $\Delta n_g = 2 - (1 + 3) = -2$. Assim: $K_p = K_c (RT)^{-2}$.
 $K_p = 9,5 \times (0,0821 \times 573)^{-2} = 4,3 \times 10^{-3}$

b. Neste caso, teremos $K_p = K_c$, pois não há variação do número de moles em fase gasosa entre reagentes e produtos ($\Delta n_g = 2 - 2 = 0$).

EQUILÍBRIO HETEROGÊNEO

Nos casos vistos até agora, todas as substâncias encontravam-se na mesma fase. Tais equilíbrios são conhecidos como homogêneos. Em muitas situações, as substâncias presentes no estado de equilíbrio estão em duas ou mais fases, o que caracteriza um equilíbrio heterogêneo. Consideremos, por exemplo, a reação de decomposição do carbonato de cálcio:



Aplicando a Lei da Ação das Massas como discutido anteriormente, teríamos a seguinte expressão para a constante de equilíbrio:

$$K_c' = \frac{[\text{CaO}(s)] [\text{CO}_2(g)]}{[\text{CaCO}_3(s)]}$$

A quantidade de matéria de uma substância sólida pura por unidade de volume não varia. A quantidade da substância se altera quando ela é consumida ou produzida no curso da reação química, mas o volume ocupado varia proporcionalmente, mantendo a razão massa (ou número de moles)/volume constante. O mesmo ocorre se a substância pura estiver no estado líquido. Quando um solvente estiver envolvido no equilíbrio, sua concentração também deverá ser excluída da expressão da constante de equilíbrio, desde que as concentrações dos reagentes e produtos dissolvidos sejam suficientemente baixas para que o solvente possa ser tratado como se fosse uma substância pura.

Quando a substância considerada está na fase gasosa, a situação é diferente. A quantidade de substância presente varia ao longo da reação, mas o volume ocupado será praticamente o mesmo, pois, como já discutimos anteriormente, o gás tende a ocupar inteiramente o volume do recipiente que o contém, o que faz variar a razão massa (ou número de moles)/volume.

Assim, no exemplo de equilíbrio heterogêneo analisado – a decomposição do carbonato de cálcio – as concentrações dos sólidos presentes podem ser consideradas constantes, podendo ser incorporadas à constante de equilíbrio.

$$K_c' \times \frac{[\text{CaCO}_3(s)]}{[\text{CaO}(s)]} = K_c = [\text{CO}_2(g)]$$

Se quisermos trabalhar com K_p , em vez de K_c , será preciso levar em conta apenas as substâncias presentes na fase gasosa. Na decomposição do carbonato de cálcio:

$$K_p = P_{\text{CO}_2}$$

Fisicamente, significa que, a uma dada temperatura, o sistema atinge o equilíbrio quando a pressão parcial do CO_2 alcança determinado valor, que é independente das quantidades relativas de CaCO_3 e CaO presentes.

Quando reagentes e/ou produtos estão presentes na forma de espécies dissolvidas, suas concentrações variam ao longo da reação e devem ser consideradas na expressão da constante de equilíbrio. Vamos exemplificar com o equilíbrio de dissolução do cloreto de prata (onde o índice *aq* significa *aquoso*, isto é, espécie em solução aquosa):



$$K'_c = \frac{[\text{Ag}^+_{(aq)}][\text{Cl}^-_{(aq)}]}{[\text{AgCl}_{(s)}]} \quad \therefore \quad K'_c \times [\text{AgCl}_{(s)}] = K_c = [\text{Ag}^+_{(aq)}][\text{Cl}^-_{(aq)}]$$

Quando espécies em solução e gases estão presentes ao mesmo tempo no sistema, temos a alternativa de escrever a expressão da constante de equilíbrio utilizando concentrações molares e pressões parciais. Por exemplo:



$$K = \frac{[\text{Fe}^{2+}] P_{\text{H}_2}}{[\text{H}^+]^2}$$

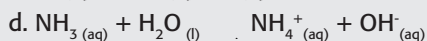
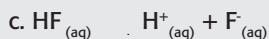


Resumindo como são representadas as quantidades relativas das espécies presentes no meio reacional na expressão da constante de equilíbrio:

- No caso dos gases, empregamos suas pressões parciais ou suas concentrações molares.
- No caso de espécies dissolvidas, empregamos suas concentrações molares.
- Sólidos e líquidos puros não são incluídos nas expressões das constantes de equilíbrio. É também o caso dos solventes, quando as soluções são diluídas.

**ATIVIDADE****Atende ao Objetivo 1**

3. Escreva expressões de constante de equilíbrio para:

**RESPOSTA COMENTADA**

$$a. K_p = \frac{P_{\text{Fe}(\text{CO})_5}}{P_{\text{CO}}^5} \quad e \quad K_c = \frac{[\text{Fe}(\text{CO})_5]}{[\text{CO}]^5}$$

$$b. K = \frac{P_{\text{CO}_2}}{[\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2]}$$

$$c. K_c = \frac{[\text{H}^+][\text{F}^-]}{[\text{HF}]}$$

$$d. K_c = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]}$$

CÁLCULOS QUE ENVOLVEM A CONSTANTE DE EQUILÍBRIO

Vários tipos de cálculos úteis são possíveis empregando-se a expressão da constante de equilíbrio e seu valor a uma dada temperatura.

O mais simples e direto de todos é verificar se o sistema está em equilíbrio. Para isso, basta substituir os valores das concentrações (ou pressões parciais) das substâncias presentes no meio reacional na expressão da constante de equilíbrio e comparar o valor obtido (vamos chamá-lo de Q) com o valor conhecido da constante de equilíbrio. Se ambos forem iguais, isto é, $Q = K$, evidentemente o sistema já atingiu o estado de equilíbrio.

Se forem diferentes, outro tipo de informação ainda pode ser obtido: em que sentido a reação deverá prosseguir para que o equilíbrio possa ser alcançado. Se o valor de Q for inferior ao da constante de equilíbrio ($Q < K$), a reação deverá prosseguir no sentido direto até que o sistema alcance o equilíbrio. Desta forma, as concentrações dos produtos (que se encontram no numerador de Q) aumentam, e as concentrações

dos reagentes (que estão no denominador de Q) diminuam, fazendo o valor de Q aumentar até atingir o de K .

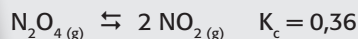
Se o valor de Q for superior ao da constante de equilíbrio ($Q > K$), a situação é oposta. A reação prosseguirá no sentido reverso, para que o sistema possa atingir o equilíbrio. Assim, as concentrações dos produtos diminuam, e as dos reagentes aumentam, fazendo o valor de Q diminuir até atingir o de K .



ATIVIDADE

Atende aos Objetivos 1 e 2

4. Considere o seguinte sistema, a 373 K:



Em que sentido o sistema será deslocado para alcançar o equilíbrio, caso as condições iniciais sejam:

a. $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de N_2O_4

b. $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de NO e $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de N_2O_4

RESPOSTAS COMENTADAS

Em cada caso, vamos substituir os valores das concentrações iniciais na expressão de Q e comparar o valor obtido com o de K_c .

$$a. Q = \frac{(\text{NO}_2)^2}{(\text{N}_2\text{O}_4)} = \frac{0}{0,1} = 0 < K_c. \text{ Como o valor de } Q \text{ é menor que o}$$

de K_c , a reação deve prosseguir na direção da formação de produto para poder atingir o equilíbrio.

$$b. Q = \frac{(\text{NO}_2)^2}{(\text{N}_2\text{O}_4)} = \frac{(0,1)^2}{0,1} = 0,1 < K_c. \text{ A conclusão é a mesma do}$$

item anterior.

Há outros tipos de cálculos simples que também requerem apenas substituir valores conhecidos na expressão da constante de equilíbrio. Por exemplo, sabendo o valor das concentrações das espécies no estado de equilíbrio, podemos calcular o valor da constante de equilíbrio. Quando já conhecemos o valor da constante, podemos calcular a concentração de uma substância no equilíbrio se soubermos as concentrações das demais substâncias presentes quando o sistema está nesta condição.

**ATIVIDADE****Atende aos Objetivos 1 e 3**

5. Na reação $N_{2(g)} + O_{2(g)} \rightleftharpoons 2 NO_{(g)}$, K_c é $1,0 \times 10^{-30}$ a 298 K. Supondo que, em uma mistura a 298 K, as concentrações no equilíbrio de N_2 e O_2 sejam 0,050 e 0,010 mol.L⁻¹, respectivamente, calcule a concentração do NO no equilíbrio.

RESPOSTA COMENTADA

Para fazer este cálculo, substituímos as concentrações conhecidas na expressão de K_c :

$$K_c = \frac{[NO]^2}{[N_2][O_2]} = \frac{[NO]^2}{(0,050)(0,010)} = 1,0 \times 10^{-30} \quad \therefore [NO] = 2,2 \times 10^{-17} \text{ mol.L}^{-1}$$

A concentração de NO no equilíbrio é muito pequena, o que já podíamos prever a partir do valor extremamente reduzido da constante de equilíbrio, que indica um equilíbrio deslocado na direção da formação dos reagentes.

Um dos tipos mais importantes e úteis de cálculo é determinar a composição do meio reacional no equilíbrio a partir de um certo conjunto de condições iniciais, principalmente temperatura (que determina o valor da constante de equilíbrio) e concentrações (ou pressões parciais) iniciais de reagentes e produtos. Este cálculo sempre é feito quando se iniciam os estudos para o desenvolvimento de qualquer processo visando à produção de uma determinada substância. Comparando-se a composição do

sistema no equilíbrio com a sua composição inicial, é possível calcular a conversão alcançada, ou seja, qual é a fração dos reagentes que se transformou em produtos. Este grau de conversão é o máximo que pode ser alcançado a partir das condições de trabalho escolhidas, pois é determinado pela termodinâmica do sistema. Se for suficientemente elevado, significa que o processo estudado pode vir a ser economicamente viável. Caso seja muito pequeno para isso, novas condições iniciais devem ser escolhidas para aumentar a conversão no equilíbrio.

Para realizar este tipo de cálculo, o procedimento geralmente adotado é expressar as concentrações no equilíbrio de todas as espécies presentes em função de uma única incógnita, escolhida conforme as condições do problema. Substituindo esses valores na expressão da constante de equilíbrio, obtém-se uma equação algébrica que deve ser resolvida. Uma vez determinado o valor da incógnita, é possível calcular as concentrações das espécies no equilíbrio. As atividades a seguir exemplificam este tipo de procedimento.



ATIVIDADE

Atende aos Objetivos 1 e 3

6. Para o sistema $\text{CO}_2(g) + \text{H}_2(g) \rightleftharpoons \text{CO}(g) + \text{H}_2\text{O}(g)$, K_c é 0,64 a 900 K. Suponha que no início haja apenas CO_2 e H_2 , ambos a uma concentração de $0,200 \text{ mol.L}^{-1}$. Quais serão as concentrações de reagentes e produtos no equilíbrio?

RESPOSTA COMENTADA

Inicialmente, devemos expressar todas as concentrações no equilíbrio em função de uma única incógnita, x , que neste caso pode ser o número de moles por litro de CO_2 que será consumido para que o sistema atinja o equilíbrio. O consumo de H_2 e a produção de CO e H_2O correspondentes são calculados levando em conta a estequiometria da reação. O consumo de $x \text{ mol.L}^{-1}$ de CO_2 corresponde ao consumo de $x \text{ mol.L}^{-1}$ de H_2 e à produção de $x \text{ mol.L}^{-1}$ tanto de CO quanto de H_2O , pois as proporções estequiométricas $\text{CO}_2:\text{H}_2:\text{CO}:\text{H}_2\text{O}$ são $1:1:1:1$. Assim, podemos expressar todas as concentrações no equilíbrio como mostrado na tabela a seguir:

Espécies que reagem	Concentrações iniciais (mol.L ⁻¹)	Varição da concentração (mol.L ⁻¹)	Concentração no equilíbrio (mol.L ⁻¹)
CO ₂	0,200	-x	0,200 - x
H ₂	0,200	-x	0,200 - x
CO	0	+x	x
H ₂ O	0	+x	x

Substituindo as concentrações em função de x na expressão da constante de equilíbrio:

$$K_c = \frac{[CO][H_2O]}{[CO_2][H_2]} = \frac{x^2}{(0,200 - x)^2} = 0,64 \quad \therefore \left(\frac{x^2}{(0,200 - x)^2} \right)^{1/2} = (0,64)^{1/2}$$

$$\frac{x}{0,200 - x} = 0,80 \quad x = 0,089 \text{ mol.L}^{-1}$$

Conhecendo o valor de x, podemos calcular as concentrações no equilíbrio:

$$[CO_2] = 0,200 - 0,089 = 0,111 \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[H_2] = 0,200 - 0,089 = 0,111 \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[CO] = 0,089 \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[H_2O] = 0,089 \text{ mol.L}^{-1}$$

Podemos verificar se nossos cálculos foram corretos ao substituírmos os valores obtidos na expressão da constante de equilíbrio:

$$K_c = \frac{[CO][H_2O]}{[CO_2][H_2]} = \frac{0,089 \times 0,089}{0,111 \times 0,111} = 0,64$$

7. Para o sistema $N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2 NO_2(g)$, K_c é 0,36 a 373 K. Suponha que no início haja N_2O_4 puro a uma concentração de 0,100 mol.L⁻¹. Qual será a composição do meio reacional no equilíbrio?

RESPOSTA COMENTADA

Empregaremos o mesmo raciocínio da atividade anterior, agora considerando como incógnita (x) o número de moles por litro de N_2O_4 que foram consumidos para atingir o equilíbrio. Como para cada mol de N_2O_4 consumido são formados dois moles de NO_2 , temos:

Espécies que reagem	Concentrações iniciais (mol.L ⁻¹)	Varição da concentração (mol.L ⁻¹)	Concentração no equilíbrio (mol.L ⁻¹)
N_2O_4	0,100	-x	0,100 - x
NO_2	0	+2x	2x

Substituindo os valores da tabela na expressão da constante de equilíbrio:

$$K_c = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]} = \frac{(2x)^2}{0,100 - x} = 0,36 \quad \therefore \quad \frac{4x^2}{0,100 - x} = 0,36 \quad \therefore \quad 4x^2 + 0,36x + 0,036 = 0$$

Resolvendo a equação de segundo grau: $x = 0,060$ ou $x = -0,15$.
Como a raiz negativa não tem significado físico, pois resultaria em concentrações negativas, $x = 0,060 \text{ mol.L}^{-1}$.

$$[\text{N}_2\text{O}_4] = 0,100 - 0,036 = 0,040 \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[\text{NO}_2] = 2 \times 0,036 = 0,120 \text{ mol.L}^{-1}$$

Verificando se os cálculos estão corretos:

$$K_c = \frac{(0,120)^2}{0,040} = 0,36$$



Vamos relembrar a resolução de equações do segundo grau. Seja a forma geral:

$$ax^2 + bx + c = 0$$

As raízes da equação serão dadas por:

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

RESPOSTA DO EQUILÍBRIO A PERTURBAÇÕES – PRINCÍPIO DE LE CHÂTELIER

É útil poder avaliar, ainda que de forma apenas qualitativa, como alterações das condições do meio reacional afetam um sistema que já atingiu a condição de equilíbrio. Observações experimentais levaram o químico francês Henri-Louis Le Châtelier (1850-1936) a ser o primeiro a propor um princípio, conhecido como Princípio de Le Châtelier, que nos permite prever tais efeitos:

Quando um sistema em equilíbrio sofre uma perturbação, reage de forma a contrabalançar parcialmente o efeito dessa perturbação.

Vamos discutir, segundo o princípio, o que acontece com sistemas em equilíbrio quando são alteradas condições como concentração de reagentes e produtos, pressão, temperatura e uso de catalisador.

EFEITO DA CONCENTRAÇÃO

Um sistema no equilíbrio reage ao aumento da concentração de um reagente tentando consumir o excesso adicionado, ou seja, deslocando o equilíbrio na direção da formação de produtos. Como pode ser observado na **Figura 4.2**, a compensação da perturbação é sempre parcial; o sistema nunca volta exatamente à mesma situação inicial. Uma nova situação de equilíbrio é alcançada, em que a concentração de produto(s) é mais elevada que na anterior.

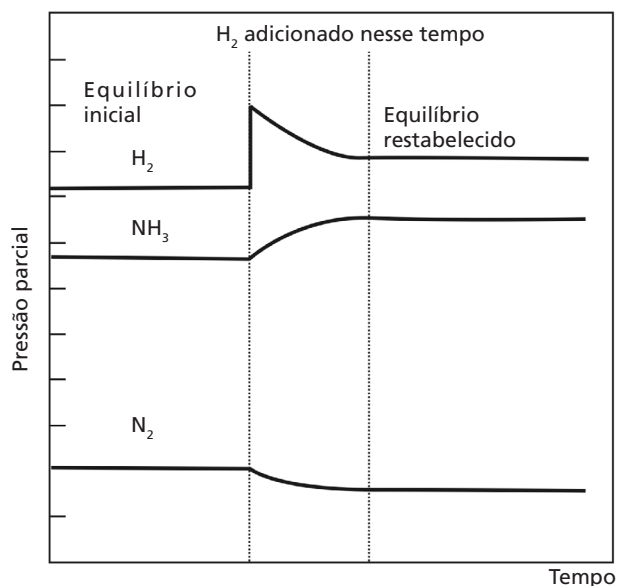


Figura 4.2: Resposta do sistema à perturbação do equilíbrio da reação $\text{N}_2(\text{g}) + 3 \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NH}_3(\text{g})$ por adição de um excesso de reagente (H_2).

Este procedimento é usado com frequência para aumentar a quantidade de produto formado, especialmente em reações em escala industrial. Geralmente utiliza-se um excesso do reagente de menor custo. No caso de reações de combustão, por exemplo, a escolha óbvia recai sobre o oxigênio, proveniente do ar atmosférico, pois a outra opção seria o combustível. O uso de ar em excesso promove uma queima mais completa, diminuindo os teores de combustível não queimado e de monóxido de carbono nos gases de exaustão.

Outra forma de aumentar a quantidade de produto formado é retirá-lo continuamente do meio reacional, quando possível. Dessa forma, o sistema nunca alcança o equilíbrio e fica continuamente gerando produtos.

EFEITO DA PRESSÃO

O valor da constante de equilíbrio não depende da pressão em que o equilíbrio é estabelecido, se a temperatura permanecer constante. Porém, isso não quer dizer que a composição do sistema no equilíbrio seja necessariamente independente da pressão. Para analisar o que acontece, devemos concentrar nossa atenção apenas nos componentes que estiverem na fase gasosa, pois o efeito da pressão sobre líquidos e sólidos é muito limitado. Além disso, há mais de uma maneira de alterar a pressão total de um sistema.

Uma das formas possíveis é variar o volume do sistema a temperatura constante. A diminuição do volume do meio reacional, que equivale a um aumento da pressão total, desloca o equilíbrio na direção em que houver menor número de moles em fase gasosa. A diminuição do número de moles na fase gasosa, mantendo-se volume e temperatura constantes, faz baixar a pressão, contrabalançando, ainda que parcialmente, a perturbação introduzida. Inversamente, um aumento do volume do sistema diminui a pressão total, fazendo o equilíbrio se deslocar no sentido em que há aumento do número de moles em fase gasosa. O aumento de pressão assim provocado compensa, em parte, a perturbação.

Quando não há variação do número de moles em fase gasosa na reação química ($\Delta n_g = 0$), a alteração da pressão total não afeta o equilíbrio.

Analisando a reação de síntese da amônia ($\text{N}_{2(g)} + 3 \text{H}_{2(g)} \rightleftharpoons 2 \text{NH}_{3(g)}$), vemos que, neste caso, há diminuição do número de moles em fase gasosa ($\Delta n_g = 2 - (1 + 3) = -2$). Assim, um aumento da pressão total do sistema desloca o equilíbrio na direção da formação de produto, compensando, ainda que parcialmente, a perturbação introduzida. Por este motivo, a produção de amônia em escala industrial é feita em pressões elevadas, da ordem de 150 a 350 atm.

Uma outra maneira de elevar a pressão total do sistema é através da adição de um gás inerte, ou seja, que não participa da reação química. Neste caso, se os gases presentes se comportarem como gases ideais, não há efeito sobre o equilíbrio, mesmo se houver variação do número de moles em fase gasosa na reação química ($\Delta n_g \neq 0$), pois as pressões parciais dos componentes do sistema permanecem inalteradas. A pressão parcial de um gás numa mistura é a pressão que seria exercida por aquele componente caso ocupasse sozinho o volume total da mistura, à mesma

temperatura da mistura. A introdução do gás inerte não altera esse parâmetro, pois o número de moles dos outros componentes, o volume total e a temperatura não mudam.

EFEITO DA TEMPERATURA

A resposta de um sistema reacional a variações de temperatura irá depender do fato de a reação ser exotérmica ($\Delta H < 0$) ou endotérmica ($\Delta H > 0$). Se a reação direta for exotérmica, ou seja, liberar energia na forma de calor, o Princípio de Le Châtelier prevê que um aumento da temperatura irá favorecer a reação reversa, deslocando, portanto, o equilíbrio na direção da formação dos reagentes. Isto ocorre porque a reação reversa é endotérmica, ou seja, consome energia na forma de calor, o que permite ao sistema compensar parcialmente a elevação de temperatura.

Se a reação direta for endotérmica, o efeito é o inverso. Um aumento da temperatura favorece a reação direta, deslocando o equilíbrio na direção da formação de produtos, pois o consumo de energia na forma de calor é a forma de o sistema se opor à perturbação.

Variações da temperatura alteram o valor da constante de equilíbrio, segundo uma relação conhecida como Lei de van't Hoff:

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2} \quad \text{ou} \quad \frac{d \ln K}{d(1/T)} = -\frac{\Delta H^\circ}{R}$$

em que ΔH° é a variação de entalpia padrão da reação na temperatura T (em K), e R é a constante dos gases ideais.

Esta equação mostra que, no caso de uma reação exotérmica, $d \ln K / dT < 0$ (pois $\Delta H^\circ < 0$), ou seja, um aumento da temperatura ($dT > 0$) faz com que $\ln K$ diminua ($d \ln K < 0$) e, conseqüentemente, K diminua também. Uma diminuição do valor da constante de equilíbrio significa que o equilíbrio se desloca no sentido da formação de reagentes, como discutido anteriormente.

A forma integrada da Lei de van't Hoff permite calcular o valor da constante de equilíbrio a uma temperatura T_2 a partir de um valor conhecido de K a uma temperatura T_1 . Se levarmos em conta que ΔH° é constante na faixa de temperatura considerada, teremos:

$$\ln K_2 - \ln K_1 = -\frac{\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

Na síntese da amônia ($\text{N}_{2(g)} + 3 \text{H}_{2(g)} \rightleftharpoons 2 \text{NH}_{3(g)}$), ΔH° é de -92,4 kJ ($2 \text{ mol} \times -46,2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), ou seja, a reação é exotérmica. Logo, a reação direta, de formação de produto, é favorecida por uma diminuição da temperatura do sistema.

EFEITO DE UM CATALISADOR

Um catalisador é uma substância que aumenta a velocidade com que um sistema reacional alcança o estado de equilíbrio. Outra característica fundamental do catalisador é que ele não é consumido no processo.

O catalisador geralmente age diminuindo a energia de ativação, através da criação de um mecanismo de reação alternativo. As velocidades das reações direta e reversa são afetadas na mesma proporção, permanecendo inalterado o valor da constante de equilíbrio. A composição do meio reacional no equilíbrio será a mesma que na ausência de catalisador, pois este não altera as propriedades termodinâmicas do sistema (o que será discutido com mais detalhes em aula posterior, quando abordaremos a segunda lei da termodinâmica e o conceito de variação da energia livre como critério de espontaneidade de processos).

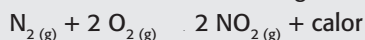
Na síntese da amônia, o fato de não poder aumentar muito a temperatura, como discutido no item anterior, limita a velocidade da reação, o que é compensado pelo uso de um catalisador adequado. Industrialmente, utiliza-se um catalisador à base de ferro, com diversos aditivos (Al_2O_3 , K_2O , CaO , SiO_2 e MgO).



ATIVIDADE

Atende aos Objetivos 1 e 4

8. Qual será o efeito das seguintes perturbações sobre o equilíbrio abaixo?



a. Aumento da concentração de N_2 .

b. Diminuição da temperatura.

c. Aumento do volume do sistema.

d. Adição de um catalisador.

e. Aumento da pressão pela adição de um gás inerte.

RESPOSTAS COMENTADAS

Para avaliar o efeito das perturbações, devemos aplicar o Princípio de Le Châtelier, segundo o qual o sistema reage tentando compensar, ainda que parcialmente, a perturbação introduzida:

a. A adição de um excesso de reagente vai deslocar o equilíbrio na direção da formação de produtos, pois esta é a maneira de consumir parte desse excesso.

b. A reação direta é exotérmica, sendo, portanto, favorecida pela diminuição da temperatura (a liberação de energia na forma de calor compensa parcialmente o abaixamento da temperatura). O equilíbrio será deslocado na direção da formação de produtos.

c. O aumento do volume do sistema provoca diminuição da pressão total e das pressões parciais dos componentes da mistura. O sentido favorecido é aquele em que há aumento do número de moles na fase gasosa (neste caso, a reação reversa: 3 moles de gases nos reagentes contra 2 nos produtos), o que eleva a pressão, compensando parcialmente a queda causada pelo aumento do volume.

d. A adição de um catalisador não altera a composição do sistema no equilíbrio, apenas faz com que esta condição seja alcançada mais rapidamente.

e. A adição de um gás inerte faz aumentar a pressão total sem alterar as pressões parciais das espécies presentes, não tendo, assim, efeito sobre o equilíbrio.

ATIVIDADE FINAL

Seja a reação: $C(s) + H_2O(g) \rightleftharpoons CO(g) + H_2(g)$. A $900^\circ C$, a constante de equilíbrio K_p é 49,4.

a. Quais serão as pressões parciais no equilíbrio se inicialmente temos carbono sólido e 0,200 moles de H_2O em um recipiente de 2,00 L?

b. Qual seria a quantidade mínima de carbono necessária para alcançar esta condição de equilíbrio?

c. A $800^\circ C$, o valor da constante de equilíbrio é 14,1. A reação é exotérmica ou endotérmica?

RESPOSTAS COMENTADAS

a. Começamos calculando a pressão inicial do vapor d'água. Supondo que os gases deste sistema se comportem idealmente:

$$P_{H_2O} = \frac{n_{H_2O}RT}{V} = \frac{0,200 \text{ mol} \times 0,0821 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} \times 1.173 \text{ K}}{2,00 \text{ L}} = 9,63 \text{ atm}$$

Sendo o comportamento ideal, a variação da pressão e do número de moles por litro é proporcional. Tomando-se como incógnita (x) o decréscimo da pressão parcial do vapor d'água necessário para o sistema atingir o equilíbrio e considerando a estequiometria da reação, temos:

Espécies que reagem	Pressões iniciais (atm)	Varição da pressão (atm)	Pressão no equilíbrio (atm)
C	-	-	-
H_2O	9,63	-x	9,63-x
CO	0	+x	x
H_2	0	+x	x

Lembre-se de que o C, sendo um sólido puro, não participa da expressão da constante de equilíbrio. Substituindo os valores na expressão de K_p :

$$K_p = \frac{P_{\text{CO}}P_{\text{H}_2}}{P_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{x^2}{9,63 - x} = 49,4 \quad \therefore \quad x^2 + 49,4x - 475,7 = 0$$

Resolvendo a equação de segundo grau: $x = 8,25 \text{ atm}$.

Assim, no equilíbrio:

$$P_{\text{H}_2\text{O}} = 9,63 - 8,25 = 1,38 \text{ atm} \quad \text{e} \quad P_{\text{CO}} = P_{\text{H}_2} = 8,25 \text{ atm}.$$

b. Cada mol de água necessita de um mol de carbono, logo o número mínimo de moles de carbono necessário é igual ao número de moles de água consumidos, que correspondem a uma variação de pressão de 8,25 atm.:

$$n = \frac{PV}{RT} = \frac{8,25 \text{ atm} \times 2,00 \text{ L}}{0,0821 \text{ atm.L.mol}^{-1}.\text{K}^{-1} \times 1.173 \text{ K}} = 0,171 \text{ mol}$$

$$\text{Massa de C} = 12,0 \text{ g.mol}^{-1} \times 0,171 \text{ mol} = 2,05 \text{ g}.$$

c. O valor da constante de equilíbrio diminuiu com a redução da temperatura. Segundo a Lei de van't Hoff, se as variações de K e de T têm o mesmo sinal (no caso, ambas são negativas), então ΔH é positivo, logo a reação é endotérmica.

RESUMO

Todas as reações reversíveis progredem até as velocidades das reações direta e reversa se igualarem, fazendo com que as concentrações de reagentes e produtos não variem mais com o tempo, o que caracteriza o estado de equilíbrio.

As concentrações neste estado se correlacionam segundo uma expressão simples conhecida como constante de equilíbrio, que corresponde à razão entre as constantes de velocidade das reações direta e reversa.

A expressão da constante de equilíbrio é dada pela razão entre o produto das concentrações dos produtos no equilíbrio (cada uma elevada ao seu coeficiente estequiométrico) e o produto das concentrações dos reagentes no equilíbrio (cada uma elevada ao seu coeficiente estequiométrico).

O valor desta constante é função apenas da temperatura, sendo independente de variáveis como pressão, volume e concentrações iniciais de reagentes e produtos. Para construir a expressão da constante de equilíbrio, consideramos apenas as concentrações ou pressões parciais das espécies em fase gasosa e as concentrações das espécies dissolvidas. Sólidos e líquidos puros e solventes de soluções diluídas não são considerados nas expressões das constantes de equilíbrio.

A constante de equilíbrio pode ser utilizada em diversos tipos de cálculo, como, por exemplo, determinar a composição do meio reacional no equilíbrio, a partir das concentrações iniciais de reagentes e produtos.

Sistemas no equilíbrio, quando são submetidos a algum tipo de perturbação, reagem de forma a compensar parcialmente o efeito dessa perturbação (princípio de Le Châtelier).

INFORMAÇÕES SOBRE A PRÓXIMA AULA

Na próxima aula, serão introduzidos os conceitos de acidez e basicidade segundo os critérios de Arrhenius, Brønsted-Lowry e Lewis. Serão também discutidos os conceitos de força ácida e o equilíbrio de auto-ionização da água.

Equilíbrio ácido-base

Meta da aula

Apresentar as teorias sobre ácidos e bases.

objetivos

Esperamos que, após o estudo do conteúdo desta aula, você seja capaz de:

1. definir ácidos e bases conjugadas;
2. determinar a posição do equilíbrio em reações do tipo ácido-base;
3. calcular concentrações de íons em reações do tipo ácido-base;
4. determinar a acidez ou basicidade em soluções;
5. classificar substâncias como ácido ou base de Lewis.

Pré-requisito

Para acompanhar esta aula, você precisará rever a Aula 4 (Equilíbrio Químico).

INTRODUÇÃO

Na aula anterior, aprendemos a elaborar expressões de constantes de equilíbrio e seus usos na determinação da concentração de reagentes e produtos. Agora vamos estudar sobre o equilíbrio de substâncias que apresentam comportamento ácido e básico.

Na Aula 1 – Introdução à Química Ambiental –, tivemos o primeiro contato com os termos ácido, escala de pH, neutralização de ácidos em um dos principais impactos ambientais, chuva ácida e processo de formação de ácidos (H_2SO_4 e HNO_3). Bem, agora vamos estudar a fundo o significado e o comportamento de substâncias que apresentam estas características.

As substâncias que apresentam caráter ácido ou básico são de grande importância em vários processos químicos ao nosso redor, tais como, processos biológicos, reações em laboratório etc. Na Aula 1, nos deparamos com alguns ácidos no processo de formação da chuva ácida, mas ficou a pergunta: O que faz algumas substâncias se comportarem como ácido ou como base? Então, nesta aula, veremos de que forma podemos classificar substâncias como ácidos ou bases, suas principais propriedades, seu conceito de pH e sua força relativa destas substâncias.

ÁCIDOS E BASES

Os ácidos e bases têm sido estudados por vários anos, principalmente pela grande frequência com que essas substâncias estão presentes em nosso ambiente.

Os próprios termos *ácido* e *base* são bastante antigos. O termo ácido vem da palavra latina *acidus*, que significa azedo. Inicialmente, o termo era aplicado ao vinagre, mas outras substâncias com propriedades semelhantes passaram a ter esta denominação. O termo base, também designado *álcali*, vem da palavra árabe *alkali*, que significa cinzas, pois quando as cinzas são dissolvidas em água esta se torna básica.

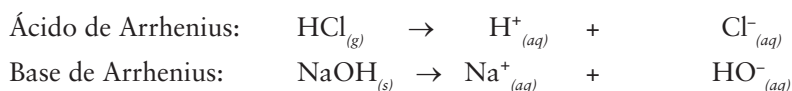
Historicamente, os químicos têm relacionado as propriedades de ácidos e bases às suas composições e estruturas moleculares.

ÁCIDOS E BASES DE ARRHENIUS

Um dos primeiros conceitos sobre ácidos e bases que levavam em conta a forma estrutural das moléculas foi desenvolvido no ano de 1880 pelo químico sueco **SVANTE ARRHENIUS**. Ele ligou o comportamento de um ácido com as substâncias que produzem íons H^+ , e o comportamento de base com a presença de substâncias que produzem íons OH^- , em soluções aquosas.

Tempos depois, o conceito de Arrhenius veio a ser expresso da seguinte maneira: ácidos são substâncias que, quando dissolvidas em água, aumentam a concentração de íons H^+ ; e bases são substâncias que, quando dissolvidas em água, aumentam a concentração de íons HO^- .

Exemplos típicos de ácido e base de Arrhenius em solução aquosa são o gás cloreto de hidrogênio (HCl), que produz íons H^+ e Cl^- (comportando-se como ácido), e o hidróxido de sódio ($NaOH$), produzindo os íons Na^+ e HO^- (comportando-se como base), como são mostrados nas equações a seguir:

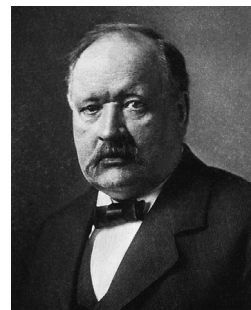


O conceito de Arrhenius tem sérias limitações, dentre as quais: a) só pode ser empregado a soluções aquosas; b) o íon H^+ , de fato, sequer existe em solução aquosa; c) não pode ser aplicado a outros solventes; d) segundo este conceito, somente são bases substâncias que possuem OH^- em sua composição química.

Isto é verdade para o $NaOH$, como vimos no exemplo anterior, mas outras substâncias, como a amônia (NH_3), não contêm íons hidroxila, porém em solução aquosa ela pode produzir íons hidroxilas reagindo com a água, como mostra a equação a seguir:



Tal conceito não tem sido mais considerado, nem mesmo em soluções aquosas, além disso, esse conceito promoveu a idéia errônea de que dissociação iônica era indispensável para a manifestação da acidez e, portanto, reações do tipo ácido-base não poderiam ocorrer na maioria dos solventes não-aquosos e na ausência de solvente.



**SVANTE AUGUST
ARRHENIUS
(1859-1927)**

Químico sueco. Estudou na Universidade de Estocolmo. Em 1904, passou a dirigir o Instituto Nobel de Química e Física (1905-1927). Investigou as propriedades condutoras das dissoluções eletrolíticas, obteve o Prêmio Nobel de Química em 1903, “em reconhecimento ao avanço da Química através de sua teoria da dissociação eletrolítica”, e, em 1909, entrou como membro estrangeiro da Royal Society.

Fonte: <http://pt.wikipedia.org/wiki/imagem:Arrhenius2.jpg>

Brønsted (1879-1947) nasceu na Dinamarca e estudou Engenharia antes de optar pela Química, disciplina que ensinou, mais tarde, na Universidade de Copenhagen.

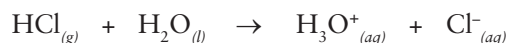
Lowry (1874-1936) nasceu na Inglaterra, tornou-se PhD, no Central Technical College, ocupou a cadeira de Química na Westminster Training College e, mais tarde, no Guy's Hospital em Londres. Em 1920, tornou-se professor de Química na Universidade de Cambridge.

ÁCIDOS E BASES DE BRØNSTED-LOWRY

Vimos, então, que o conceito de Arrhenius tem várias limitações, principalmente por se tratar de soluções aquosas. Em 1923, dois químicos, um inglês, Thomas M. Lowry, e um dinamarquês, Johannes Nicolaus Brønsted, independentemente, propuseram uma nova definição mais geral de ácidos e bases, baseando-se no fato de que as reações ácido-base envolvem uma transferência de íons H^+ de uma substância para outra.

Segundo Brønsted-Lowry, ácidos são substâncias capazes de doar um próton (H^+) para outra substância em uma reação química; e bases, substâncias capazes de aceitar um próton (H^+) de outra substância numa reação.

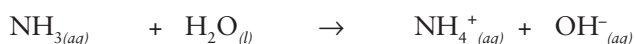
Quando olhamos a reação do HCl se dissolvendo em água, descobrimos que a molécula de HCl transfere um próton (íon H^+) para uma molécula de água formando os íons hidrônio (H_3O^+) e cloreto (Cl^-), como mostra a equação a seguir:



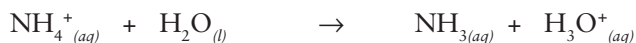
Observa-se, então, a formação do íon hidrônio (H_3O^+), o qual nós, químicos, às vezes, representamos também como o íon H^+ , ou seja, o próton hidratado responsável pelas propriedades características das soluções aquosas de ácidos. Geralmente usamos íon H^+ por simplicidade; entretanto, o íon hidrônio (H_3O^+) representa melhor a realidade.

Podemos perceber que a definição de Brønsted-Lowry é bem mais ampla, e pode explicar, por exemplo, o caráter básico da amônia e o caráter ácido do íon amônio, como mostram as equações a seguir:

Reação 1: A amônia aceita um próton, portanto ela é uma base.



Reação 2: O íon amônio doa um próton, portanto ele é um ácido.



Na reação 1, repare que a água se comporta como um ácido, pois doa um próton; já na reação 2 com o amônio, a água se comporta como uma base, pois aceita um próton deste íon.

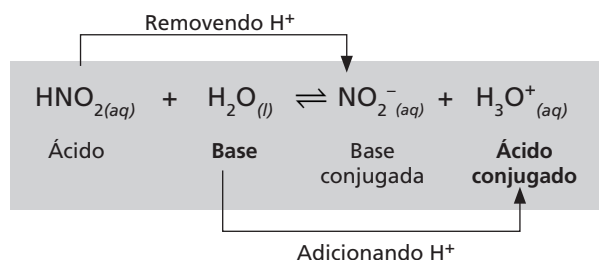
Podemos dizer, então, que uma substância pode funcionar como ácido apenas se outra substância se comportar simultaneamente como uma base, e o requisito para uma substância ou íon ser um ácido de Brønsted-Lowry é que ela deva ter um átomo de hidrogênio para ser perdido na forma de um íon H^+ . Para ser uma base de Brønsted-Lowry uma substância ou íon deve ter um par de elétrons não-ligantes que possa ser usado para ligar o íon H^+ .

Observamos que, nas reações 1 e 2, a água se comportou ora como ácido, ora como base, logo podemos dizer que a água é substância **ANFÓTERA**, pois pode agir como ácido ou como base.

PARES CONJUGADOS

Como vimos, o conceito de ácidos e bases de Brønsted-Lowry envolve sempre a transferência de um próton (H^+) do ácido para a base, isto é, para um ácido desempenhar seu caráter ácido, ele deve estar em contato com uma base. Por exemplo, o ácido nitroso (HNO_2) pode transferir um próton (H^+) para a água, gerando o íon NO_2^- .

Como a reação é reversível, o íon NO_2^- pode atuar como uma base, aceitando, na reação inversa, um próton do íon hidrônio (H_3O^+), que atua como um ácido. Portanto, o ácido nitroso (HNO_2) e o íon NO_2^- estão relacionados entre si pela doação ou ganho de um próton, assim como a água e o íon hidrônio (H_3O^+). Um par de substâncias que diferem pela presença de um próton é chamado de *par ácido-base conjugado*, como é mostrado nas reações a seguir:



ANFÓTERA

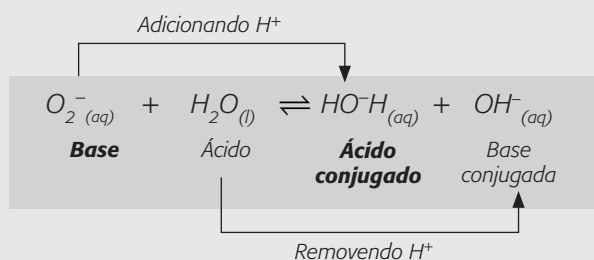
Do grego *amphóteros*, “um e outro”, que reúne em si duas qualidades opostas. Em Química, pode ser qualquer substância que ora reage com base, ora com ácido.

próton (H^+) é HS^- ; H_2SO_4 menos um próton (H^+) é HSO_4^- ; H_3PO_4 menos um próton (H^+) é $H_2PO_4^-$; e HF menos um próton (H^+) é F^- . Os ácidos conjugados das bases citadas são: H_2O mais um próton (H^+) é H_3O^+ ; HS^- mais um próton (H^+) é H_2S ; NO_3^- mais um próton (H^+) é HNO_3 ; F^- mais um próton (H^+) é HF ; e $H_2PO_4^-$ mais um próton (H^+) é H_3PO_4 .

2. Vamos testar seus conhecimentos sobre ácidos e bases conjugados. O óxido de lítio (Li_2O), quando dissolvido em água, torna a solução básica. Escreva a reação que ocorre identificando os pares ácido-base conjugados.

RESPOSTA COMENTADA

Para resolver essa questão, novamente devemos ter em mente que a base conjugada de uma substância é a substância de origem com a remoção de um próton, e o ácido conjugado de uma substância é a substância de origem com a adição de mais um próton. Portanto, escrevendo a equação, temos:



FORÇAS RELATIVAS DE ÁCIDOS E BASES

De acordo com o conceito de ácidos e bases de Brønsted-Lowry, a força de um ácido é sua tendência para doar um próton (H^+), já a força de uma base é sua tendência para receber um próton (H^+).

Vamos considerar a reação do ácido clorídrico com a água:



Temos uma reação quantitativa, isto é, toda quantidade de HCl é consumida na reação. Significa que a espécie HCl tem uma tendência maior para doar um próton (H^+) do que a espécie H_3O^+ . Sendo assim, o HCl é um ácido mais forte do que o H_3O^+ . Igualmente, a espécie Cl^- tem menor tendência em receber o próton (H^+) do que a água, portanto, a espécie Cl^- é uma base mais fraca do que a água.

De um modo geral, *quanto mais forte o ácido, mais fraca será sua base conjugada*. Por exemplo: o HCl tem grande tendência para perder o próton (H^+), e o Cl^- tem pouca tendência para receber o próton (H^+). Simultaneamente, *quanto mais forte uma base, mais fraco será seu ácido conjugado*. Por exemplo: a água (H_2O) tem grande tendência para receber o próton (H^+), e o íon hidrônio (H_3O^+) tem pouca tendência para perder o próton (H^+).

Esta relação entre ácido-base conjugados nos permite classificá-los numa relação de intensidade de força, como descrito na tabela seguinte.

Tabela 5.1: Forças relativas de pares ácido-base de Brønsted-Lowry

	Ácido	Base	
Mais forte	HCl	Cl^-	Mais fraco
	H_2SO_4	HSO_4^-	
	HNO_3	NO_3^-	
	H_3O^+	H_2O	
Fraco	HSO_4^-	SO_4^{2-}	Fraco
	H_3PO_4	$H_2PO_4^-$	
	HF	F^-	
	$HC_2H_3O_2$	$C_2H_3O_2^-$	
	H_2CO_3	HCO_3^-	
	H_2S	HS^-	
	$H_2PO_4^-$	HPO_4^{2-}	
	NH_4^+	NH_3	
	HCO_3^-	CO_3^{2-}	
	HPO_4^{2-}	PO_4^{3-}	
		H_2O	
Mais fraco	HO^-	O^{2-}	Mais forte
	H_2	H^-	
	CH_4	CH_3^-	

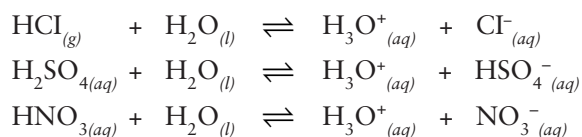
Observando a **Tabela 5.1**, vemos que os ácidos estão à esquerda, e as bases, à direita, e, quanto mais afastado está um ácido de uma base, mais o par tenderá a reagir. Resumindo: um ácido na parte superior reage com uma base da parte inferior da **Tabela 5.1**. Entretanto, mesmo que um ácido esteja abaixo de uma base, o par reagirá fracamente.

Por exemplo, a H_2O reage lentamente com o íon CO_3^{2-} (base fraca), segundo a equação a seguir:



Quando observamos as posições dos ácidos HCl , H_2SO_4 e HNO_3 à esquerda, com referência à posição da H_2O na **Tabela 5.1**, vemos que eles têm grande tendência para doar um próton (H^+) para a água, portanto são chamados de ácidos fortes. Os ácidos que estão abaixo da H_2O apresentam tendências bem menores para transferência de próton (H^+) para a H_2O e são chamados de ácidos fracos.

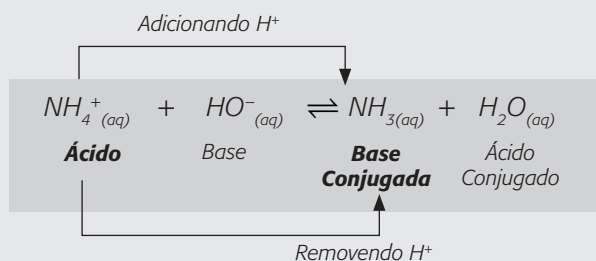
Podemos concluir que a água é uma base suficientemente forte para remover os prótons (H^+) dos ácidos acima dela, descritos na tabela anterior, ou seja, devido à basicidade da H_2O , cada uma das seguintes reações descritas adiante alcança uma posição de equilíbrio deslocada para a direita.



A partir desses exemplos, conclui-se, então, que, em qualquer reação ácido-base, a posição do equilíbrio favorece a transferência do próton (H^+) do ácido para a base mais forte.

conseqüentemente, o HO^- é uma base mais forte que HPO_4^{2-} . Podemos, então, concluir que o HO^- conseguirá o próton (H^+) mais facilmente para tornar-se H_2O , enquanto o HPO_4^{2-} permanecerá em sua forma não-protonada. Sendo assim, o equilíbrio resultante se localizará deslocado para a esquerda, favorecendo os reagentes.

b.

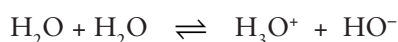


Comparando-se as duas bases da equação anterior, HO^- e NH_3 , observamos que a base HO^- aparece mais abaixo na coluna da direita da **Tabela 5.1**; conseqüentemente, o íon HO^- é uma base mais forte que NH_3 . Podemos, então, concluir que o íon HO^- conseguirá o próton (H^+) mais facilmente para tornar-se H_2O , enquanto o NH_3 permanecerá em sua forma não-protonada. Sendo assim, o equilíbrio resultante se localizará deslocado para a direita, favorecendo os produtos.

Nas duas reações podemos observar também que os ácidos mais fortes doarão o próton (H^+) com mais facilidade, já os ácidos mais fracos reterão o próton (H^+) mais facilmente. Portanto, o equilíbrio favorece o sentido no qual o próton (H^+) sai do ácido mais forte e passa a estar ligado à base mais forte, favorecendo, então, o consumo do ácido e base mais fortes, com uma conseqüente formação de um ácido e uma base mais fracos.

AUTO-IONIZAÇÃO DA ÁGUA

No século XIX, Friedrich Kohlraush descobriu que a água, mesmo quando totalmente purificada, apresenta uma pequena condutividade elétrica. Kohlraush atribuiu esta propriedade à existência de íons (espécies com cargas) na água, mais precisamente íons hidrônios (H_3O^+) e hidróxidos (HO^-), provando a existência da auto-ionização da água, como mostra a equação a seguir.



Nenhuma molécula de água permanece ionizada por muito tempo, pois as reações são extremamente rápidas em ambos os sentidos; sendo assim, a água pura consiste quase totalmente em moléculas de H_2O . A compreensão da auto-ionização da água é o ponto de partida para o entendimento dos conceitos de ácidos e bases em sistemas aquosos.

Analisando a equação de auto-ionização da água, podemos escrever a seguinte expressão de equilíbrio:

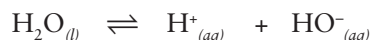


Como estamos lidando com a constante de equilíbrio da auto-ionização da água, podemos usar o termo K_w para representar a K_{eq} , a qual chamamos de constante do produto iônico da água.

A 25°C , o K_w é igual a $1,0 \times 10^{-14}$, então fazendo a substituição na equação teremos:

$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+] [\text{HO}^-] = 1,0 \times 10^{-14} \text{ a } 25^\circ\text{C}$$

Como dito anteriormente, os químicos representam também o íon H^+ de maneira intercambiável ao íon hidrônio (H_3O^+), ou seja, o próton hidratado. Podemos, então, escrever a reação da seguinte maneira:



Logo, podemos escrever a expressão K_w em função das concentrações de $[\text{H}^+]$ e $[\text{HO}^-]$, tendo:

$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+] [\text{HO}^-] = [\text{H}^+] [\text{HO}^-] = 1,0 \times 10^{-14} \text{ a } 25^\circ\text{C}$$

É importante memorizar a equação acima, pois a mesma será bastante útil para calcularmos concentrações de íons $[\text{H}^+]$ e $[\text{HO}^-]$ em soluções aquosas nas próximas aulas.



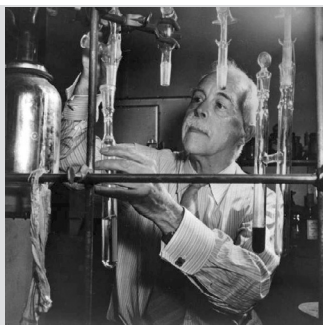
ATIVIDADE

Atende aos Objetivos 3 e 4

4. Calcule a concentração de HO^- (aq) em uma solução na qual:
- $[\text{H}^+] = 2 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$;
 - $[\text{H}^+] = [\text{HO}^-]$;
 - $[\text{H}^+] = 100 \times [\text{HO}^-]$. Considere a temperatura a 25°C .

ÁCIDOS E BASES DE LEWIS

Os fundamentos da teoria eletrônica sobre acidez foram originalmente estabelecidos pelo americano Gilbert Newton Lewis em 1916, porém somente a partir de 1923 a sua teoria foi aceita, a qual estendeu a definição de ácidos e bases além dos conceitos de Brønsted-Lowry, tanto do ponto de vista teórico como do experimental.



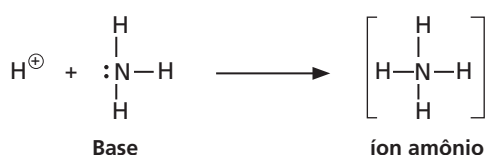
Gilbert Newton Lewis (1875-1946)

Químico americano que estudou na Universidade de Harvard. Em 1912, mudou-se para a Universidade da Califórnia, em Berkeley, onde foi professor de Química e reitor até a sua morte. Seus trabalhos de maior repercussão foram aqueles em que deu explicações mais adequadas para as ligações químicas em compostos orgânicos. Em virtude desses trabalhos, seu nome está associado a uma definição geral de ácido (substância capaz de receber um par de elétrons) e de base (substância capaz de doar um par de elétrons).

Fonte: http://pt.wikipedia.org/wiki/Gilbert_Newton_Lewis

De acordo com a Teoria de Lewis, *base é definida como um doador de par de elétrons; e ácido, como um receptor de par de elétrons.*

O exemplo mais simples de um ácido de Lewis é um próton, H^+ , o qual aceita um par de elétrons quando se liga à molécula de amônia, NH_3 , para formar um íon amônio, NH_4^+ , como mostra a reação a seguir:



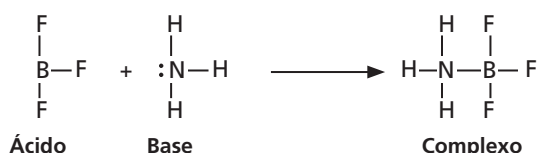
A molécula de amônia forneceu um par de elétrons e, portanto, de acordo com a definição de Lewis, é uma base, de modo semelhante à Teoria de Brønsted-Lowry.

A vantagem da definição de Lewis sobre a de Brønsted-Lowry é que podemos identificar substâncias como ácidos ou bases mesmo sem a transferência de prótons (a definição de um ácido ou uma base de Brønsted-Lowry depende do envolvimento de prótons).

O resultado da combinação de uma base de Lewis e um ácido de Lewis é chamado de complexo (como no exemplo anterior da formação do íon amônio).

A ligação entre o ácido de Lewis e a base de Lewis se dá através de uma ligação covalente, em que um par de elétrons fornecido pela base ao ácido está agora sendo compartilhado por ambas as espécies químicas que deram origem ao complexo.

A definição de Lewis aumenta o número de espécies que podem ser consideradas ácidos, pois H^+ é um ácido de Lewis, mas não é o único. Podemos citar o exemplo da reação entre a amônia (NH_3) e o trifluoreto de boro (BF_3). Essa reação só vai ocorrer porque BF_3 tem um orbital vazio em seu nível de valência, agindo como um aceptor de par de elétrons (ácido de Lewis) mediante o NH_3 , que doa o par de elétrons (base de Lewis):



Outro exemplo é o alumínio, cujo estado fundamental apresenta configuração eletrônica na sua última camada $3s^2 3p^1$. Quando combinado com outros elementos, sua configuração é um conjunto de orbitais híbridos (sp^3) capaz de efetuar três ligações covalentes; no entanto, mesmo efetuando essas três ligações, o alumínio ainda apresenta um orbital vazio, capaz de aceitar um par de elétrons. Isso caracteriza o alumínio como um *ácido de Lewis*.

Nesta aula, deu-se ênfase à água como solvente, e ao próton como fonte de propriedade ácida, por isso achamos a definição de ácidos e bases de Brønsted-Lowry mais útil. Porém, a grande vantagem de Lewis é que ela nos permite tratar uma grande variedade de reações que não envolvem a transferência de elétrons, como é o caso da reação entre o BF_3 e a NH_3 , citada anteriormente.



ATIVIDADE

Atende ao Objetivo 5

5. Classifique as seguintes substâncias como ácido ou base de Lewis: H_2O , NH_3 (amônia), Al^{3+} (ion alumínio) e $AlCl_3$ (cloreto de alumínio). Faça a distribuição eletrônica para o átomo de alumínio ($_{13}Al$).

RESUMO

Arrhenius identificou que as propriedades das soluções ácidas devem-se aos íons $H^+_{(aq)}$ e as propriedades das soluções básicas devem-se aos íons $OH^-_{(aq)}$. O conceito de ácidos e bases de Brønsted-Lowry é mais geral do que o conceito de Arrhenius e enfatiza a transferência de um próton (H^+) de um ácido para uma base. O íon hidrônio, $H_3O^+_{(aq)}$, é normalmente usado para representar a forma predominante de H^+ em água, em vez da mais simples $H^+_{(aq)}$. Segundo Brønsted-Lowry, ácidos são substâncias capazes de doar um próton (H^+) para outra substância em uma reação química, e bases, substâncias capazes de aceitar um próton (H^+) de outra substância numa reação. A base conjugada de um ácido de Brønsted-Lowry é a espécie que permanece quando um próton é removido do ácido. O ácido conjugado de uma base de Brønsted-Lowry é a espécie formada pela adição de um próton à base e, juntos, são chamados de par ácido-base conjugado. As forças ácido-base dos pares ácido-base conjugados estão relacionadas: quanto mais *forte* um ácido, mais *fraca* sua base conjugada; quanto mais *fraco* o ácido, mais *forte* sua base conjugada. Em todas as reações ácido-base, a posição do equilíbrio favorece a transferência de próton do ácido mais *forte* para a base mais *forte*. A água ioniza-se até certo grau, formando $H^+_{(aq)}$ e $OH^-_{(aq)}$. Esta ionização é definida pela constante do produto iônico da água, K_w . Esta expressão indica que o produto da dissociação é uma constante, ou seja, à medida que aumenta $[H^+]$, $[OH^-]$ diminui, e vice-versa. As soluções ácidas são as que contêm mais $H^+_{(aq)}$ que $OH^-_{(aq)}$; as soluções básicas contêm mais $OH^-_{(aq)}$ que $H^+_{(aq)}$. De acordo com a Teoria de Lewis, base é definida como um *doador* de par de elétrons, e ácido, como um *receptor* de par de elétrons por ter um orbital vazio. O conceito de Lewis é mais geral que o de Brønsted-Lowry porque ele pode ser aplicado para casos nos quais o ácido é qualquer outra substância que não seja H^+ .

INFORMAÇÕES SOBRE A PRÓXIMA AULA

Na próxima aula, iremos estudar escala de *pH*, ácidos e bases fortes e fracos, constantes de acidez e basicidade e relação estrutural no comportamento ácido-base.

Equilíbrio ácido-base em solução aquosa

AULA

6

Meta da aula

Estudar o equilíbrio químico em soluções aquosas envolvendo ácidos e bases fortes e fracos.

objetivos

Esperamos que, após o estudo do conteúdo desta aula, você seja capaz de:

1. utilizar a escala de pH para caracterizar acidez e basicidade de soluções aquosas;
2. determinar o pH e o grau de dissociação em soluções aquosas de ácidos e bases fracos e fortes;
3. calcular as constantes de dissociação de ácidos e bases fracos em solução aquosa;
4. fazer cálculos de equilíbrio envolvendo ácidos polipróticos;
5. determinar o pH de tampões ácidos e básicos e calcular o efeito da adição de ácidos e bases fortes;
6. determinar o pH de soluções aquosas de cátions e ânions que sofram hidrólise.

Pré-requisitos

Equilíbrio químico, critérios de acidez e basicidade, conceito de ácidos e bases fortes e fracos, pares ácido-base conjugados, auto-ionização da água. (Aulas 4 e 5).

INTRODUÇÃO

Ácidos e bases estão presentes em inúmeras reações químicas, tanto em processos industriais quanto em processos bioquímicos ou ambientais de grande interesse. Nas aulas anteriores, estudamos o equilíbrio químico e introduzimos os conceitos de acidez e basicidade, segundo diversos critérios. Iremos agora aplicar os conceitos de equilíbrio a reações envolvendo ácidos e bases de Arrhenius em soluções aquosas.

A ESCALA DE PH

O íon H^+ (representação simplificada da forma protonada da água, H_3O^+) está presente em diversos equilíbrios em solução aquosa. Como muitas vezes sua concentração é reduzida, definiu-se, por conveniência, uma escala em função de um parâmetro denominado pH, que é o cologaritmo na base 10 da concentração deste cátion. Segundo esta definição, temos:

$$pH = \log \frac{1}{[H^+]} = -\log [H^+]$$



O cologaritmo na base 10 é comumente aplicado a diversas outras grandezas, especialmente em estudos envolvendo equilíbrio. Adotou-se, para isto, a notação de colocar uma letra "p" antes da grandeza em questão. Assim:

$$pX = \log \frac{1}{X} = -\log X$$

Vamos aproveitar a oportunidade para relembrar algumas propriedades fundamentais da função logaritmo, que serão úteis nas discussões e atividades a seguir:

$$\begin{aligned} \log(xy) &= \log(x) + \log(y) \\ \log(x^y) &= y \log(x) \end{aligned}$$

Podemos, portanto, também definir uma escala, o pOH, em função da concentração do íon hidroxila (OH^-) em solução aquosa:

$$pOH = -\log [OH^-]$$

Aplicando o cologaritmo a ambos os lados da expressão da constante de auto-ionização da água,

$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 1,0 \times 10^{-14} \quad (\text{a } 25^\circ\text{C})$$

$$-\log K_w = -\log ([\text{H}^+][\text{OH}^-]) = -\log ([\text{H}^+]) - \log ([\text{OH}^-]) = -\log (1,0 \times 10^{-14})$$

podemos concluir que pH e pOH correlacionam-se através de uma expressão simples:

$$\text{p}K_w = \text{pH} + \text{pOH} = 14,0 \quad (\text{a } 25^\circ\text{C})$$

Quando uma solução é neutra, apresenta concentrações idênticas de H^+ e OH^- , iguais a $10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$. Neste caso, o pH é igual a 7. Soluções ácidas têm concentrações de H^+ superiores às de OH^- e, conseqüentemente, pH inferior a 7. Soluções básicas apresentam concentrações de OH^- superiores às de H^+ e, conseqüentemente, pH superior a 7. Essas observações estão resumidas na **Tabela 6.1**.

Tabela 6.1: Relações entre $[\text{H}^+]$, $[\text{OH}^-]$, pH e pOH em solução aquosa a 25°C

Tipo de Solução	$[\text{H}^+]$ (mol.L ⁻¹)	$[\text{OH}^-]$ (mol.L ⁻¹)	pH	pOH
Ácida	$> 10^{-7}$	$< 10^{-7}$	< 7	> 7
Neutra	$= 10^{-7}$	$= 10^{-7}$	$= 7$	$= 7$
Básica	$< 10^{-7}$	$> 10^{-7}$	> 7	< 7

DISSOCIAÇÃO DE ÁCIDOS FRACOS

Ácidos fracos são aqueles que sofrem dissociação apenas parcial em solução aquosa. Um equilíbrio é estabelecido entre a forma molecular e as espécies carregadas em solução.

No caso de um ácido fraco HA, temos a liberação de um próton – que interage com a água, formando H_3O^+ , geralmente representado de forma simplificada como H^+ – e a formação de sua base conjugada (ânion A^-). A constante de equilíbrio associada a esse processo é conhecida como a constante de dissociação do ácido (K_a). Este caso geral é representado pela seguinte reação:



Ou, na forma simplificada:



Quanto maior for o valor de K_a , maior será a quantidade de espécies dissociadas formadas, ou seja, mais forte será o ácido. As constantes de dissociação de alguns ácidos fracos são mostradas na **Tabela 6.2**.

Como os valores de K_a geralmente são pequenos, muitas vezes, para não ter que lidar com valores diminutos, emprega-se o pK_a , definido como discutido anteriormente:

$$pK_a = -\log K_a = \log \frac{1}{K_a}$$

Tabela 6.2: Valores de K_a para alguns ácidos fracos (a 25°C)

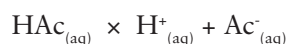
Ácido	Fórmula	K_a	pK_a
Fluorídrico	HF	$6,5 \times 10^{-4}$	3,19
Nitroso	HNO ₂	$4,5 \times 10^{-4}$	3,35
Fórmico	HCOOH	$1,8 \times 10^{-4}$	3,74
Lático	C ₂ H ₅ OCOOH	$1,4 \times 10^{-4}$	3,85
Benzóico	C ₆ H ₅ COOH	$6,5 \times 10^{-5}$	4,19
Acético	CH ₃ COOH	$1,8 \times 10^{-5}$	4,74
Butírico	C ₃ H ₇ COOH	$1,5 \times 10^{-5}$	4,82
Propiônico	C ₂ H ₅ COOH	$1,4 \times 10^{-5}$	4,85
Hipocloroso	HOCl	$3,1 \times 10^{-8}$	7,51
Cianídrico	HCN	$4,9 \times 10^{-10}$	9,31

O valor de K_a pode ser determinado experimentalmente medindo-se o pH de uma solução do ácido fraco de concentração conhecida. Se o valor da constante de dissociação e a concentração da solução já forem conhecidos, é simples calcular o pH. Nestes cálculos, iremos seguir a mesma linha de raciocínio adotada quando fizemos cálculos de equilíbrio na Aula 4, ou seja, trabalharemos no sentido de representar todas as concentrações das espécies presentes no equilíbrio em função de uma mesma incógnita, como mostrado no exemplo a seguir.

Preparamos uma solução de ácido acético 0,20 mol.L⁻¹, cujo pH, determinado experimentalmente, é de 2,72 a 25°C. Como faremos para calcular o K_a e o percentual de dissociação do ácido acético a essa temperatura? Inicialmente, conhecendo o pH, podemos calcular a concentração de H⁺ no equilíbrio:

$$pH = -\log [H^+] = 2,72 \quad \therefore [H^+] = 10^{-2,72} = 1,91 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

Vamos escrever a reação de dissociação do ácido acético (CH_3COOH , representado aqui de forma simplificada como HAc):



O H^+ é proveniente da dissociação do ácido, gerando simultaneamente o ânion acetato (Ac^-), em concentração idêntica, uma vez que a estequiometria da reação é 1:1. No equilíbrio, temos:

$$[\text{H}^+] = [\text{Ac}^-] = 1,91 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

A concentração no equilíbrio de ácido na forma molecular será sua concentração inicial menos o número de moles por litro consumidos na formação das espécies dissociadas. Como a proporção estequiométrica também é 1:1:

$[\text{HAc}] = 0,20 - 1,91 \times 10^{-3} \approx 0,20$ (com apenas dois algarismos significativos, a quantidade consumida acaba não aparecendo no cálculo, podendo ser considerada desprezível; neste caso, é aproximadamente apenas 1% do valor inicial – o cálculo da dissociação encontra-se um pouco mais adiante no texto).

Podemos agora calcular K_a :

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{Ac}^-]}{[\text{HAc}]} = \frac{(1,91 \times 10^{-3})^2}{0,20} = 1,8 \times 10^{-5}$$

O percentual de dissociação do ácido é dado pela razão entre a concentração de H^+ ou Ac^- no equilíbrio (essas concentrações são iguais ao número de moles por litro de ácido que se dissociou) e a concentração inicial do ácido acético, multiplicada por 100 (cem):

$$\% \text{ dissociação} = \frac{[\text{H}^+]}{(\text{HAc})_{\text{inicial}}} \times 100 = \frac{1,91 \times 10^{-3}}{0,20} \times 100 = 0,96\%$$

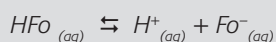
O percentual que se dissociou é muito baixo, o que era de se esperar, já que se trata de um ácido fraco.

ATIVIDADE**Atende aos Objetivos 1, 2 e 3**

1. Calcule o pH de uma solução $0,25 \text{ mol.L}^{-1}$ de ácido fórmico ($K_a = 1,8 \times 10^{-4}$) e o percentual de dissociação do ácido.

RESPOSTA COMENTADA

Vamos escrever a reação de dissociação do ácido fórmico (HCOOH , representado aqui de forma simplificada como HFO):



O H^+ é proveniente da dissociação do ácido, gerando simultaneamente o ânion formito (FO) em concentração idêntica, uma vez que a estequiometria da reação é 1:1. Considerando que x moles por litro do ácido fórmico se dissociam para que o sistema atinja o equilíbrio:

Espécies que reagem	Concentrações iniciais (mol.L^{-1})	Varição da concentração (mol.L^{-1})	Concentração no equilíbrio (mol.L^{-1})
HFO	0,25	-x	$0,25 - x$
H^+	0	+x	x
FO^-	0	+x	x

As concentrações das espécies no equilíbrio, representadas em função da incógnita escolhida, devem ser substituídas na expressão da constante de equilíbrio, o que resulta numa equação de segundo grau:

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{FO}^-]}{[\text{HFO}]} = \frac{x^2}{(0,25 - x)} = 1,8 \times 10^{-4} \therefore \frac{x^2}{0,25 - x} + 1,8 \times 10^{-4}x - 4,5 \times 10^{-5} = 0$$

Poderíamos resolver diretamente esta equação, mas, neste caso, uma simplificação é possível. A fração das moléculas do ácido fraco que se dissocia é muito pequena (esta é justamente a razão pela qual ele é chamado de fraco), logo podemos considerar que x é desprezível em relação a 0,25, ou seja, $0,25 - x$ é aproximadamente igual a 0,25. Fazendo esta aproximação, teremos:

$$K_a = \frac{[H^+][Fo^-]}{[HFO]} = \frac{x^2}{0,25} = 1,8 \times 10^{-4} \therefore x = [H^+] = 6,7 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$pH = -\log [H^+] = 2,2$$

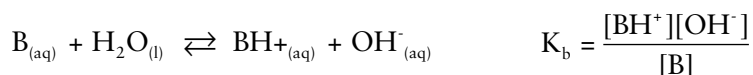
Sempre que fazemos uma aproximação como a proposta acima ($0,25 - x \cong 0,25$), é preciso verificar ao final do cálculo se ela realmente é válida. Para isto, calculamos o percentual de dissociação, fazendo a razão entre a concentração das espécies provenientes da dissociação e a concentração original da forma molecular do ácido e multiplicando por 100 (cem):

$$\% \text{ dissociação} = \frac{[H^+]}{(HFO)_{\text{inicial}}} \times 100 = \frac{6,7 \times 10^{-3}}{0,25} \times 100 = 2,7\%$$

Diversos autores consideram que quando os percentuais de dissociação são inferiores a 3% é válido desprezar a concentração das espécies dissociadas em relação à concentração original da espécie na forma molecular. Outros autores ainda consideram este tipo de aproximação válido com percentuais de dissociação de até 5%.

Bases fracas

As bases fracas (B), em solução aquosa, reagem com o solvente, retirando um próton e formando seu ácido conjugado (BH^+) e uma hidroxila (OH^-). A constante de equilíbrio associada a este processo é conhecida como a constante de ionização da base (K_b). A Tabela 6.3 mostra os valores de K_b de algumas bases fracas. Este caso geral é representado pela seguinte reação:



$$pK_b = -\log K_b$$

Tabela 6.3: Valores de K_b para algumas bases fracas (a 25°C)

Bases	Fórmula	K_b	pK_b
Dietilamina	$(C_2H_5)_2NH$	$9,6 \times 10^{-4}$	3,02
Metilamina	CH_3NH_2	$3,7 \times 10^{-4}$	3,43
Íon carbonato	CO_3^{2-}	$1,8 \times 10^{-4}$	3,74
Amônia	NH_3	$1,8 \times 10^{-5}$	4,74
Hidrazina	N_2H_4	$1,7 \times 10^{-6}$	5,77
Íon hipoclorito	ClO^-	$3,3 \times 10^{-7}$	6,48
Hidroxilamina	NH_2OH	$1,1 \times 10^{-8}$	7,97
Piridina	C_5H_5N	$1,7 \times 10^{-9}$	8,77
Anilina	$C_6H_5NH_2$	$3,8 \times 10^{-10}$	9,42

ATIVIDADE
Atende aos Objetivos 1, 2 e 3

2. Calcule o pH de uma solução $0,30 \text{ mol.L}^{-1}$ de NH_3 ($K_b = 1,8 \times 10^{-5}$) a 25°C.


RESPOSTA COMENTADA

A linha de raciocínio a ser seguida aqui é exatamente a mesma do caso do ácido fraco. A amônia é uma base fraca, que em solução aquosa sofre a seguinte reação, em grau muito limitado:



Considerando que x moles por litro de amônia reajam para que o sistema alcance o estado de equilíbrio e que as proporções estequiométricas são todas 1:1:

Espécies que reagem	Concentrações iniciais (mol.L^{-1})	Varição da concentração (mol.L^{-1})	Concentração no equilíbrio (mol.L^{-1})
NH_3	0,30	-x	$0,30 - x \cong 0,30$
NH_4^+	0	+x	x
OH^-	0	+x	x

Como a amônia é uma base fraca, a fração das moléculas presentes que reage com a água é pequena. Podemos considerar que, provavelmente, x é desprezível em relação a 0,30:

$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} = \frac{x^2}{0,30} = 1,8 \times 10^{-5} \quad \therefore \quad x = [\text{OH}^-] = 2,3 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

Sabendo a concentração dos íons hidroxila, podemos calcular a de H^+ através da expressão da constante do produto iônico da água:

$$[\text{H}^+][\text{OH}^-] = 1,0 \times 10^{-14} \quad \therefore \quad [\text{H}^+] = \frac{1,0 \times 10^{-14}}{[\text{OH}^-]} = \frac{1,0 \times 10^{-14}}{2,3 \times 10^{-3}} = 4,3 \times 10^{-12} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$\text{pH} = -\log [\text{H}^+] = 11,4$$

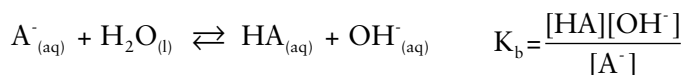
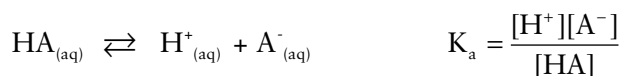
Para verificar a validade da aproximação empregada, calculamos o percentual de ionização:

$$\% \text{ ionização} = \frac{[\text{OH}^-]}{(\text{NH}_3)_{\text{inicial}}} \times 100 = \frac{2,3 \times 10^{-3}}{0,30} \times 100 = 0,77\%$$

O valor encontrado é muito baixo, confirmando que a aproximação é válida.

Relação entre K_a e K_b

Analisemos as reações e as expressões das constantes de dissociação do par ácido-base conjugado HA e A^- . Fazendo-se a soma das duas reações correspondentes aos equilíbrios estabelecidos em soluções aquosas:



Observa-se que o resultado obtido foi a reação de auto-ionização da água. Em nossa discussão sobre equilíbrio químico na Aula 4, já havíamos demonstrado que, quando duas reações são somadas, gerando uma terceira, a constante de equilíbrio desta última é o produto das constantes das duas primeiras. No caso presente, multiplicando K_a por K_b , obtemos:

$$K_a \times K_b = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \times \frac{[\text{HA}][\text{OH}^-]}{[\text{A}^-]} = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = K_w$$

Como esperado, já que a soma das duas reações foi a auto-ionização da água, o produto de K_a e K_b foi a constante do produto iônico da água (K_w). Assim, podemos calcular K_a para qualquer ácido fraco se conhecermos o K_b de sua base conjugada e vice-versa. À medida que a força do ácido aumenta (K_a se eleva), a base conjugada vai ficando mais fraca (K_b diminui), de modo que o produto $K_a \times K_b$ permaneça constante (igual a K_w).



O produto das constantes de dissociação de um ácido fraco (K_a) e de sua base conjugada (K_b) é a constante do produto iônico da água (K_w). Assim:

$$K_a \times K_b = K_w = 1,00 \times 10^{-14} \quad \text{ou} \quad pK_a + pK_b = pK_w = 14,0 \quad (\text{a } 25^\circ\text{C})$$

Lembre-se de que estes valores numéricos são válidos apenas à temperatura de 25°C . K_a , K_b e K_w , como quaisquer constantes de equilíbrio, são sensíveis à variação de temperatura. Em temperaturas diferentes de 25°C , as relações entre essas grandezas permanecem as mesmas – $K_a \times K_b$ continua sendo igual a K_w –, mas o valor numérico correspondente será outro, diferente de $1,00 \times 10^{-14}$.

ATIVIDADE

Atende ao Objetivo 3

3. Calcule (a) a constante de dissociação do íon cianeto e (b) a constante de dissociação do íon amônio.



RESPOSTA COMENTADA

(a) O íon cianeto (CN^-) é a base conjugada do ácido cianídrico (HCN), cujo K_a é $4,9 \times 10^{-10}$. Para calcular o K_b do cianeto:

$$K_b = \frac{K_w}{K_a} = \frac{1,0 \times 10^{-14}}{4,9 \times 10^{-10}} = 2,0 \times 10^{-5} \quad (\text{a } 25^\circ\text{C})$$

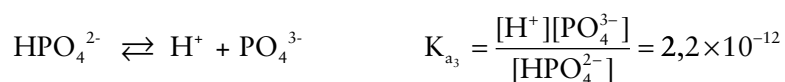
(b) O íon amônio (NH_4^+) é o ácido conjugado da amônia (NH_3), cujo K_b é $1,8 \times 10^{-5}$. Para calcular o K_a do amônio:

$$K_a = \frac{K_w}{K_b} = \frac{1,0 \times 10^{-14}}{1,8 \times 10^{-5}} = 5,6 \times 10^{-10} \quad (\text{a } 25^\circ\text{C})$$

Ácidos polipróticos

Os ácidos que contêm mais de um átomo de hidrogênio ionizável, isto é, que pode ser liberado na forma de H_3O^+ por meio de uma reação de dissociação, são chamados de ácidos polipróticos. Podemos citar como exemplos os ácidos sulfúrico (H_2SO_4), carbônico (H_2CO_3) e ascórbico (vitamina C – $H_2C_6H_6O_6$), com dois hidrogênios ionizáveis, e o fosfórico (H_3PO_4) e o cítrico ($H_3C_6H_5O_7$), com três.

Esses ácidos liberam seus hidrogênios em etapas sucessivas. As constantes de dissociação são designadas por $K_{a1}, K_{a2} \dots$ para a primeira, segunda, ... dissociações, respectivamente. Usando o ácido fosfórico como exemplo:



Observa-se que a primeira etapa apresenta sempre a constante de dissociação de valor mais elevado. Cada etapa sucessiva apresenta valores de K_a decrescentes. É mais fácil remover um H^+ de uma espécie neutra, como é o caso da primeira dissociação. Na segunda dissociação e nas etapas subseqüentes, a espécie que se dissocia apresenta carga negativa, que vai aumentando, ficando cada vez mais difícil a remoção de uma espécie positiva. Muitas vezes, como no exemplo acima, a primeira constante de dissociação é várias ordens de grandeza mais elevada que as demais. Neste caso, a contribuição para a concentração total do H^+ da segunda dissociação em diante pode, em geral, ser desprezada. A Tabela 6.4 mostra as constantes de dissociação para alguns ácidos polipróticos.

Tabela 6.4: Constantes de dissociação de alguns ácidos polipróticos (a 25°C)

Ácido	Fórmula	K_{a1}	K_{a2}	K_{a3}
Fosfórico	H_3PO_4	$7,5 \times 10^{-3}$	$6,2 \times 10^{-8}$	$2,2 \times 10^{-12}$
Sulfúrico	H_2SO_4	muito elevada	$1,2 \times 10^{-2}$	-
Sulfuroso	H_2SO_3	$1,5 \times 10^{-2}$	$1,0 \times 10^{-7}$	-
Sulfídrico	H_2S	$1,1 \times 10^{-7}$	$1,0 \times 10^{-14}$	-
Carbônico	H_2CO_3	$4,3 \times 10^{-7}$	$5,6 \times 10^{-11}$	-
Ascórbico	$H_2C_6H_6O_6$	$7,9 \times 10^{-5}$	$1,6 \times 10^{-12}$	-
Cítrico	$H_3C_6H_5O_7$	$7,4 \times 10^{-4}$	$1,7 \times 10^{-5}$	$4,0 \times 10^{-7}$
Oxálico	$H_2C_2O_4$	$5,9 \times 10^{-2}$	$6,4 \times 10^{-5}$	-
Tartárico	$H_2C_4H_4O_6$	$1,0 \times 10^{-3}$	$4,6 \times 10^{-5}$	-



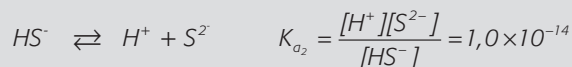
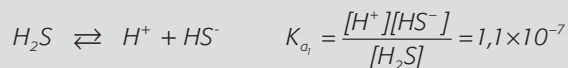
ATIVIDADE

Atende ao Objetivo 3

4. Calcule a concentração do íon sulfeto de uma solução preparada adicionando-se 0,100 mol de H_2S e 0,300 mol de HCl a uma quantidade de água suficiente para obter 1,00 L de solução.

RESPOSTA COMENTADA

O HCl é um ácido forte, que se dissocia completamente em solução aquosa, liberando $0,300 \text{ mol.L}^{-1}$ de H^+ . O H_2S é um ácido fraco poliprótico, que sofre dissociação, em escala limitada, em duas etapas:



Considerando que $x \text{ mol.L}^{-1}$ de H_2S se dissociem para alcançar o equilíbrio e que esta contribuição para a concentração final de H^+ seja desprezível em relação à do HCl :

Espécies que reagem	Concentrações iniciais (mol.L^{-1})	Varição da concentração (mol.L^{-1})	Concentração no equilíbrio (mol.L^{-1})
H_2S	0,100	-x	$0,100 - x \cong 0,100$
H^+	0,300	+x	$0,300 + x \cong 0,300$
HS^-	0	+x	x

Substituindo estes valores na expressão da primeira constante de dissociação:

$$K_{a_1} = \frac{[H^+][HS^-]}{[H_2S]} = \frac{(0,300)(x)}{0,100} = 1,1 \times 10^{-7} \quad \therefore x = 3,67 \cdot 10^{-8}$$

O valor obtido confirma a hipótese de que o H^+ proveniente do H_2S pode ser desprezado. Fazemos agora os cálculos da segunda dissociação, considerando que $y \text{ mol.L}^{-1}$ de HS^- se dissociam para alcançar o equilíbrio. Como o valor da constante de equilíbrio desta reação é muito pequeno, podemos provavelmente considerar y e desprezível em relação às concentrações iniciais de HS^- e H^+ .

Espécies que reagem	Concentrações iniciais (mol.L ⁻¹)	Varição da concentração (mol.L ⁻¹)	Concentração no equilíbrio (mol.L ⁻¹)
HS ⁻	$3,67 \times 10^{-8}$	-y	$\cong 3,67 \times 10^{-8}$
H ⁺	0,300	+y	$0,300 + y \cong 0,300$
S ²⁻	0	+y	y

Substituindo estes valores na expressão da constante de equilíbrio:

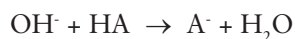
$$K_{a_2} = \frac{[H^+][S^{2-}]}{[HS^-]} = \frac{(0,300)(y)}{3,67 \times 10^{-8}} = 1,0 \times 10^{-14} \quad \therefore \quad y = [S^{2-}] = 1,22 \times 10^{-21} \text{ mol.L}^{-1}$$

O valor de y é realmente desprezível comparado com $3,67 \times 10^{-8}$, confirmando a validade da hipótese.

Soluções-tampão

Uma solução-tampão (ou, simplesmente, um tampão) é uma solução cujo pH apresenta variação relativamente pequena após a adição de uma quantidade limitada de ácido ou base forte. A variação de pH observada é bem inferior à que ocorreria se a mesma quantidade de ácido ou base forte fosse adicionada à água pura, por exemplo.

Um tampão de pH ácido é formado pela mistura de um ácido fraco (HA) com um sal solúvel, derivado desse ácido fraco, contendo sua base conjugada (A⁻). As reações que evitam que o pH sofra grandes variações quando da adição de ácidos ou bases fortes (adição de H⁺ ou OH⁻, respectivamente) são as seguintes:



O H⁺ adicionado reage com a base conjugada do ácido fraco presente na solução (A⁻), formando o ácido fraco não dissociado (HA). O OH⁻ adicionado é neutralizado pelo ácido fraco (HA) presente na solução, formando sua base conjugada (A⁻) e água. A capacidade de resistir à variação do pH é limitada pela quantidade de espécies A⁻ e HA disponíveis para reagir. Quando o “estoque” é consumido, novas adições de ácido ou base forte provocarão grandes variações de pH.

Como podemos calcular o pH de uma solução-tampão? Para isto, basta lembrar que o equilíbrio de dissociação do ácido fraco tem que ser respeitado.



Porém, no caso do tampão, há duas fontes de A^- : a proveniente da dissociação do ácido fraco e aquela que vem do sal solúvel da base conjugada. Em geral, a fração originada pelo primeiro processo é pequena, podendo ser considerada desprezível quando comparada com a parcela produzida pela dissolução do sal. Assim, a concentração de A^- será determinada pela concentração do sal solúvel:

$$[\text{A}^-] = [\text{A}^-]_{\text{dissolução do sal}} + [\text{A}^-]_{\text{dissociação do HA}} \cong [\text{A}^-]_{\text{dissolução do sal}} = (\hat{\text{ânion}})$$

A concentração de HA no equilíbrio é aproximadamente igual à concentração original do ácido fraco, pois, em geral, considera-se que a parcela que se dissocia é desprezível em relação à quantidade total de ácido presente inicialmente.

$$[\text{HA}] = (\hat{\text{ácido}}) - (\text{HA})_{\text{dissociado}} \cong (\hat{\text{ácido}})$$

Fazendo $-\log$ de ambos os lados da equação de K_a e aplicando as aproximações que acabamos de discutir, chegamos à expressão conhecida como a *Equação de Henderson-Hasselbalch*, que permite calcular o pH de um tampão ácido:

$$-\log K_a = -\log \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \quad \therefore \quad \text{p}K_a = -\log[\text{H}^+] - \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = \text{pH} - \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \quad \text{ou} \quad \text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{(\hat{\text{ânion}})}{(\hat{\text{ácido}})}$$



Analisando a expressão da Equação de Henderson-Hasselbalch, observamos que há uma maneira muito simples de preparar um tampão de um determinado pH. Basta escolher um ácido fraco cujo $\text{p}K_a$ seja do mesmo valor do pH desejado e preparar uma solução contendo concentrações iguais deste ácido e de um sal solúvel derivado dele. Assim, o termo $\log [(\hat{\text{ânion}})/(\hat{\text{ácido}})]$ terá valor igual a $\log [1]$, que é zero, fazendo com que o pH do tampão seja igual ao $\text{p}K_a$ do ácido fraco utilizado.

Qual seria, por exemplo, o pH de um tampão preparado com concentrações de $1,00 \text{ mol.L}^{-1}$ de ácido acético (representado de forma simplificada como HAc) e $0,80 \text{ mol.L}^{-1}$ de acetato de sódio (sal solúvel contendo o íon acetato, que é a base conjugada do ácido acético, representado de forma simplificada como NaAc)? Na **Tabela 6.2**, vemos que o pK_a do ácido acético é 4,74. Substituindo os valores conhecidos na Equação de Henderson-Hasselbalch:

$$\text{pH} = 4,74 + \log \frac{0,80}{1,00} = 4,64$$

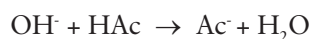
Podemos verificar se a aproximação embutida nesta expressão (a concentração do acetato é determinada pela parcela proveniente da dissolução do NaAc) é realmente válida. Para isto, calculamos a concentração do acetato proveniente da dissociação do ácido fraco, que será igual à concentração do H^+ (dada por $10^{-\text{pH}}$) presente na solução, e comparamos o valor obtido com a concentração do acetato proveniente da dissolução do sal

$$[\text{Ac}^-]_{\text{dissociação do HA}} = [\text{H}^+] = 10^{-4,64} = 2,29 \times 10^{-5} \ll 0,80 = [\text{Ac}^-]_{\text{dissolução do NaAc}}$$

$$\frac{[\text{Ac}^-]_{\text{dissociação do HA}}}{[\text{Ac}^-]_{\text{dissociação do HA}} + [\text{Ac}^-]_{\text{dissolução do NaAc}}} \times 100 = \frac{2,29 \times 10^{-5}}{2,29 \times 10^{-5} + 0,80} \times 100 = 0,0029\%$$

Constatamos que, realmente, a aproximação é válida, pois a parcela do acetato gerada pela dissociação do ácido fraco é muito menor que a resultante da dissolução do acetato de sódio, representando apenas cerca de 0,003% do total.

Se adicionarmos a este tampão $0,300 \text{ mol.L}^{-1}$ de NaOH, uma base forte, qual será a variação de pH da solução? O sistema reage neutralizando a base adicionada com parte de seu “estoque” de ácido fraco:



Conhecendo a estequiometria da reação, podemos calcular as novas concentrações das espécies presentes. Há ácido suficiente para consumir toda a base adicionada. A concentração final do HAc será dada pela diferença entre o que estava presente inicialmente e o que foi consumido

na reação de neutralização (um mol de ácido é consumido por mol de base adicionado). A concentração final do acetato será a soma do que havia inicialmente com o que foi produzido pela reação (um mol de Ac^- é produzido por mol de base adicionado):

Espécies que reagem	Concentrações iniciais (mol.L ⁻¹)	Varição da concentração (mol.L ⁻¹)	Concentração no equilíbrio (mol.L ⁻¹)
OH ⁻	0,300	-0,300	≅0
HAc	1,00	-0,300	0,700
Ac ⁻	0,800	+0,300	1,10

Para calcular o novo pH, basta lembrar que, como sempre, o equilíbrio de dissociação do ácido acético terá que ser respeitado. Assim:

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{Ac}^-]}{[\text{HAc}]} \quad \therefore [\text{H}^+] = K_a \frac{[\text{HAc}]}{[\text{Ac}^-]} = 1,80 \times 10^{-5} \times \frac{0,700}{1,10} = 1,15 \times 10^{-5}$$

$$\text{pH} = -\log [\text{H}^+] = -\log (1,15 \times 10^{-5}) = 4,94$$

$$\Delta\text{pH} = 4,94 - 4,64 = +0,30$$

A variação de pH observada foi de apenas 0,3 unidade. Se a mesma quantidade de base forte fosse adicionada à água pura, a variação seria consideravelmente maior:

$$[\text{OH}^-] = 0,300 \text{ mol.L}^{-1} \quad \therefore \text{pOH} = -\log [\text{OH}^-] = 0,523$$

$$\Delta\text{pH} = 14,0 - \text{pOH} = 14,0 - 0,523 = 13,48$$

ATIVIDADE

Atende ao Objetivo 5

5. Calcule o pH de uma solução-tampão que contém 0,500 mol.L⁻¹ de formiato de sódio e 0,350 mol.L⁻¹ de ácido fórmico ($K_a = 1,80 \times 10^{-4}$). Qual seria a variação de pH se 0,10 moles de ácido clorídrico fossem adicionados a 0,50 L deste tampão?



RESPOSTA COMENTADA

Neste caso, temos um tampão de pH ácido, pois estão presentes um ácido fraco (ácido fórmico, que será representado como HFo) e um sal solúvel derivado dele (formiato de sódio, que será representado como NaFo). Lembrando que o equilíbrio de dissociação do ácido fórmico tem que ser respeitado:



Podemos fazer uma aproximação se considerarmos que o formiato proveniente da dissociação do ácido fraco é desprezível em relação ao originado pela dissolução do sal. Assim, teremos $[\text{Fo}^-] \cong 0,500 \text{ mol.L}^{-1}$ e $[\text{HFo}] \cong 0,350 \text{ mol.L}^{-1}$. Substituindo esses valores na expressão de K_a :

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{Fo}^-]}{[\text{HFo}]} = \frac{[\text{H}^+](0,500)}{(0,350)} = 1,80 \times 10^{-4} \quad \therefore \quad [\text{H}^+] = 1,26 \times 10^{-4} \quad \therefore \quad \text{pH} = 3,90$$

Considerando que o formiato proveniente da dissociação do ácido fraco tem a mesma concentração do H^+ , constatamos que a aproximação é válida, pois $1,26 \times 10^{-4}$ é muito menor que 0,500. Outra forma de chegar ao mesmo resultado é a aplicação direta da Equação de Henderson-Hasselbalch, que emprega a mesma aproximação discutida anteriormente:

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{(\text{sal})}{(\text{ácido})} = -\log(1,80 \times 10^{-4}) + \log \frac{(0,500)}{(0,350)} = 3,90$$

A adição do ácido clorídrico (um ácido forte, que se dissocia completamente em solução) representa a introdução de 0,10 mol de H^+ em 0,50 L de solução, ou seja, $0,20 \text{ mol.L}^{-1}$. O H^+ adicionado interage com o formiato presente no tampão ($\text{H}^+ + \text{Fo}^- \rightarrow \text{HFo}$), deslocando o equilíbrio de dissociação do ácido fórmico na direção da forma molecular do ácido fraco. A variação das concentrações das espécies presentes será a seguinte:

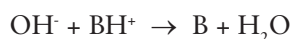
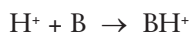
Espécies que reagem	Concentrações iniciais (mol.L^{-1})	Variação da concentração (mol.L^{-1})	Concentração no equilíbrio (mol.L^{-1})
H^+	$1,26 \times 10^{-4}$	-	$[\text{H}^+]$
Fo^-	0,500	-0,20	0,30
HFo	0,350	+0,20	0,55

Como sempre, o equilíbrio de dissociação do ácido fraco deverá ser respeitado:

$$K_a = \frac{[H^+][Fo^-]}{[HFo]} = \frac{[H^+](0,30)}{(0,55)} = 1,80 \times 10^{-4} \therefore [H^+] = 3,3 \times 10^{-4} \therefore pH = 3,5$$

A variação de pH é, portanto, de apenas 0,4 unidade.

Um tampão de pH básico é obtido através da mistura de uma base fraca (B) com um sal solúvel derivado dessa base, formado a partir de seu ácido conjugado (BH⁺). As reações a seguir evitam que o pH sofra grandes variações quando da adição de quantidades limitadas de ácidos ou bases fortes:



O H⁺ adicionado é capturado pela base fraca (B), formando seu ácido conjugado (BH⁺). O OH⁻ adicionado reage com o ácido conjugado da base fraca proveniente do sal solúvel (BH⁺), formando a base fraca (B) e água. A capacidade de resistir à variação do pH é limitada pela quantidade de espécies B e BH⁺ disponíveis para reagir. Quando o “estoque” disponível é consumido, novas adições de ácido ou base forte provocarão grandes variações de pH.

O pH deste tipo de solução-tampão pode ser calculado a partir de considerações semelhantes às feitas no caso do tampão ácido. O equilíbrio de ionização da base fraca terá que ser respeitado:



Há duas fontes de BH⁺: a ionização da base fraca e o sal solúvel de seu ácido conjugado. A fração originada pelo primeiro processo geralmente é pequena, podendo, muitas vezes, ser considerada desprezível em comparação com a parcela produzida pela dissolução do sal. Assim, a concentração de BH⁺ será determinada pela concentração do sal solúvel:

$$[\text{BH}^+] = [\text{BH}^+]_{\text{dissolução do sal}} + [\text{BH}^+]_{\text{ionização de B}} \cong [\text{BH}^+]_{\text{dissolução do sal}} = (\text{cátion})$$

A concentração de B no equilíbrio é aproximadamente igual à concentração original da base fraca, pois geralmente considera-se que a parcela que se dissocia é desprezível em relação à quantidade total de base presente inicialmente.

$$[\text{B}] = (\text{base}) - (\text{B})_{\text{ionizada}} \cong (\text{base})$$

Aplicando estas aproximações à expressão de K_b , obtemos a forma da *Equação de Henderson-Hasselbalch* para um tampão básico:

$$-\log K_b = -\log \frac{[\text{BH}^+][\text{OH}^-]}{[\text{B}]} \quad \therefore \quad \text{p}K_b = -\log[\text{OH}^-] - \log \frac{[\text{BH}^+]}{[\text{B}]} = \text{pOH} - \log \frac{[\text{BH}^+]}{[\text{B}]}$$

$$\text{pOH} = \text{p}K_b + \log \frac{[\text{BH}^+]}{[\text{B}]} \quad \text{ou} \quad \text{pOH} = \text{p}K_b + \log \frac{(\text{cátion})}{(\text{base})}$$

Analisando esta expressão, vemos que aqui, como no caso do tampão de pH ácido, há uma forma simples de preparar uma solução de um determinado pH. Basta escolher uma base fraca cujo $\text{p}K_b$ seja do mesmo valor do pOH desejado (lembrando que, a 25°C, o $\text{pOH} = 14 - \text{pH}$) e preparar uma solução com concentrações iguais desta base fraca e de um sal solúvel derivado dela. Assim, o termo $\log (\text{cátion})/(\text{base})$ será igual a $\log 1$, que é zero, fazendo com que o pOH seja igual ao $\text{p}K_b$.

ATIVIDADE

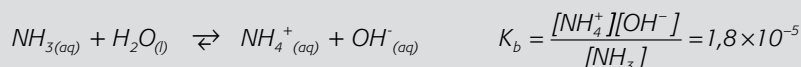
Atende ao Objetivo 5

6. Calcule o pH de uma solução-tampão que contém 0,45 mol.L⁻¹ de cloreto de amônio e 0,30 mol.L⁻¹ de amônia ($K_b = 1,80 \times 10^{-5}$). Qual seria a variação de pH se 0,15 moles de ácido clorídrico fossem adicionados a 1,0 L desse tampão?



RESPOSTA COMENTADA

Neste caso, temos um tampão de pH básico, pois estão presentes uma base fraca (amônia, NH_3) e um sal solúvel derivado dela (cloreto de amônio, NH_4Cl). Lembrando que o equilíbrio de dissociação da amônia tem que ser respeitado:



Há duas fontes de íon amônio (NH_4^+): a ionização da base fraca e a dissolução do sal. Aqui também faremos a aproximação de considerar a parcela produzida pela base fraca como sendo desprezível em relação à concentração do cátion formado pelo sal solúvel. Assim, temos $[NH_4^+] \cong 0,45 \text{ mol.L}^{-1}$ e $[NH_3] \cong 0,30 \text{ mol.L}^{-1}$. Substituindo estes valores na expressão de K_b :

$$K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]} = \frac{(0,45)[OH^-]}{(0,30)} = 1,8 \times 10^{-5} \quad \therefore [OH^-] = 1,2 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$pOH = -\log [OH^-] = -\log (1,2 \times 10^{-5}) = 4,9$$

$$pH = 14 - pOH = 9,1 \quad (\text{a } 25^\circ\text{C})$$

Considerando que o íon amônio proveniente da dissociação da base fraca tem a mesma concentração do OH^- , constatamos que a aproximação é válida, pois $1,2 \times 10^{-5}$ é muito menor que 0,45. Outra forma de chegar ao mesmo resultado é a aplicação direta da Equação de Henderson-Hasselbalch, que emprega a mesma aproximação discutida anteriormente:

$$pOH = pK_b + \log \frac{(\text{cátion})}{(\text{base})} = -\log(1,8 \times 10^{-5}) + \log \frac{(0,45)}{(0,30)} = 4,9 \quad \therefore pH = 14 - 4,9 = 9,1$$

A adição do ácido clorídrico (um ácido forte, que se dissocia completamente em solução) representa a introdução de $0,15 \text{ mol.L}^{-1}$ de H^+ , que interage com a amônia presente no tampão ($H^+ + NH_3 \times NH_4^+$), formando mais íon amônio. A variação das concentrações das espécies presentes será a seguinte:

Espécies que reagem	Concentrações iniciais (mol.L^{-1})	Variação da concentração (mol.L^{-1})	Concentração no equilíbrio (mol.L^{-1})
OH^-	$1,2 \times 10^{-5}$?	$[OH^-]$
NH_3	0,30	-0,15	0,15
NH_4^+	0,45	+0,15	0,60

O equilíbrio de ionização da base fraca terá que ser respeitado:

$$K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]} = \frac{(0,60)[OH^-]}{(0,15)} = 1,8 \times 10^{-5} \therefore [OH^-] = 4,5 \times 10^{-6} \therefore pOH = 5,3$$

$$pH = 14 - pOH = 8,7$$

A variação do pH será de apenas 0,4 unidade.

Hidrólise

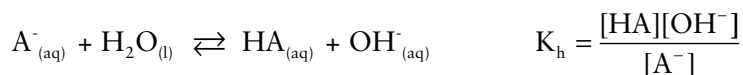
Quando um sal é dissolvido em água, observa-se que o pH da solução resultante varia, podendo ser neutro ($pH = 7,0$ – a $25^\circ C$), básico ($pH > 7,0$) ou ácido ($pH < 7,0$), conforme a natureza dos cátions e dos ânions produzidos.

Quando os cátions e os ânions são associados a bases fortes e ácidos fortes, respectivamente, as espécies formadas permanecem inalteradas na solução. A única fonte de H^+ e OH^- é a dissociação da água, o que faz com que o pH da solução seja neutro. Este é o caso das soluções de sais formados pela reação de neutralização entre um ácido forte e uma base forte.

Contudo, quando temos a presença de ânions provenientes de ácidos fracos ou de cátions provenientes de bases fracas, estes reagem com o solvente (água), sofrendo um processo conhecido como hidrólise, fazendo com que o pH da solução resultante não seja neutro.

Quando está presente um ânion (A^-) que é a base conjugada de um ácido fraco (HA), sua interação com a água produz a forma não dissociada do ácido fraco e uma hidroxila, fazendo com que a solução aquosa adquira pH básico. Este é o caso de sais derivados da reação de neutralização de um ácido fraco com uma base forte. O ácido fraco fornece o ânion que sofre hidrólise, e a base forte fornece um cátion que permanece inalterado em solução.

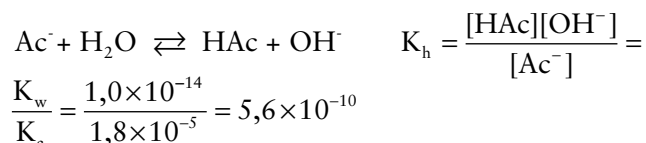
Estabelece-se um equilíbrio, ao qual associamos uma constante, a constante de hidrólise (K_h).



O valor da constante de hidrólise do ânion pode ser obtido fazendo-se a razão entre a constante do produto iônico da água (K_w) e a constante de dissociação do ácido fraco (K_a):

$$\frac{K_w}{K_a} = \frac{[H^+][OH^-]}{[H^+][A^-]/[HA]} = \frac{[HA][OH^-]}{[A^-]} = K_h$$

Uma solução 0,50 mol.L⁻¹ de acetato de sódio (NaAc) deverá, portanto, apresentar pH básico, pois as espécies solvatadas incluem o ânion acetato (Ac⁻), que é a base conjugada de um ácido fraco (ácido acético, HAc, K_a = 1,8 × 10⁻⁵), que irá sofrer hidrólise, produzindo OH⁻, conforme a reação abaixo, e um cátion (Na⁺), derivado de uma base forte (NaOH), que não sofre hidrólise.



Se considerarmos que x mol.L⁻¹ de acetato sofrem hidrólise para que o sistema alcance o equilíbrio, podemos determinar o pH da solução fazendo o mesmo tipo de cálculo empregado anteriormente em outras situações semelhantes. Se considerarmos que a fração do acetato que se hidrolisa é pequena comparada com a quantidade presente inicialmente, podendo, portanto, ser desprezada:

Espécies que reagem	Concentrações iniciais (mol.L ⁻¹)	Varição da concentração (mol.L ⁻¹)	Concentração no equilíbrio (mol.L ⁻¹)
Ac ⁻	0,50	-x	0,50 - x ≅ 0,50 (Concentração inicial - variação desprezível ≅ concentração inicial)
HAc	0	+x	x
OH ⁻	≅ 0	+x	x

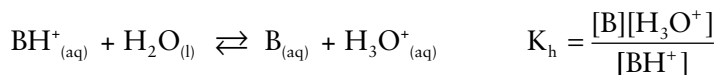
Substituindo os valores na expressão de K_h:

$$K_h = \frac{[HAc][OH^-]}{[Ac^-]} = \frac{(x)(x)}{0,50} = 5,6 \times 10^{-10} \therefore x = [OH^-] = 1,7 \times 10^{-5} \therefore pOH = 4,8$$

A aproximação feita é válida, pois 1,7 × 10⁻⁵ é realmente desprezível comparado a 0,50. pH = 14 - pOH = 9,2. O pH é, como esperado, básico.

Quando está presente na solução um cátion (BH⁺) que é o ácido conjugado de uma base fraca (B), sua interação com a água produz a forma não ionizada da base fraca e um íon H₃O⁺, fazendo com que a solução aquosa adquira pH ácido. Esse é o caso de sais derivados da

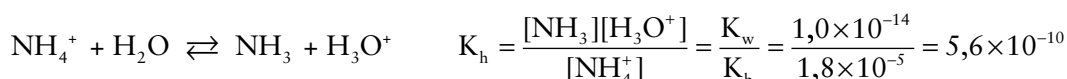
reação de neutralização de uma base fraca com um ácido forte. A base fraca fornece o cátion, que sofre hidrólise; e o ácido forte fornece um ânion, que permanece inalterado em solução.



O valor da constante de hidrólise do cátion pode ser obtido fazendo-se a razão entre a constante do produto iônico da água (K_w) e a constante de dissociação da base fraca (K_b):

$$\frac{K_w}{K_b} = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{BH}^+][\text{OH}^-]/[\text{B}]} = \frac{[\text{B}][\text{H}^+]}{[\text{BH}^+]} = K_h$$

Uma solução $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ de cloreto de amônio (NH_4Cl) deverá, portanto, apresentar pH ácido, pois encontraremos em solução um cátion (amônio, NH_4^+) que é o ácido conjugado de uma base fraca (amônia, NH_3 , $K_b = 1,8 \times 10^{-5}$), que irá sofrer hidrólise, produzindo H^+ , conforme a reação abaixo, e um ânion (cloreto, Cl^-), derivado de um ácido forte (ácido clorídrico, HCl), que não sofre hidrólise.



Se considerarmos que $x \text{ mol.L}^{-1}$ de íon amônio sofrem hidrólise para que o sistema alcance o equilíbrio, podemos determinar o pH da solução. Se considerarmos que a fração do cátion que se hidrolisa é desprezível em relação à quantidade presente inicialmente:

Espécies que reagem	Concentrações iniciais (mol.L^{-1})	Varição da concentração (mol.L^{-1})	Concentração no equilíbrio (mol.L^{-1})
NH_4^+	0,10	-x	$0,10 - x \cong 0,10$
NH_3	0	+x	x
H_3O^+ (ou H^+)	$\cong 0$	+x	x

Substituindo esses valores na expressão de K_h :

$$K_h = \frac{[\text{NH}_3][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+]} = \frac{(x)(x)}{0,10} = 5,6 \times 10^{-10} \therefore x = [\text{H}^+] = 7,5 \times 10^{-6} \therefore \text{pH} = 5,1$$

A aproximação feita é válida, pois $7,5 \times 10^{-6}$ é realmente desprezível comparado a 0,10. O pH é, como esperado, ácido.

Ainda falta analisarmos um outro caso possível. O que acontece com o pH da solução quando temos um sal solúvel formado por um cátion derivado de uma base fraca e um ânion derivado de um ácido fraco? Nesta situação, tanto o cátion quanto o ânion sofrem hidrólise, produzindo íons H^+ e OH^- , respectivamente. O pH da solução será determinado pelo processo de hidrólise que se der em maior grau de extensão, ou seja, pela reação de hidrólise que apresentar a maior constante de equilíbrio (K_h).



Podemos resumir nossas observações sobre a faixa de pH alcançado pelas soluções aquosas dos diversos tipos de sais na **tabela** a seguir:

Origem do sal (cátion / ânion)	pH da solução aquosa
<i>base forte / ácido forte</i>	7 (neutro)
<i>base forte / ácido fraco</i>	> 7 (básico)
<i>base fraca / ácido forte</i>	< 7 (ácido)
<i>base fraca / ácido fraco</i>	<i>depende da natureza do sal</i>

ATIVIDADE

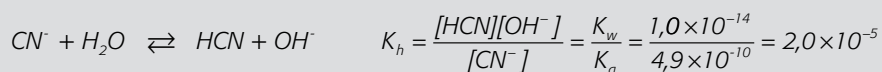
Atende ao Objetivo 6

7. Calcule o pH e o percentual de hidrólise de uma solução $0,050 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de KCN.



RESPOSTA COMENTADA

Este sal é formado por um cátion (K^+) proveniente de uma base forte (KOH) e um ânion (CN^-) que vem de um ácido fraco (HCN). O cianeto sofrerá hidrólise, segundo a reação adiante, cuja constante de equilíbrio (K_h) pode ser calculada a partir do K_a do HCN, obtido na **Tabela 6.2**:



Considerando que $x \text{ mol.L}^{-1}$ do cianeto sofrem hidrólise para que o sistema atinja o equilíbrio e que este valor é desprezível em relação à concentração inicial:

Espécies que reagem	Concentrações iniciais (mol.L^{-1})	Varição da concentração (mol.L^{-1})	Concentração no equilíbrio (mol.L^{-1})
CN^-	0,050	-x	$0,050 - x \cong 0,050$
HCN	0	+x	x
OH^-	$\cong 0$	+x	x

Substituindo os valores na expressão de K_h :

$$K_h = \frac{[\text{HCN}][\text{OH}^-]}{[\text{CN}^-]} = \frac{(x)(x)}{0,050} = 2,0 \times 10^{-5} \quad \therefore x = [\text{OH}^-] = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

Vamos agora calcular o percentual de hidrólise para verificar se a aproximação é realmente válida:

$$\% \text{ hidrólise} = \frac{x}{[\text{CN}^-]} \times 100 = \frac{1,0 \times 10^{-3}}{0,050} \times 100 = 2,0\%$$

A aproximação é, portanto, válida.

ATIVIDADE FINAL

Seja uma solução aquosa $0,50 \text{ mol.L}^{-1}$ de ácido acético. Calcule seu pH a 25°C . Se adicionarmos $0,50 \text{ mol.L}^{-1}$ de acetato de sódio, qual será o pH da solução resultante? Se adicionarmos $0,20 \text{ mol.L}^{-1}$ de NaOH, qual será a variação de pH? Nessas condições, alguma das espécies presentes sofre hidrólise?

RESPOSTA COMENTADA

Na solução aquosa, estabelece-se o equilíbrio de dissociação do ácido acético:



Considerando que $x \text{ mol.L}^{-1}$ se dissociem para que o sistema alcance o equilíbrio e que este valor, por ser reduzido, provavelmente pode ser desprezado em relação à concentração inicial:

Espécies que reagem	Concentrações iniciais (mol.L ⁻¹)	Varição da concentração (mol.L ⁻¹)	Concentração no equilíbrio (mol.L ⁻¹)
HAc	0,50	-x	0,50 - x \cong 0,50
H ⁺	\cong 0	+x	x
Ac ⁻	0	+x	x

Substituindo estes valores na expressão da constante de equilíbrio:

$$K_a = \frac{[H^+][Ac^-]}{[HAc]} = \frac{(x)(x)}{0,50} = 1,8 \times 10^{-5} \quad \therefore \quad x = [H^+] = 3,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

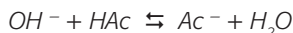
Este valor é realmente desprezível em relação a 0,50 (apenas 0,6%), confirmando a hipótese adotada. Podemos então calcular o pH:

$$pH = -\log [H^+] = 2,5$$

Se adicionarmos acetato de sódio a esta solução, formaremos um tampão, pois estarão presentes um ácido fraco – o acético – e um sal solúvel derivado deste ácido – o acetato de sódio. Para calcular o pH, podemos empregar a Equação de Henderson-Hasselbalch:

$$pH = pK_a + \log \frac{(\text{ânion})}{(\text{ácido})} = 4,74 + \log \frac{0,50}{0,50} = 4,74$$

Quando adicionamos uma base forte a este tampão, a seguinte reação evita que o pH sofra uma grande variação:



Espécies que reagem	Concentrações iniciais (mol.L ⁻¹)	Varição da concentração (mol.L ⁻¹)	Varição da concentração (mol.L ⁻¹)
HAc	0,50	-0,20	0,30
H ⁺	$10^{-4,74} = 1,8 \times 10^{-5}$?	x
Ac ⁻	0,50	+0,20	0,70

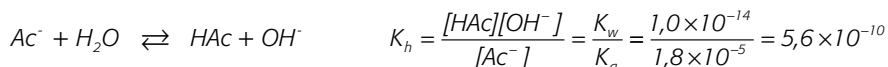
Substituindo estes valores na expressão da constante de dissociação do ácido acético:

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{Ac}^-]}{[\text{HAc}]} = \frac{(x)(0,70)}{0,50} = 1,8 \times 10^{-5} \quad \therefore x = [\text{H}^+] = 1,3 \times 10^{-5} \quad \therefore \text{pH} = 4,89$$

A variação de pH é, portanto, de +0,15 unidades.

O ânion acetato é a base conjugada de um ácido fraco – o acético –, logo, sofre hidrólise em solução aquosa, segundo a reação a seguir.

A constante de equilíbrio desta reação é dada por K_w/K_a :



RESUMO

A escala de pH foi definida ($\text{pH} = -\log [\text{H}^+]$) como uma maneira prática de reportar a concentração dos íons H^+ em solução aquosa. Soluções com $\text{pH} = 7$, a 25°C , são ditas neutras ($[\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$), enquanto soluções com $\text{pH} > 7$ são básicas e com $\text{pH} < 7$ são ácidas. Demonstrou-se que $\text{pH} + \text{pOH} = \text{p}K_w (= 14, \text{ a } 25^\circ\text{C})$.

Ácidos e bases fortes de Arrhenius dissociam-se completamente em solução aquosa, liberando H^+ ou OH^- , respectivamente. Ácidos e bases fracas dissociam-se apenas parcialmente em solução, em geral em um grau de extensão limitado. Estabelece-se um equilíbrio entre as formas moleculares e as espécies carregadas, com uma constante de equilíbrio correspondente: K_a (constante de dissociação do ácido fraco) e K_b (constante de ionização da base fraca). Quanto menor o valor desta constante, mais fraco é o ácido ou a base. Para um par ácido-base conjugado, demonstrou-se que $K_a \times K_b = K_w$.

Ácidos polipróticos são aqueles capazes de liberar mais de um íon H^+ em solução aquosa. A cada etapa de dissociação corresponde um equilíbrio, caracterizado por uma constante K_a própria. A cada etapa, a constante vai diminuindo de valor, pois vai ficando progressivamente mais difícil liberar um próton de espécies de carga negativa cada vez maior.

Um tampão de pH ácido é uma solução formada por um ácido fraco (ou uma base fraca, no caso do tampão de pH básico) e um sal solúvel derivado deste (ou desta), que é capaz de evitar grandes variações de pH quando são adicionadas quantidades limitadas de ácidos ou bases fortes. O pH (ou pOH) de um tampão pode ser calculado pela Equação de Henderson-Hasselbalch: $pH = pK_a + \log \left[\frac{[\text{ânion}]}{[\text{ácido}]} \right]$ para tampões ácidos; e $pOH = pK_b + \log \left[\frac{[\text{cátion}]}{[\text{base}]} \right]$ para tampões básicos. Uma forma simples de preparar um tampão de um determinado pH (ou pOH) é escolher um ácido fraco (ou base fraca) cujo pK_a (ou pK_b) seja igual ao pH (ou pOH) desejado e preparar uma solução que contenha concentrações iguais deste ácido (ou base) e do sal correspondente.

Quando um sal é dissolvido em água, o pH da solução resultante varia, conforme a natureza dos cátions e dos ânions produzidos. Ânions provenientes de ácidos fracos sofrem hidrólise em solução aquosa, produzindo a forma molecular do ácido fraco e íons OH^- , fazendo a solução ficar básica. Cátions provenientes de bases fracas também sofrem hidrólise, produzindo a forma molecular da base fraca e íons H^+ , fazendo a solução ficar básica. Estabelece-se um equilíbrio, ao qual associamos uma constante, a constante de hidrólise (K_h). Quando ambos os tipos de espécies estão presentes, o pH da solução final é determinado pelo processo de hidrólise que apresentar K_h mais elevada. Demonstrou-se que, para os ânions, $K_h = K_w/K_a$, e que, para os cátions, $K_h = K_w/K_b$.

INFORMAÇÕES SOBRE A PRÓXIMA AULA

Na próxima aula, iniciaremos os estudos sobre eletroquímica. Serão discutidas reações redox e o processo de eletrólise.

Soluções e equilíbrio de solubilidade

AULA 7

Metas da aula

Apresentar o conceito de equilíbrio em sistemas nos quais estão presentes sólidos pouco solúveis em meio aquoso.

objetivos

Esperamos que, após o estudo do conteúdo desta aula, você seja capaz de:

1. calcular a solubilidade em água de uma substância, a partir do valor da sua constante do produto de solubilidade;
2. calcular, a partir da solubilidade em água de uma substância, o valor de sua constante do produto de solubilidade;
3. prever, a partir das concentrações iniciais das espécies presentes em solução, se haverá formação de um precipitado;
4. determinar como separar duas espécies em solução por meio de precipitação seletiva;
5. determinar o efeito da presença de um íon comum sobre a solubilidade de uma substância;
6. determinar o efeito da formação de um íon complexo sobre a solubilidade de uma substância.

Pré-requisito

Para que você tenha mais facilidade na compreensão desta aula, é importante que tenha entendido o conceito de constante de equilíbrio de uma reação e o Princípio de Le Châtelier, e que saiba utilizá-los para calcular a composição do meio reacional no equilíbrio, a partir das condições iniciais (Aula 4).

INTRODUÇÃO

Em aulas anteriores, apresentamos e desenvolvemos o conceito de equilíbrio envolvendo reações químicas (Aula 4) e suas aplicações em soluções aquosas de ácidos e bases (Aula 6). Nesta aula, vamos aplicar esses conhecimentos na análise de situações nas quais se estabelece um equilíbrio entre um sólido pouco solúvel e as espécies provenientes de sua dissolução parcial em água, o solvente mais comum e mais importante da natureza.

Solubilidade de sólidos iônicos

A solubilidade de um sólido iônico em água é determinada pelo balanço entre duas tendências opostas: a atração entre os íons de cargas opostas que formam a estrutura do composto, que tende a mantê-lo no estado sólido, e a interação entre estes íons e as moléculas de água, que tende a provocar a dissolução e estabiliza-los em solução.

A água é um bom solvente para sólidos iônicos, pois, apesar de a molécula de água ser eletricamente neutra, apresenta um dipolo permanente, devido à diferença de eletronegatividade de seus constituintes: o átomo de O apresenta carga residual negativa, enquanto os átomos de H possuem carga residual positiva. Os cátions (íons de carga positiva) interagem com o lado negativo, enquanto os ânions (íons de carga negativa) interagem com o lado positivo das moléculas de água. As espécies que se dissolvem são rodeadas pelas moléculas do solvente, que têm o efeito de estabilizá-las em solução, pois evitam que os cátions e ânions se combinem novamente.

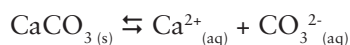
É difícil estimar a solubilidade de um composto. No entanto, podemos resumir algumas observações experimentais para uma série de tipos de compostos iônicos:

- nitratos (NO_3^{2-}) → são todos solúveis;
- cloretos (Cl^-) → na maioria, solúveis; exceções: AgCl , Hg_2Cl_2 , PbCl_2 ;
- brometos (Br^-) → na maioria, solúveis; exceções: AgBr , Hg_2Br_2 , PbBr_2 ;
- iodetos (I^-) → na maioria, solúveis; exceções: AgI , Hg_2I_2 , PbI_2 ;
- sulfatos (SO_4^{2-}) → na maioria, solúveis; exceções: SrSO_4 , BaSO_4 , Hg_2SO_4 , PbSO_4 ;
- carbonatos (CO_3^{2-}) → na maioria, insolúveis; exceções: $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ e os de cátions de metais alcalinos (grupo 1A da tabela periódica);

- hidróxidos (OH^-) → na maioria, insolúveis; exceções: $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Sr}(\text{OH})_2$, $\text{Ba}(\text{OH})_2$ e os de cátions de metais alcalinos (grupo 1A da tabela periódica);
- sulfetos (S^{2-}) → na maioria, insolúveis; exceções: $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, CaS , SrS , BaS e os de cátions de metais alcalinos (grupo 1A da tabela periódica);
- fosfatos (PO_4^{2-}) → na maioria, insolúveis; exceções: $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ e os de cátions de metais alcalinos (grupo 1A da tabela periódica).

A constante do produto de solubilidade (K_{ps})

Quando a solução atinge a saturação, ou seja, quando foi dissolvido tudo o que era possível nas condições em que se trabalha, estabelece-se um equilíbrio entre o sólido e as espécies oriundas de sua dissolução parcial. No caso do carbonato de cálcio, por exemplo, temos o seguinte equilíbrio numa solução aquosa saturada:



A constante de equilíbrio associada a esse processo seria:

$$K = \frac{[\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{CaCO}_{3(s)}]}$$

Porém, é preciso lembrar-se do que discutimos na Aula 4: a concentração de um sólido é constante, independentemente da quantidade de sólido presente, podendo, portanto, ser incorporada ao valor da constante de equilíbrio. A expressão resultante é conhecida como a *constante do produto de solubilidade* (K_{ps}):

$$K_{ps} = K \times [\text{CaCO}_{3(s)}] = [\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}]$$

Tabela 7.1: Constantes do produto de solubilidade de diversas substâncias, a 25°C

Substância	K_{ps}	Substância	K_{ps}
$\text{Ag}_2\text{H}_3\text{O}_2$	$2,3 \times 10^{-3}$	$\text{Fe}(\text{OH})_2$	$2,0 \times 10^{-15}$
Ag_2CO_3	$8,2 \times 10^{-12}$	$\text{Fe}(\text{OH})_3$	$1,1 \times 10^{-36}$
AgCl	$1,7 \times 10^{-10}$	FeC_2O_4	$2,1 \times 10^{-7}$
AgBr	$5,0 \times 10^{-13}$	FeS	$3,7 \times 10^{-19}$
AgI	$8,5 \times 10^{-17}$	Hg_2Cl_2	$2,0 \times 10^{-18}$

Ag ₂ CrO ₄	1,9 × 10 ⁻¹²	HgS	1,6 × 10 ⁻⁵⁴
AgCN	1,6 × 10 ⁻¹⁴	Mg(OH) ₂	1,2 × 10 ⁻¹¹
Ag ₂ S	2,0 × 10 ⁻⁴⁹	MgC ₂ O ₄	8,6 × 10 ⁻⁵
Al(OH) ₃	2,0 × 10 ⁻³³	MnS	7,0 × 10 ⁻¹⁶
BaCO ₃	8,1 × 10 ⁻⁹	NiS	2,0 × 10 ⁻²¹
BaCrO ₄	2,4 × 10 ⁻¹⁰	PbCl ₂	1,6 × 10 ⁻⁵
BaF ₂	1,7 × 10 ⁻⁶	PbCrO ₄	1,8 × 10 ⁻¹⁴
BaSO ₄	1,5 × 10 ⁻⁹	PbC ₂ O ₄	2,7 × 10 ⁻¹¹
CaCO ₃	9,0 × 10 ⁻⁹	PbSO ₄	2,0 × 10 ⁻⁸
CaF ₂	1,7 × 10 ⁻¹⁰	PbS	7 × 10 ⁻²⁷
CaSO ₄	2,0 × 10 ⁻⁴	Sn(OH) ₂	5,0 × 10 ⁻²⁶
Cós	7,0 × 10 ⁻²³	SnS	1,0 × 10 ⁻²⁶
CuS	8,5 × 10 ⁻³⁶	Zn(OH) ₂	4,5 × 10 ⁻¹⁷
Cu ₂ S	2,0 × 10 ⁻⁴⁷	ZnS	1,2 × 10 ⁻²³

Uma das informações mais diretas que o valor da constante do produto de solubilidade fornece é a possibilidade de calcular a solubilidade em água da substância em questão, na temperatura considerada (ao longo de toda esta aula, salvo observação em contrário, iremos considerar que a temperatura é de 25°C). Seja, por exemplo, o sulfeto de prata (Ag₂S), cujo K_{ps} é 2,0 × 10⁻⁴⁹. Se considerarmos que x mol.L⁻¹ do sulfeto se dissolvam para que o sistema alcance o equilíbrio, serão produzidos 2x mol.L⁻¹ de Ag⁺ e x mol.L⁻¹ de S²⁻:



Espécies em solução	Concentrações Iniciais (mol.L ⁻¹)	Varição da concentração (mol.L ⁻¹)	Concentração no equilíbrio (mol.L ⁻¹)
Ag ⁺	0	+2x	2x
S ²⁻	0	+x	x

Substituindo esses valores na expressão do K_{ps}, chegamos ao valor da solubilidade (x):

$$K_{ps} = [\text{Ag}^+]^2[\text{S}^{2-}] = (2x)^2(x) = 4x^3 = 2,0 \times 10^{-49} \quad \therefore x = 3,7 \times 10^{-17} \text{ mol.L}^{-1}$$

ATIVIDADE

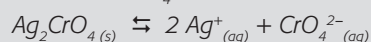


Atende ao Objetivo 1

1. Calcule a solubilidade em água do cromato de prata (Ag_2CrO_4), sabendo que seu K_{ps} é $1,9 \times 10^{-12}$.

RESPOSTA COMENTADA

Considerando que $x \text{ mol.L}^{-1}$ do cromato se dissolvam para que o sistema alcance o equilíbrio, serão produzidos $2x \text{ mol.L}^{-1}$ de Ag^+ e $x \text{ mol.L}^{-1}$ de CrO_4^{2-} :



$$K_{ps} = [\text{Ag}^+]^2 [\text{CrO}_4^{2-}] = 1,9 \times 10^{-12}$$

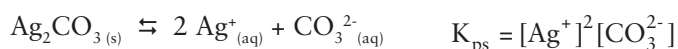
Espécies em solução	Concentrações iniciais (mol.L^{-1})	Varição da concentração (mol.L^{-1})	Concentração no equilíbrio (mol.L^{-1})
Ag^+	0	+2x	2x
CrO_4^{2-}	0	+x	x

Substituindo esses valores na expressão do K_{ps} , chegamos ao valor da solubilidade (x):

$$K_{ps} = [\text{Ag}^+]^2 [\text{CrO}_4^{2-}] = (2x)^2 (x) = 4x^3 = 1,9 \times 10^{-12} \quad \therefore$$

$$x = 7,8 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$$

Outro tipo de cálculo muito comum é, conhecendo a solubilidade em água de uma substância, obter o valor de sua constante do produto de solubilidade (K_{ps}). Se a solubilidade do carbonato de prata (Ag_2CO_3) é de $1,27 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, como podemos calcular seu K_{ps} ? Basta olhar a reação de dissolução e escrever a expressão de sua constante de equilíbrio. Para cada $x \text{ mol.L}^{-1}$ de sólido que se dissolvem, são produzidos $2x \text{ mol.L}^{-1}$ de Ag^+ e $x \text{ mol.L}^{-1}$ de CO_3^{2-} :



Espécies em solução	Concentrações iniciais (mol.L ⁻¹)	Variação da concentração (mol.L ⁻¹)	Concentração no equilíbrio (mol.L ⁻¹)
Ag ⁺	0	+2x	2x
CO ₃ ²⁻	0	+x	x

Substituindo esses valores na expressão do K_{ps} , e lembrando que a solubilidade (representada por “x”) tem o valor numérico de $1,27 \times 10^{-4}$ mol.L⁻¹, obtemos o valor dessa constante:

$$K_{ps} = [Ag^+]^2 [CO_3^{2-}] = (2x)^2 (x) = 4x^3 = 4 (1,27 \times 10^{-4})^3 = 8,2 \times 10^{-12}$$

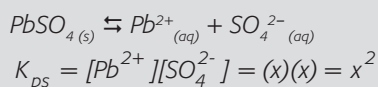
ATIVIDADE

Atende ao Objetivo 2

2. A solubilidade do PbSO₄ em água, a uma dada temperatura, é de 0,038 g.L⁻¹. Calcule o K_{ps} desse composto nestas condições:

RESPOSTA COMENTADA

O equilíbrio que se estabelece na solução é dado pela reação a seguir. Se, para alcançar o equilíbrio, x mol.L⁻¹ de PbSO₄ se dissolvem, são produzidos x mol.L⁻¹ de Pb²⁺ e igual concentração de SO₄²⁻:



Espécies em solução	Concentrações iniciais (mol.L ⁻¹)	Variação da concentração (mol.L ⁻¹)	Concentração no equilíbrio (mol.L ⁻¹)
Pb ²⁺	0	+x	x
SO ₄ ²⁻	0	+x	x

Para converter a solubilidade de g.L^{-1} para mol.L^{-1} (unidade de x na expressão do K_{ps}), basta dividi-la pelo peso molecular do PbSO_4 , que é de 303 g.mol^{-1} :

$$x = \frac{0,038 \text{ g.L}^{-1}}{303 \text{ g.mol}^{-1}} = 1,25 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$$

Substituindo esse valor na expressão do K_{ps} :

$$K_{ps} = x^2 = (1,25 \times 10^{-4})^2 = 1,6 \times 10^{-8}$$

Outro tipo de informação importante é determinar se, ao misturarmos soluções aquosas de dois ou mais sais, haverá precipitação de algum composto insolúvel. Inicialmente, é preciso determinar todas as possibilidades de formação de compostos a partir das espécies presentes, identificando quais são as pouco solúveis, segundo os critérios discutidos anteriormente nesta aula (seção intitulada “Solubilidade de sólidos iônicos”). Para cada um desses compostos, calcula-se então o *produto iônico* (Q), cujo valor é obtido substituindo-se as concentrações iniciais das espécies presentes na solução na expressão da constante do produto de solubilidade (K_{ps}) da espécie insolúvel que pode vir a se formar.

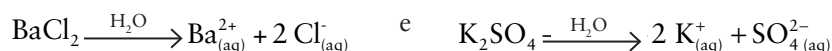
Se o valor de Q for maior que o do K_{ps} , temos uma solução supersaturada, ou seja, uma solução na qual o número de espécies provenientes da dissolução de um determinado composto está acima do permitido pela termodinâmica do sistema. Para que o equilíbrio de dissolução seja respeitado, será preciso diminuir o número de espécies em solução, o que se dá por meio da formação de precipitado. A formação desse sólido insolúvel prossegue até que a concentração das espécies em solução caia o suficiente para que o produto iônico se iguale ao K_{ps} .

Se o valor de Q for igual ao do K_{ps} , teremos uma solução saturada, ou seja, a concentração das espécies em solução é exatamente igual ao máximo que o sistema permite. Nesse caso, como o equilíbrio de solubilidade está sendo respeitado, não há formação de precipitado. A tentativa de aumentar a concentração de qualquer uma das espécies envolvidas no equilíbrio provocará precipitação.

Se o valor de Q for menor que o do K_{ps} , teremos uma solução que não atingiu a saturação, ou seja, em que ainda é possível dissolver uma

quantidade adicional limitada da substância pouco solúvel. As concentrações das espécies resultantes desta dissolução só podem aumentar até o ponto em que o valor de Q se igualar ao do K_{ps} , indicando que a saturação foi finalmente alcançada.

Se misturarmos 500 mL de uma solução $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de BaCl_2 com igual volume de solução $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ de K_2SO_4 , como podemos avaliar se haverá formação de precipitado? As observações experimentais relatadas na seção “Solubilidade de sólidos iônicos” indicam que o cloreto de bário e o sulfato de potássio são ambos compostos muito solúveis, estando, portanto, completamente dissociados em solução aquosa, formando as seguintes espécies:



Analisando as recombinações possíveis entre as espécies em solução, poderíamos observar a formação de KCl e BaSO_4 . O primeiro é um sal muito solúvel, mas o segundo é um dos poucos sulfatos de solubilidade muito limitada ($K_{ps} = 1,5 \times 10^{-9}$), sendo, portanto, possível que esse composto precipite. Para confirmar ou não essa hipótese, é preciso calcular o produto iônico nessa situação. Para isso, inicialmente temos que determinar as concentrações iniciais do Ba^{2+} e do SO_4^{2-} , levando em conta a diluição que ocorre quando as duas soluções são misturadas. Como o volume original é dobrado (estamos misturando 0,5 L de uma solução com igual volume de outra), as concentrações originais caem à metade:

$$(\text{Ba}^{2+}) = \frac{0,1 \text{ mol.L}^{-1} \times 0,5 \text{ L}}{0,5 \text{ L} + 0,5 \text{ L}} = 0,05 \text{ mol.L}^{-1};$$

$$(\text{SO}_4^{2-}) = \frac{0,2 \text{ mol.L}^{-1} \times 0,5 \text{ L}}{0,5 \text{ L} + 0,5 \text{ L}} = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$$

Substituindo esses valores na expressão do produto iônico (Q) e comparando o valor obtido ao do K_{ps} :

$$Q = (\text{Ba}^{2+})(\text{SO}_4^{2-}) = (0,05)(0,1) = 5,0 \times 10^{-3} > 1,5 \times 10^{-9} = K_{ps} \therefore$$

$$Q > K_{ps}$$

Observamos que o valor do produto iônico é muito superior ao do K_{ps} , indicando que a solução está supersaturada e que, portanto, haverá formação de precipitado.



Vamos resumir as observações que permitem prever se haverá ou não formação de precipitado. Seja Q o produto iônico, calculado substituindo-se as concentrações das espécies presentes na solução na expressão do K_{ps} de uma substância insolúvel passível de ser formada a partir destas espécies:

$Q > K_{ps} \Rightarrow$ ocorre precipitação;

$Q = K_{ps} \Rightarrow$ não há precipitação (não é possível dissolver quantidades adicionais da substância considerada, pois a solução está saturada);

$Q < K_{ps} \Rightarrow$ não há precipitação (ainda é possível dissolver quantidades limitadas da substância considerada, pois a solução ainda não está saturada).

ATIVIDADE



Atende ao Objetivo 3

3. Determine se há formação de precipitado quando são misturados 100 mL de solução $0,25 \text{ mol.L}^{-1}$ de NaF e 400 mL de solução $0,015 \text{ mol.L}^{-1}$ de $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$. (Se necessário, consulte a tabela 12.1)

RESPOSTA COMENTADA

O fluoreto de sódio e o nitrato de bário são ambos sais muito solúveis, estando, portanto, completamente dissociados em solução aquosa, formando Na^+ , F^- , Ba^{2+} e NO_3^- . As recombinações possíveis são: $\text{Na}(\text{NO}_3)_2$, que também é muito solúvel, e BaF_2 , que tem baixa solubilidade ($K_{ps} = 1,7 \times 10^{-6}$), podendo vir a precipitar. Para determinar se há formação de sólido, é preciso calcular as concentrações iniciais das espécies envolvidas, levando em conta a diluição que ocorre quando as soluções são misturadas:

$$(\text{Ba}^{2+}) = \frac{0,015 \text{ mol.L}^{-1} \times 0,4 \text{ L}}{0,4 \text{ L} + 0,1 \text{ L}} = 0,012 \text{ mol.L}^{-1}$$

$$(\text{F}^-) = \frac{0,25 \text{ mol.L}^{-1} \times 0,1 \text{ L}}{0,1 \text{ L} + 0,4 \text{ L}} = 0,050 \text{ mol.L}^{-1}$$

Substituindo esses valores na expressão do produto iônico (Q) e comparando o valor obtido ao do K_{ps} :

$$Q = (Ba^{2+})(F^{-})^2 = (0,012)(0,050)^2 = 3,0 \times 10^{-5} > 1,7 \times 10^{-6} = K_{ps}$$

$$\therefore Q > K_{ps}$$

Como o valor do produto iônico é superior ao do K_{ps} , concluímos que haverá formação de precipitado.

Separação de íons por precipitação seletiva

Podemos usar as diferenças de solubilidade entre certas substâncias para separar íons que estejam presentes na mesma solução.

Tal separação é extremamente simples e direta se apenas uma das espécies formar um composto insolúvel: ao adicionarmos íons cloreto (Cl^{-}) a uma solução contendo os cátions Ag^{+} e Na^{+} , apenas a prata irá formar uma substância insolúvel, precipitando quase toda na forma de $AgCl_{(s)}$ ($K_{ps} = 1,7 \times 10^{-10}$), deixando todo o Na^{+} em solução, uma vez que o $NaCl$ é um sal muito solúvel.

Se misturarmos 50 mL de uma solução 0,020 mol.L de Ag^{+} e 0,10 mol.L⁻¹ de Na^{+} com 50 mL de solução 0,10 mol.L⁻¹ de HCl, qual será a concentração de Ag^{+} que permanece em solução? Nesse caso, o sólido insolúvel que pode se formar é o $AgCl$ ($K_{ps} = 1,7 \times 10^{-10}$). Calculando as concentrações iniciais das espécies presentes, levando em conta a diluição causada pela mistura das soluções:

$$[Ag^{+}] = \frac{0,020 \text{ mol.L}^{-1} \times 0,05 \text{ L}}{0,05 \text{ L} + 0,05 \text{ L}} = 0,010 \text{ mol.L}^{-1} ;$$

$$[Cl^{-}] = \frac{0,10 \text{ mol.L}^{-1} \times 0,05 \text{ L}}{0,05 \text{ L} + 0,05 \text{ L}} = 0,050 \text{ mol.L}^{-1}$$

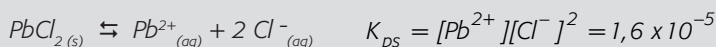
Haverá realmente formação de precipitado, pois o produto iônico é superior ao K_{ps} :

$$Q = (Ag^{+})(Cl^{-}) = (0,010)(0,050) = 5,0 \times 10^{-4} > 1,7 \times 10^{-10} = K_{ps}$$

O $AgCl$ precipitará até que as concentrações de Ag^{+} e Cl^{-} se reduzam a valores que, multiplicados, se igualem ao K_{ps} . Como o cloreto está presente em grande excesso, podemos considerar que a prata é quase completamente consumida. Para que apenas x mol.L⁻¹ de Ag^{+} permaneçam em solução, o consumo deverá ser de $(0,010 - x)$ mol.L⁻¹.

RESPOSTA COMENTADA

O cloreto de sódio e o nitrato de chumbo são ambos sais muito solúveis, que se dissociam completamente em solução aquosa. O composto insolúvel que pode se formar é o cloreto de chumbo:



Calculando as concentrações iniciais das espécies envolvidas na formação do precipitado:

$$[Pb^{2+}] = \frac{0,0500 \text{ mol.L}^{-1} \times 0,05 \text{ L}}{0,05 \text{ L} + 0,15 \text{ L}} = 0,0125 \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[Cl^{-}] = \frac{0,500 \text{ mol.L}^{-1} \times 0,15 \text{ L}}{0,05 \text{ L} + 0,15 \text{ L}} = 0,375 \text{ mol.L}^{-1}$$

Verificando que há formação de precipitado, pois o produto iônico é maior que o K_{ps} :

$$Q = (Pb^{2+})(Cl^{-})^2 = (0,0125)(0,375)^2 = 1,76 \times 10^{-3} > 1,6 \times 10^{-5} = K_{ps}$$

Como o cloreto está presente em grande excesso, podemos considerar que o chumbo é quase completamente consumido. Para que apenas $x \text{ mol.L}^{-1}$ de Pb^{2+} permaneça em solução, o consumo deverá ser de $(0,0125 - x) \text{ mol.L}^{-1}$. Para cada mol de Pb^{2+} consumido, dois moles de cloreto reagem. A quantidade de Pb^{2+} que permanece em solução (x) deverá ser muito pequena, podendo ser considerada desprezível em relação ao cloreto remanescente:

Espécies em solução	Concentrações iniciais (mol.L ⁻¹)	Varição da concentração (mol.L ⁻¹)	Concentração no equilíbrio (mol.L ⁻¹)
Pb ²⁺	0,0125	- (0,0125 - x)	x
Cl ⁻	0,375	- (0,0125 - x)	0,363 + x ≈ 0,363

Substituindo os valores das concentrações no equilíbrio na expressão do K_{ps} , podemos calcular a concentração final do íon Pb^{2+} :

$$K_{ps} = [Pb^{2+}][Cl^{-}]^2 = (x)(0,363)^2 = 1,6 \times 10^{-5} \quad \therefore$$

$$x = [Pb^{2+}] = 1,21 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$$

O valor obtido é realmente desprezível em relação a 0,363, confirmando a hipótese adotada.

Mesmo quando há mais de uma espécie que forma compostos insolúveis, é possível alcançar um alto grau de separação, quando a diferença de solubilidade entre as substâncias formadas for elevada. Para isso, é preciso ajustar cuidadosamente a concentração da espécie que leva à precipitação dos compostos insolúveis.

Tomemos como exemplo uma solução contendo $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ de Pb^{2+} e igual concentração de Ag^+ . A adição de cloreto pode levar à formação de $\text{PbCl}_{2(s)}$ ($K_{ps} = 1,6 \times 10^{-5}$) e $\text{AgCl}_{(s)}$ ($K_{ps} = 1,7 \times 10^{-10}$). Se aumentarmos gradativamente a concentração de Cl^- , qual dos compostos precipitará primeiro? No caso do AgCl , a concentração mínima de cloreto para provocar precipitação será:

$$K_{ps} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = 1,7 \times 10^{-10} \quad \therefore$$

$$[\text{Cl}^-] = \frac{1,7 \times 10^{-10}}{[\text{Ag}^+]} = \frac{1,7 \times 10^{-10}}{0,10} = 1,7 \times 10^{-9} \text{ mol.L}^{-1}$$

No caso do PbCl_2 , a concentração mínima de cloreto para provocar precipitação é dada por:

$$K_{ps} = [\text{Pb}^{2+}][\text{Cl}^-]^2 = 1,6 \times 10^{-5} \quad \therefore$$

$$[\text{Cl}^-] = \sqrt{\frac{1,6 \times 10^{-5}}{[\text{Pb}^{2+}]}} = \sqrt{\frac{1,6 \times 10^{-5}}{0,10}} = 1,3 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

Podemos concluir que qualquer concentração de cloreto acima de $1,7 \times 10^{-9} \text{ mol.L}^{-1}$ irá provocar a formação de AgCl . Se essa concentração for mantida abaixo de $1,3 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, não haverá precipitação de PbCl_2 .

Qual será a concentração de Ag^+ remanescente na solução quando o chumbo começar a precipitar? Para fazer esse cálculo, basta substituir, na expressão do K_{ps} do AgCl , a concentração de cloreto necessária para a formação do PbCl_2 :

$$K_{ps} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = 1,7 \times 10^{-10} \quad \therefore$$

$$[\text{Ag}^+] = \frac{1,7 \times 10^{-10}}{[\text{Cl}^-]} = \frac{1,7 \times 10^{-10}}{1,3 \times 10^{-3}} = 1,3 \times 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$$

Podemos concluir que o $PbCrO_4$ precipita primeiro, pois necessita de uma concentração bem menor de ânions cromato para começar a se formar.

O segundo sólido a se formar, $BaCrO_4$, só começa a precipitar quando a concentração de cromato atingir o valor de $2,4 \times 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$. Nesse momento, a concentração de Pb^{2+} que ainda está em solução é dada por:

$$[Pb^{2+}] = \frac{K_{ps}}{[CrO_4^{2-}]} = \frac{1,8 \times 10^{-14}}{2,4 \times 10^{-8}} = 7,5 \times 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$$

Uma técnica muito comum para separação de íons metálicos em solução é a precipitação seletiva na forma de sulfetos, pois estes sais são em sua maioria pouco solúveis (*vide Tabela 12.1*). Além disso, a concentração do ânion sulfeto (S^{2-}), que é proveniente de um ácido fraco, o H_2S , pode ser facilmente controlada pelo ajuste do pH da solução.

Qual seria o pH necessário para separar, na forma de sulfeto, Fe^{2+} e Zn^{2+} presentes em uma solução aquosa, ambos em concentrações iniciais de $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$? O que se faz é borbulhar $H_2S_{(g)}$ através da solução, até que essa fique saturada com esta espécie, o que significa, a 25°C , atingir a concentração de $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$. Os seguintes equilíbrios podem se estabelecer:



Devemos ajustar a concentração do íon sulfeto para que apenas um dos metais precipite. Em cada caso, a concentração mínima dessa espécie para haver precipitação é dada por:

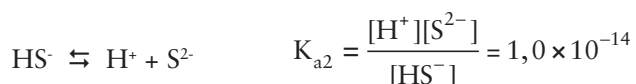
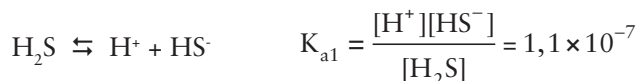
$$FeS: [S^{2-}] = \frac{K_{ps}}{[Fe^{2+}]} = \frac{3,7 \times 10^{-19}}{0,10} = 3,7 \times 10^{-18} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$ZnS: [S^{2-}] = \frac{K_{ps}}{[Zn^{2+}]} = \frac{1,2 \times 10^{-23}}{0,10} = 1,2 \times 10^{-22} \text{ mol.L}^{-1}$$

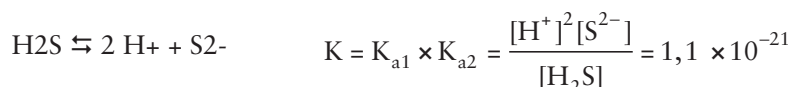
Podemos concluir que, se a concentração de sulfeto for maior que $1,2 \times 10^{-22} \text{ mol.L}^{-1}$, mas menor ou igual a $3,7 \times 10^{-18} \text{ mol.L}^{-1}$, haverá precipitação de ZnS , sem que haja formação de FeS . Para alcançar o

grau máximo de separação possível, deveremos trabalhar com a maior concentração possível de sulfeto que precipita o ZnS, sem provocar a formação de FeS, ou seja, $3,7 \times 10^{-18} \text{ mol.L}^{-1}$.

Para o cálculo do pH, temos de levar em conta o equilíbrio de dissociação do H_2S :



Quando conhecemos as concentrações de duas das três seguintes espécies, H_2S , H^+ e S^{2-} , como é o caso que estamos analisando ($[\text{H}_2\text{S}] = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ e $[\text{S}^{2-}] = 3,7 \times 10^{-18} \text{ mol.L}^{-1}$), podemos trabalhar de forma mais simples, combinando as equações das duas etapas:



Calculando a concentração de H^+ e o pH:

$$[\text{H}^+] = \left(\frac{K[\text{H}_2\text{S}]}{[\text{S}^{2-}]} \right)^{1/2} = \left(\frac{(1,1 \times 10^{-21})(0,10)}{3,7 \times 10^{-18}} \right)^{1/2} = 5,5 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} \quad \therefore$$

$$\text{pH} = 2,3$$

Concentrações menos elevadas de H^+ , ou seja, valores de pH superiores a 2,3, provocarão a precipitação do FeS.

ATIVIDADE

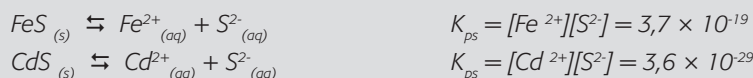
Atende aos Objetivos 3 e 4

6. Considere uma solução $0,022 \text{ mol.L}^{-1}$ de HCl, contendo $0,0010 \text{ mol.L}^{-1}$ de Cd^{2+} e igual concentração de Fe^{2+} , saturada com H_2S . Determine se algum dos metais presentes precipita na forma de sulfeto. Caso algum deles precipite, qual será a concentração que permanece em solução?



RESPOSTA COMENTADA

Os seguintes equilíbrios podem se estabelecer:



A concentração de H^+ é determinada pelo ácido forte (HCl) presente: $[\text{H}^+] = 0,022 \text{ mol.L}^{-1}$. A do H_2S corresponde à concentração de saturação: $[\text{H}_2\text{S}] = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$. Como conhecemos as concentrações dessas duas espécies, podemos calcular a do sulfeto de forma simplificada:

$$[\text{S}^{2-}] = \frac{K [\text{H}_2\text{S}]}{[\text{H}^+]^2} = \frac{(1,1 \times 10^{-21})(0,10)}{(0,022)^2} = 2,3 \times 10^{-19} \text{ mol.L}^{-1}$$

Verificando se há formação de precipitado:

FeS: $Q = (\text{Fe}^{2+})(\text{S}^{2-}) = (0,0010)(2,3 \times 10^{-19}) = 2,3 \times 10^{-22} < K_{ps} \therefore$ não há precipitação.

CdS: $Q = (\text{Cd}^{2+})(\text{S}^{2-}) = (0,0010)(2,3 \times 10^{-19}) = 2,3 \times 10^{-22} > K_{ps} \therefore$ há precipitação.

Apenas o CdS precipita. A concentração do Cd^{2+} que permanece em solução é dada por:

$$[\text{Cd}^{2+}] = \frac{K_{ps}}{[\text{S}^{2-}]} = \frac{3,6 \times 10^{-29}}{2,3 \times 10^{-19}} = 1,6 \times 10^{-10} \text{ mol.L}^{-1}$$

Efeito de um íon comum na solubilidade

Quando dissolvemos um sólido pouco solúvel numa solução que já contém algum dos íons que serão formados, ou seja, numa solução contendo um *íon comum*, observamos que a quantidade de sólido solubilizada é inferior àquela que seria dissolvida em água pura.

O efeito do íon comum pode ser explicado pelo Princípio de Le Châtelier, que discutimos na Aula 4 (“Quando um sistema em equilíbrio sofre uma perturbação, reage de forma a contrabalançar parcialmente o efeito desta perturbação”). A presença do íon comum tem o efeito da adição de um excesso de produto, ou seja, desloca o equilíbrio na direção da formação do sólido.

Em um exemplo anterior, calculamos a solubilidade em água pura do Ag_2S , que é de $3,7 \times 10^{-17} \text{ mol.L}^{-1}$. Qual seria a solubilidade dessa substância numa solução $0,010 \text{ mol.L}^{-1}$ de Na_2S ? Como o sulfeto de sódio é muito solúvel, a solução, antes de qualquer dissolução de Ag_2S , já irá conter $0,010 \text{ mol.L}^{-1}$ do ânion sulfeto, íon que ambas as substâncias têm em comum. A forma que o sistema tem de tentar compensar o excesso de S^{2-} é deslocar o equilíbrio de dissolução na direção da formação do $\text{Ag}_2\text{S}_{(s)}$.



Consideramos que $x \text{ mol.L}^{-1}$ de Ag_2S se dissolve para que o sistema atinja o equilíbrio, gerando $2x \text{ mol.L}^{-1}$ de Ag^+ e $x \text{ mol.L}^{-1}$ de S^{2-} . Como a solubilidade do sólido é reduzida (o valor do K_{ps} é muito baixo), podemos provavelmente considerar que x é desprezível em relação à concentração do sulfeto proveniente do Na_2S ($0,010 \text{ mol.L}^{-1}$).

Espécies em solução	Concentrações iniciais (mol.L^{-1})	Varição da concentração (mol.L^{-1})	Concentração no equilíbrio (mol.L^{-1})
Ag^+	0	+2x	2x
S^{2-}	0,010	+x	$0,010 + x \approx 0,010$

Substituindo esses valores na expressão do K_{ps} :

$$K_{ps} = [\text{Ag}^+]^2 [\text{S}^{2-}] = (2x)^2 (0,010) = 2,0 \times 10^{-49} \quad \therefore x = 2,2 \times 10^{-24} \text{ mol.L}^{-1}$$

O valor de x é realmente desprezível em relação a $0,010$, confirmando a validade da hipótese. A solubilidade do Ag_2S é de $2,2 \times 10^{-24} \text{ mol.L}^{-1}$, inferior ao valor obtido em água pura ($3,7 \times 10^{-17} \text{ mol.L}^{-1}$), como esperado, devido ao efeito do íon comum.

Para calcular a massa, basta multiplicar a concentração pelo volume, para determinar o número de moles, e multiplicar o resultado pelo peso molecular do PbI_2 :

$$\text{Massa} = 1,5 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} \times 1,0 \text{ L} \times 461 \text{ g.mol}^{-1} = 0,69 \text{ g}$$

(b) Dissolução em solução de $Pb(NO_3)_2$, que já apresenta uma certa quantidade de íons Pb^{2+} . Para calcular a concentração inicial dessa espécie, dividimos a massa de nitrato por seu peso molecular e pelo volume de solução:

$$[Pb^{2+}] = \frac{9,93 \text{ g}}{331 \text{ g.mol}^{-1} \times 1,0 \text{ L}} = 3,00 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

Se $x \text{ mol.L}^{-1}$ de PbI_2 se dissolve para o sistema atingir o equilíbrio, são formados $x \text{ mol.L}^{-1}$ de Pb^{2+} e $x \text{ mol.L}^{-1}$ de I^- . O Pb^{2+} proveniente da dissolução do sólido pode provavelmente ser considerado desprezível em relação ao que já está em solução:

Espécies em solução	Concentrações iniciais (mol.L ⁻¹)	Varição da concentração (mol.L ⁻¹)	Concentração no equilíbrio (mol.L ⁻¹)
Pb^{2+}	$3,00 \times 10^{-2}$	+x	$3,00 \times 10^{-2} + x \approx x$
I^-	0	+2x	2x

Substituindo esses valores na expressão do K_{ps} :

$$K_{ps} = [Pb^{2+}][I^-]^2 = (3,0 \times 10^{-2})(2x)^2 = 1,4 \times 10^{-8}$$

$$\therefore x = 3,4 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$$

O valor de x é cerca de 1,1% do valor da concentração inicial de Pb^{2+} , podendo, portanto, ser realmente desprezado. Calculando a massa de PbI_2 dissolvido:

$$\text{Massa} = 3,4 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1} \times 1,0 \text{ L} \times 461 \text{ g.mol}^{-1} = 0,16 \text{ g}$$

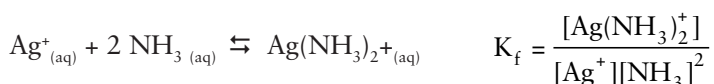
A massa dissolvida, neste caso, é menor do que na água pura, devido ao efeito do íon comum, que diminuiu a solubilidade do PbI_2 .

Formação de íons complexos e solubilidade

Diversos íons metálicos, notadamente aqueles provenientes de metais de transição, que se comportam como ácidos de Lewis (ou seja, receptores de elétrons), são capazes de se combinar com uma

ou mais moléculas, ou outros íons, que se comportem como bases de Lewis (ou seja, doadores de elétrons), produzindo espécies chamadas de *íons complexos* (ou, simplesmente, *complexos*). As espécies que se combinam com os íons metálicos são denominadas ligantes. Estes podem ser: (i) moléculas neutras, como H₂O ou NH₃; (ii) ânions monoatômicos, tais como Cl⁻ ou Br⁻; e (iii) ânions poliatômicos, como CN⁻, SCN⁻, OH⁻ ou C₂O₄²⁻.

A formação de um complexo envolve um equilíbrio, que pode ser representado de duas formas: escrevendo a reação de formação, a partir do íon metálico e dos ligantes, ou por meio da reação de decomposição do complexo em seus constituintes. No primeiro caso, a constante de equilíbrio associada à reação é chamada de *constante de formação* (K_f). Por exemplo, quando a amônia interage com íons Ag⁺:

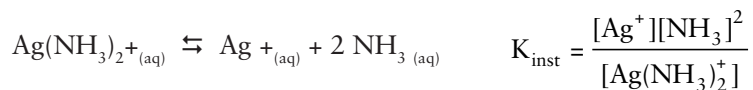


Quanto maior o valor de K_f , mais estável é o complexo, ou seja, maior é a tendência de o íon metálico e os ligantes interagirem. No caso do Ag(NH₃)₂⁺, o valor dessa constante é de 1,7 × 10⁷, indicando que esse complexo é bem estável. Isso ocorre porque as moléculas de NH₃ são capazes de interagir mais fortemente com o íon metálico do que as moléculas de água responsáveis por sua solvatação. A Tabela 12.2 indica os valores das constantes de formação de diversos complexos:

Tabela 7.2: Constantes de formação (K_f), a 25°C, de diversos íons complexos

Íon complexo	K_f	Íon complexo	K_f
Ag(CN) ₂ ⁻	5,3 × 10 ¹⁸	Cr(OH) ₄ ⁻	8,0 × 10 ²⁹
Ag(NH ₃) ₂ ⁺	1,7 × 10 ⁷	Cu(CN) ₂ ⁻	1,0 × 10 ¹⁶
Ag(S ₂ O ₃) ₂ ³⁻	2,9 × 10 ¹³	Cu(NH ₃) ₄ ²⁺	4,8 × 10 ¹²
AlF ₆ ³⁻	6,7 × 10 ¹⁹	Fe(CN) ₆ ³⁻	9,1 × 10 ⁴¹
Cd(Br) ₄ ²⁻	5,0 × 10 ³	Fe(CN) ₆ ⁴⁻	1,0 × 10 ³⁵
Cd(CN) ₄ ²⁻	7,7 × 10 ¹⁶	Ni(NH ₃) ₄ ²⁺	9,1 × 10 ⁷
Co(NH ₃) ₆ ²⁺	7,7 × 10 ⁴	Ni(NH ₃) ₆ ²⁺	5,0 × 10 ⁸
Co(NH ₃) ₆ ³⁺	5,0 × 10 ³³	Zn(CN) ₄ ²⁻	5,0 × 10 ¹⁶
Co(SCN) ₄ ²⁻	1,0 × 10 ³	Zn(OH) ₄ ²⁻	2,8 × 10 ¹⁵

Se representarmos o equilíbrio ligado ao complexo por meio da reação de decomposição deste em seus constituintes, a constante de equilíbrio associada à reação é chamada de *constante de instabilidade* (K_{inst}). Usando o mesmo exemplo:

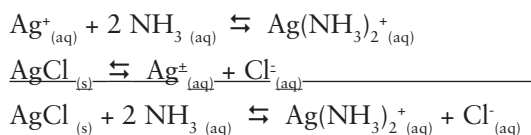


Quanto maior o valor de K_{inst} , mais instável é o íon complexo, ou seja, menor será a tendência de formar essa espécie. As constantes de formação e de instabilidade correlacionam-se de uma forma simples:

$$K_f = \frac{1}{K_{\text{inst}}}$$

A formação de íons complexos pode afetar a solubilidade de compostos pouco solúveis. Como parte dos íons metálicos em solução é consumida para formar o complexo, mais sólido deve se dissolver, para aumentar a concentração do íon metálico a um valor em que o K_{ps} volte a ser respeitado. Portanto, a solubilidade de um composto pouco solúvel tende a aumentar quando se observa a formação de um íon complexo.

No caso da adição de amônia a uma solução em que os íons Ag^+ estavam em equilíbrio com um sólido insolúvel como o AgCl , a formação do complexo $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ consome parte dos íons Ag^+ que estavam em solução, interferindo com o equilíbrio de dissolução do AgCl . Para que o valor da constante do produto de solubilidade volte a ser respeitado, é preciso que parte do AgCl sólido se dissolva, o que desloca o equilíbrio original para a direita, ou seja, na direção da formação das espécies em solução. O processo global pode ser representado como a soma destas duas reações:



Sendo essa reação a soma de duas outras, sua constante de equilíbrio é dada pelo produto das constantes de equilíbrio destas reações:

$$K_c = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+][\text{Cl}^-]}{[\text{NH}_3]^2} = K_{\text{ps}} \times K_f = (1,7 \times 10^{-10}) \times (1,7 \times 10^7) = 2,9 \times 10^{-3}$$

Como seria afetada a solubilidade do AgCl em uma solução contendo $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ de NH_3 ? Na ausência de amônia, já vimos como calcular a solubilidade; considerando que $x \text{ mol.L}^{-1}$ do sólido se dissolve para atingir o equilíbrio:

Espécies em solução	Concentrações iniciais (mol.L ⁻¹)	Variação da concentração (mol.L ⁻¹)	Concentração no equilíbrio (mol.L ⁻¹)
Ag ⁺	0	+x	x
Cl ⁻	0	+x	x

$$K_{ps} = [Ag^+][Cl^-] = (x)(x) = 1,7 \times 10^{-10} \quad \therefore \quad x = 1,3 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$$

Agora, considerando a adição de amônia, que leva à formação do complexo:



Se x mol.L⁻¹ de AgCl se dissolve para alcançar o novo equilíbrio:

Espécies em solução	Concentrações iniciais (mol.L ⁻¹)	Variação da concentração (mol.L ⁻¹)	Concentração no equilíbrio (mol.L ⁻¹)
NH ₃	0,5	-2x	0,5 - 2x
Cl ⁻	1,3 × 10 ⁻⁵	+x	1,3 × 10 ⁻⁵ + x ≈ x
Ag(NH ₃) ₂ ⁺	0	+x	x

Fazendo a aproximação de que a quantidade inicial de cloreto é desprezível em relação à formada pela interação do sólido com a amônia e substituindo os valores na expressão do K_c desta reação:

$$K_c = \frac{[Ag(NH_3)_2^+][Cl^-]}{[NH_3]^2} = \frac{(x)(x)}{(0,5 - 2x)^2} = 2,9 \times 10^{-3} \quad \therefore \quad x = 2,4 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

Observamos que a concentração inicial do cloreto é realmente desprezível em relação a x, confirmando a hipótese adotada. A solubilidade do AgCl aumentou consideravelmente devido à formação do íon complexo.

ATIVIDADE

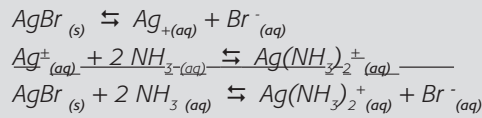


Atende ao Objetivo 6

8. Qual é a solubilidade do AgBr em uma solução 0,40 mol.L⁻¹ de NH₃? Considere que Ag(NH₃)₂⁺ é o único complexo formado:

RESPOSTA COMENTADA

A reação global pode ser representada como:



Sua constante de equilíbrio é o produto do K_{ps} do AgBr e da constante de formação do complexo:

$$K_c = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+][\text{Br}^-]}{[\text{NH}_3]^2} = K_{ps} \times K_f = (5,0 \times 10^{-13}) \times (1,7 \times 10^7) = 8,5 \times 10^{-6}$$

Se $x \text{ mol.L}^{-1}$ de AgBr se dissolve para alcançar o novo equilíbrio:

Espécies em solução	Concentrações iniciais (mol.L-1)	Variação da concentração (mol.L-1)	Concentração no equilíbrio (mol.L-1)
NH_3	0,40	-2x	0,40 - 2x
Br	0	+x	x
$\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$	0	+x	x

Substituindo esses valores na expressão do K_c :

$$K_c = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+][\text{Br}^-]}{[\text{NH}_3]^2} = \frac{(x)(x)}{(0,40 - 2x)^2} = 8,5 \times 10^{-6} \quad \therefore$$

$$x = 1,2 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

Substituindo na expressão do K_{ps} do AgBr: $3,2 [Br^-]^2 = 5,0 \times 10^{-13}$

Assim: $[Br^-] = 4,0 \times 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$

As demais concentrações são obtidas facilmente:

$[Ag^+] = 1,2 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ e $[SCN^-] = 9,0 \times 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$

As solubilidades são, portanto:

AgBr: $4,0 \times 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$ e AgSCN: $9,0 \times 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$

RESUMO

A solubilidade em água de um sólido iônico é determinada pelo balanço entre a atração entre os íons de cargas opostas, que tende a mantê-lo como sólido, e a interação entre esses íons e as moléculas de água, que tende a provocar a dissolução.

No caso de sólidos pouco solúveis, estabelece-se um equilíbrio entre o sólido e as espécies provenientes de sua dissolução parcial, cuja constante de equilíbrio é denominada constante do produto de solubilidade (K_{ps}). A partir do valor dessa constante, é possível calcular a solubilidade em água da substância e vice-versa. Também podemos prever, conhecendo as concentrações iniciais das espécies em solução, se haverá precipitação de um sólido insolúvel. Se o valor obtido substituindo os valores dessas concentrações na expressão do K_{ps} for maior que o valor desta constante, haverá precipitação. Se for menor ou igual, não haverá formação de sólido.

As diferenças de solubilidade entre substâncias podem ser usadas para separar íons que estejam presentes na mesma solução. A separação, denominada precipitação seletiva, é feita adicionando-se um reagente que forme um precipitado com um ou poucos dos íons presentes na solução. É muito comum o uso do íon sulfeto na separação de íons metálicos, pois sua concentração é facilmente controlada pelo ajuste do pH e porque há grandes diferenças de solubilidade entre os sulfetos.

Quando dissolvemos um sólido pouco solúvel numa solução que já contém algum dos íons que serão formados, ou seja, numa solução contendo um *íon comum*, observamos que a quantidade de sólido solubilizada é inferior àquela que seria dissolvida em água pura, o que é explicado pelo Princípio de Le Châtelier. A presença do íon comum tem o mesmo efeito de um excesso de produto, ou seja, desloca o equilíbrio na direção da formação do sólido.

Íons metálicos que se comportam como ácidos de Lewis são capazes de se combinar com uma ou mais moléculas, ou outros íons, que se comportem como bases de Lewis, produzindo espécies chamadas de íons complexos. Como parte dos íons metálicos em solução são consumidos para formar o complexo, mais sólido deve se dissolver para que o valor do K_{ps} volte a ser respeitado, aumentando, portanto, a solubilidade do composto pouco solúvel.

INFORMAÇÃO SOBRE A PRÓXIMA AULA

Na próxima aula, você verá as propriedades e os usos dos metais alcalinos e dos alcalino-terrosos.

**Esta aula
encontra-se em
fase de elaboração**

AULA

8

A química dos haletos orgânicos

AULA 9

Meta da aula

Apresentar a química dos haletos orgânicos, sua nomenclatura, seus métodos de obtenção, suas propriedades e suas utilidades.

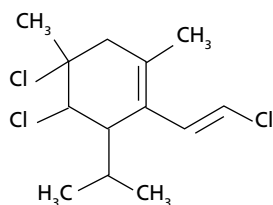
objetivos

Esperamos que, após o estudo do conteúdo desta aula, você seja capaz de:

1. desenhar estruturas de haletos orgânicos;
2. nomear estruturas de haletos orgânicos;
3. avaliar as propriedades físicas dos haletos orgânicos;
4. avaliar as propriedades químicas dos haletos orgânicos;
5. exemplificar seus métodos de obtenção e suas principais reações;
6. exemplificar o comportamento físico e químico dos haletos orgânicos.

INTRODUÇÃO

Até a década de 1970, poucos haletos orgânicos haviam sido obtidos a partir de organismos vivos. Com o crescente estudo da química de organismos marinhos, as estruturas de mais de 2.000 substâncias halogenadas foram determinadas. Por exemplo, da espécie de alga *Asparogopsis taxiformis*, encontrada no Haváí, foram isoladas as substâncias CCl_4 , CHCl_3 , CH_2Cl , CHBr_3 , CBr_4 e CHI_3 . Da espécie *Delisea fimbriata* foi isolada a substância clorada plocameno B, que apresenta atividade inseticida semelhante ao do DDT.



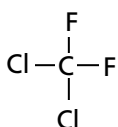
Plocameno B

As substâncias orgânicas que contêm átomos de halogênio, comumente chamadas de haletos orgânicos e organoalogenados (flúor, cloro, bromo e iodo), são muito comuns na natureza e largamente utilizadas em vários processos industriais modernos.

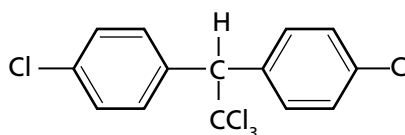
Centenas de haletos orgânicos são de origem biológica, sendo produzidas por espécies de algas, fungos, bactérias e plantas. Um exemplo marcante é o da substância *clorometano*, liberada em grandes quantidades por uma espécie de alga marinha, em queimadas e vulcões. O motivo que leva os organismos a sintetizarem estes tipos de substâncias não é totalmente conhecido, mas teorias indicam que estas estão relacionadas com o mecanismo de defesa das espécies.

A grande maioria das substâncias organoalogenadas é utilizada em síntese orgânica, como solventes industriais, dentre outras aplicações, tais como anestésicos de inalação em medicina, refrigerantes, pesticidas, e na indústria eletrônica na limpeza de *chips* semicondutores.

Como exemplos de substâncias halogenadas, bastante comuns, podemos citar o gás Freon 12 (diclorodifluorometano), muito usado na indústria de refrigeração e propelente de aerossóis, diversos pesticidas, como o DDT e outros herbicidas, já apresentados na Aula 1.



Freon 12



DDT

DEFINIÇÃO

Os haletos orgânicos apresentam pelo menos um átomo de halogênio (F, Cl, Br, I) ligado a um grupo derivado de hidrocarboneto (Química II), ou seja, um ou mais átomos de hidrogênio foram substituídos por átomos de halogênio.

Podemos representar genericamente os haletos orgânicos como: R-X ou Ar-X , em que $\text{X} = \text{F, Cl, Br}$ ou I ; R é qualquer grupo *alquila* e Ar é qualquer grupo *arila*.

Então, os haletos orgânicos podem ser divididos em *haletos de alquila monoalogenados* (derivados de hidrocarbonetos) e *haletos de arila*

(derivados de hidrocarbonetos aromáticos). Os *haletos de alquila* podem ainda ser subdivididos em *di-haletos* (**GEMINADOS** e **VICINAIS**) e *polihaletos*.

NOMENCLATURA

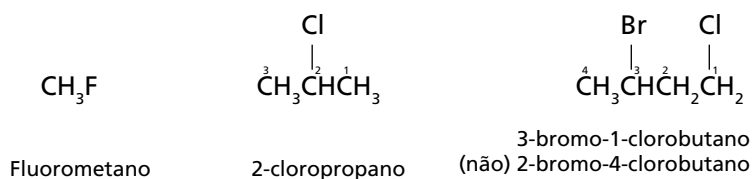
Os haletos orgânicos podem ser nomeados de acordo com dois sistemas de nomenclatura, a substitutiva e a radicofuncional.

Embora ambos os sistemas sejam aceitos pela IUPAC (União Internacional da Química Pura e Aplicada), a nomenclatura substitutiva é a preferida.

Até o século XIX, as substâncias orgânicas eram nomeadas de uma maneira não tão sistemática quanto a de hoje. Naquela época, prefixos latinos e gregos eram utilizados na nomenclatura. Com a descoberta de novas substâncias isoméricas, o uso apenas de tais prefixos tornou-se inadequado para nomeá-los. Em função destas dificuldades, em 1882, ocorreu em Genebra, na Suíça, uma convenção de químicos de diversas partes do mundo para estabelecer regras de nomenclatura de substâncias orgânicas, a fim de facilitar a comunicação. O conjunto de regras resultantes dessa reunião passou a ser conhecido como Sistema de Nomenclatura IUPAC, sendo utilizado por químicos de todos os países.

Na nomenclatura substitutiva, os nomes dos haletos orgânicos são formados citando-se os átomos de halogênio fluoro, cloro, bromo e iodo como prefixos, seguidos do nome da substância principal.

A citação dos átomos de halogênio é feita em ordem alfabética, sendo cada prefixo antecedido de um número indicativo da sua posição na cadeia carbônica. Vejamos os exemplos abaixo:



Devemos lembrar que, pelas regras da IUPAC, os substituintes devem receber a menor numeração possível, como explicitado no exemplo acima para a molécula do 3-bromo-1-clorobutano, e não 2-bromo-4-clorobutano.

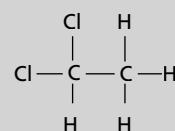
Quando os átomos de halogênio estão ligados no mesmo átomo de carbono, diz-se que é um

HALETO GEMINADO

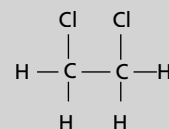
(exemplo: 1,1-dicloroetano) e quando os átomos de halogênio estão ligados a átomos de carbonos vizinhos diz-se que são

HALETOS VICINAIS

(exemplo: 1,2-dicloroetano).

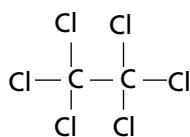


1,1-dicloroetano
(*haleto geminado*)



1,2-dicloroetano
(*haleto vicinal*)

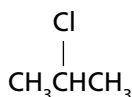
Para as substâncias em que todos os átomos de hidrogênio são substituídos por um único tipo de halogênio, os nomes são formados pelo prefixo *per*, seguido do nome do átomo de halogênio e da substância não-halogenada correspondente. Vejamos o exemplo:



percloroetano

Na nomenclatura radicofuncional, os nomes dos haletos orgânicos são formados pelos prefixos correspondentes ao íon do átomo de halogênio: fluoreto, cloreto, brometo e iodeto, seguidos da preposição *de* e do nome do hidrocarboneto correspondente. Exemplos:

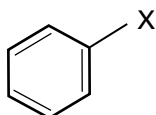
Haleto + preposição *de* + hidrocarboneto



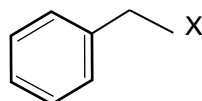
cloreto de isopropila



fluoreto de metila



haletos de arila



haletos de benzila

X = F, Cl, Br ou I

As substâncias fluorofórmio (CHF_3), clorofórmio (CHCl_3), bromofórmio (CHBr_3) e iodofórmio (CHI_3) apresentam nomes não sistemáticos, mais aceitos pela IUPAC.

O clorofórmio apresenta-se como um líquido volátil incolor, não inflamável, de odor etéreo não irritante. É um líquido corrosivo para alguns plásticos e certos tipos de revestimentos. No final do século XIX e início do século XX, o clorofórmio era muito usado como anestésico. No início dos anos 80, a produção industrial de clorofórmio sofreu um aumento devido à sua aplicação na síntese do clorodifluorometano (HCFC-22), utilizado como gás refrigerante em diversos aparelhos. Apesar das vantagens apresentadas em algumas aplicações, o clorofórmio apresenta efeitos prejudiciais para a saúde. Esta substância tóxica encontra-se nas águas de consumo como um produto secundário do processo de desinfecção por cloração a que é submetida, em outros tipos de bebidas e em alguns alimentos.

ATIVIDADES

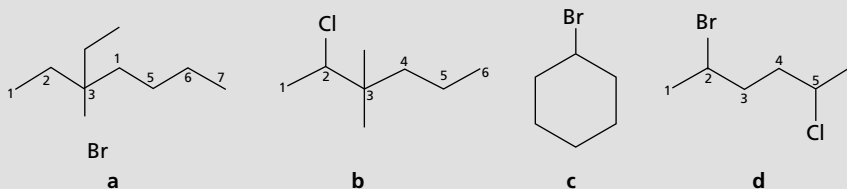


1. Desenhe as estruturas dos seguintes haletos orgânicos:

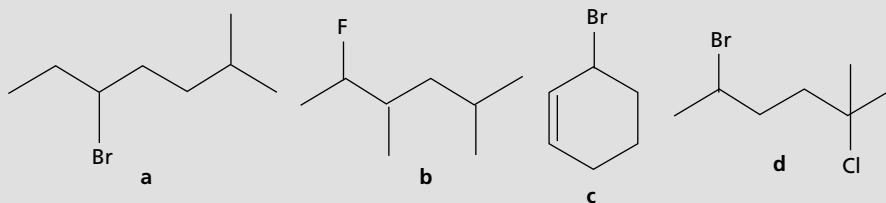
- 3-bromo-3-etileptano;
- 2-cloro-3,3-dimetilhexano;
- bromocicloexano;
- 2-bromo-5-cloroexano.

RESPOSTA

Numerar as cadeias carbônicas de acordo com as regras da IUPAC.



2. Escreva os nomes designados pela IUPAC das seguintes estruturas dos haletos orgânicos:



RESPOSTA COMENTADA

Numerar as substâncias segundo as regras da IUPAC.

a. Os substituintes têm que receber a menor numeração possível, portanto o haleto orgânico receberá o nome 5-bromo-2,3-dimetileptano;

b. 2-fluoro-3,5-dimetilexano;

c. a ligação dupla tem preferência na ordem de numeração, portanto o haleto receberá o nome 3-bromocicloexeno;

d. o átomo de carbono mais substituído tem preferência na ordem de numeração, portanto o haleto receberá o nome 5-bromo-2-cloro-2-metilexano.

PROPRIEDADES FÍSICAS DOS HALETOS ORGÂNICOS

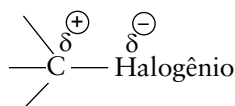
A ligação entre o átomo de carbono e o átomo de halogênio é formada pela superposição de um orbital híbrido sp^3 , sp^2 ou sp do átomo de carbono envolvido na ligação com o orbital p do átomo de halogênio.

A medida do comprimento dessa ligação cresce com o aumento do raio atômico do átomo de halogênio, como mostra a Tabela 9.1.

Tabela 9.1: Comprimentos de ligação carbono-halogênio

Substância	Comprimento de ligação (μm)
CH_3F	139
CH_3Cl	178
CH_3Br	193
CH_3I	214

Os átomos de halogênio são mais eletronegativos que o átomo de carbono (eletronegatividade: C = 2,5, F = 4,0, Cl = 3,5, Br = 2,8 e I = 2,5); conseqüentemente, a ligação entre o átomo de carbono e o de halogênio vai ser polarizada, e o carbono suportará uma carga parcial positiva; e o halogênio, uma carga parcial negativa:



A eletronegatividade é uma propriedade periódica que mede a tendência relativa de um átomo, em uma molécula, de atrair elétrons, quando envolvido em uma ligação covalente. Os valores da eletronegatividade são determinados quando os átomos estão ligados entre si. A eletronegatividade de um átomo está intimamente relacionada com o seu raio atômico: quanto menor o raio atômico, maior a atração que o núcleo do átomo exerce sobre o elétron que vai adquirir, portanto maior a sua eletronegatividade. Como consequência, essa propriedade tende a crescer na tabela periódica: *Nos períodos: da esquerda para a direita. Nos grupos: de baixo para cima.* A eletronegatividade não possui unidade porque é um valor relativo.

Em virtude da polaridade existente na ligação carbono-halogênio, os haletos possuem pontos de ebulição levemente mais elevados do que os alcanos de mesmo peso molecular. Apesar da polaridade, no entanto, os haletos não são solúveis em água, pelo fato de não formarem ligações de hidrogênio, e dissolvem-se apenas em solventes orgânicos.

Os haletos mais simples, com até dois carbonos na cadeia, são gases. À medida que a massa molecular aumenta, eles se tornam líquidos e, posteriormente, sólidos. Os haletos mais importantes são líquidos incolores de cheiro agradável, porém tóxicos. Apresentam pontos de ebulição próximos dos alcanos de mesma massa molecular.

O ponto de ebulição dos haletos orgânicos varia com o aumento da massa molecular do átomo de halogênio, seja pelo aumento da cadeia carbônica, seja pelo aumento da massa do átomo de halogênio (Tabela 9.2).

Conseqüentemente, a temperatura de ebulição eleva-se ao passarmos dos fluoretos para cloretos, brometos e iodetos. Eleva-se também passando de um *mono* para um *di*, *tri* etc. e para um *polialeto* (Tabela 9.2).

Tabela 9.2: Propriedades físicas de alguns haletos orgânicos

Substância	Cloro		Bromo		Iodo	
	T.E. (°C)	d (g/cm ⁻³)	T.E. (°C)	d (g/cm ⁻³)	T.E. (°C)	d (g/cm ⁻³)
CH ₃ X	-24	Gás	5	Gás	43	2,28
CH ₃ CH ₂ X	12,5	Gás	38	1,44	72	1,93
CH ₂ X ₂	40	1,34	99	2,49	186	3,33
CHX ₃	61	1,49	151	2,89	#	4,01
CX ₄	77	1,60	189,5	3,42	#	4,32
CH ₂ =CHX	-14	Gás	16	Gás	56	-
C ₆ H ₅ -X	131	1,11	15	1,50	188	1,84

X = representa o átomo de halogênio (cloro, bromo e iodo).

= sublima.

Os monofluoretos e os monocloretos são menos densos que a água, enquanto os brometos e os iodetos são mais densos. Os polialetos em geral são bastante densos. Em particular, o CH_2I_2 é o líquido de maior densidade ($d = 3,32 \text{ g/cm}^3$).



ATIVIDADES

Atendem ao Objetivo 3

3. Explique as diferenças de temperatura de ebulição dos seguintes haletos orgânicos: CH_3I (43°C), CH_3Cl (-24°C) e CH_3Br (5°C).

RESPOSTA COMENTADA

Pode-se observar que, à medida que se aumenta o tamanho do átomo de halogênio, há uma expressiva elevação da temperatura de ebulição, pois estamos ampliando a massa do haleto e, conseqüentemente, o comprimento da ligação entre o átomo de halogênio e o átomo de carbono, aumentando, assim, as interações entre as moléculas. Conseqüentemente, mais energia será necessária para romper as interações do tipo dipolo-dipolo induzido entre as moléculas e maior será a temperatura de ebulição.

4. Explique por que o clorofórmio (CHCl_3) não é solúvel em água.

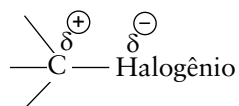
RESPOSTA COMENTADA

Apesar da polaridade existente na ligação carbono-cloro no clorofórmio, este não é solúvel em água, pelo fato de não formar ligações de hidrogênio, sendo solúvel somente em solventes orgânicos.

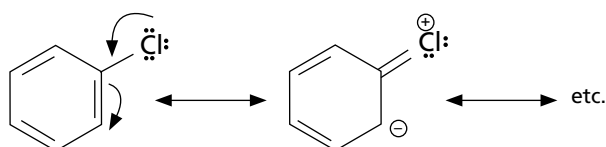
PROPRIEDADES QUÍMICAS DOS HALETOS ORGÂNICOS

Os *haletos de alquila* são muito reativos e a partir deles se pode obter praticamente todas as funções orgânicas, tornando-os muito importantes em sínteses orgânicas, como ponto de partida para obtenção de medicamentos e novos materiais (ou produtos químicos).

A alta reatividade dos *haletos de alquila* é explicada pela forte polaridade da ligação entre o átomo de halogênio e o átomo de carbono, causando na cadeia a formação de dipolos, ou seja, um dipolo positivo sobre o átomo de carbono (deficiência de elétrons) e um dipolo negativo sobre o átomo de halogênio (rico em elétrons).



Já os *haletos de arila* são menos reativos, pois esta polarização é contrabalançada pelo efeito de ressonância, que aparece devido à ressonância de um par eletrônico livre do átomo de halogênio com o anel aromático.



A reatividade dos *haletos de alquila* cresce da seguinte maneira: R-I > R-Br > R-Cl > R-F. Isto porque, quanto maior o haleto, mais polarizável ele se torna, logo reage com mais facilidade.

Os derivados di-halogenados geminados são muito mais estáveis (muito menos reativos) que os di-halogenados vicinais ou monoalogenados. A entrada de um terceiro átomo de halogênio vai dificultar ainda mais a reatividade.

Este comportamento parece ser devido à força de ligação carbono-halogênio no di-haleto geminado. A substituição sucessiva de um átomo de hidrogênio por um átomo de halogênio acarreta uma diminuição considerável no comprimento da ligação carbono-halogênio, tornando-a mais forte.

Alguns membros importantes dos di-haletos serão discutidos posteriormente, tais como o cloreto de metileno (CH_2Cl_2), muito utilizado como solvente, e o cloreto de etileno ($\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$), utilizado na obtenção de cloreto de vinila, que é convertido em resinas e plásticos.

E como membros mais importantes dos polialetos temos o clorofórmio (CHCl_3) e o tetracloreto de carbono (CCl_4).



É importante salientar que as substâncias cloradas não são inflamáveis.



ATIVIDADE

Atende ao Objetivo 4

5. Qual o fator principal responsável pela alta reatividade dos haletos orgânicos?

RESPOSTA COMENTADA

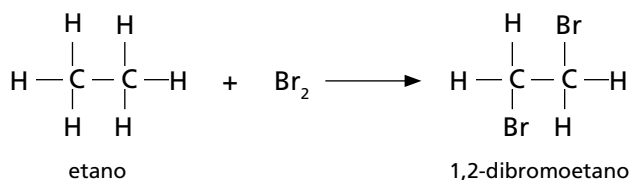
Entre todos os haletos, a maior reatividade é a dos haletos de alquila, sendo explicada pela forte polaridade da ligação entre o átomo de halogênio e o átomo de carbono, causando na cadeia um efeito indutivo retirador de elétrons. Quanto aos haletos de arila, são menos reativos, pois o efeito indutivo é contrabalançado pelo efeito de ressonância doador de elétrons, que aparece devido à ressonância de um par eletrônico livre do átomo de halogênio com o anel aromático.

MÉTODOS DE OBTENÇÃO DOS HALETOS ORGÂNICOS

Na realidade, a grande maioria dos haletos orgânicos é produzida em laboratório, onde os mesmos são utilizados posteriormente como ponto de partida para a obtenção de outras substâncias orgânicas de maior interesse ou maior aplicação. São conhecidos diversos processos que levam à preparação de haletos orgânicos, e os mais notórios são os que empregam álcoois como matéria-prima. Dentre os principais métodos de obtenção, podemos destacar:

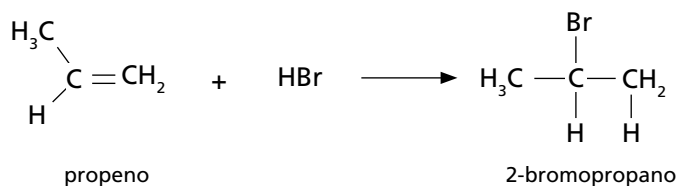
HALOGENAÇÃO DE ALCANOS

Este método, que pode dar origem aos derivados clorados e bromados, leva geralmente à mistura de produtos mono e polialogenados. A reação chamada de *halogenação de um alcano* dá-se pela substituição de um átomo de hidrogênio por um átomo de halogênio, na presença de luz ou calor, resultando em um haleto de alquila.

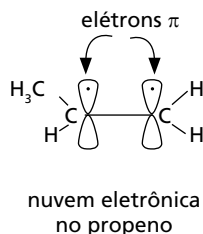


ADIÇÃO DE HALETOS DE HIDROGÊNIO A ALCENOS

Os ácidos HCl, HBr e HI, também chamados de haletos de hidrogênio, podem transformar os alcenos (hidrocarbonetos insaturados, vistos na Química II) em haletos orgânicos. A reação consiste em passar um haleto de hidrogênio, gasoso e anidro (sem a presença de água), diretamente através do alceno. Os alcenos com mais de dois átomos de carbono podem dar origem a mais de um produto.

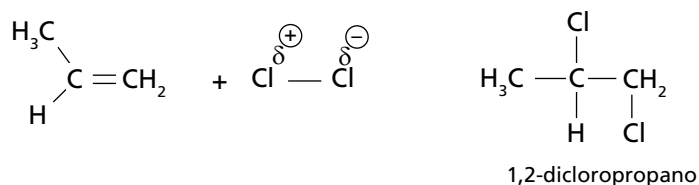


HALOGENAÇÃO DE ALCENOS



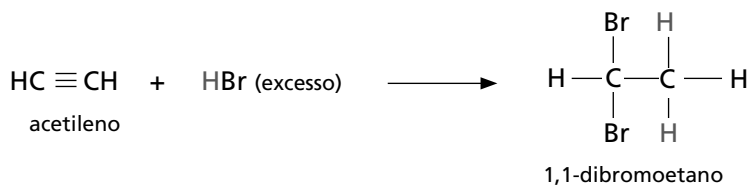
O cloro e o bromo dissolvidos em um solvente inerte (CCl_4) transformam facilmente os alcenos em di-haletos vicinais (átomos de halogênio ligados em átomos de carbono diferentes, mas unidos entre si).

Sabemos que a molécula de um halogênio qualquer é apolar, ou seja, não há diferença de eletronegatividade entre os átomos na molécula. No entanto, as moléculas do halogênio podem criar um dipolo induzido, pelo forte campo elétrico gerado pelas nuvens de elétrons π das moléculas do alceno, que se encontram no meio. A densa nuvem eletrônica da ligação dupla tende a repelir a nuvem eletrônica do halogênio, fazendo com que o átomo de halogênio que estiver mais próximo da ligação dupla seja relativamente mais positivo, formando uma carga parcial positiva (δ^+), e o mais afastado relativamente negativo, formando uma carga parcial negativa (δ^-).



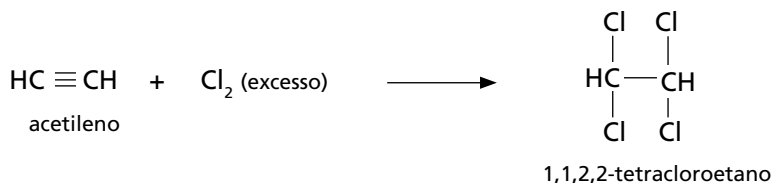
ADIÇÃO DE HALETOS DE HIDROGÊNIO A ALCINOS

Quando reagidos com HX (X = bromo, cloro e iodo), os alcinos (hidrocarbonetos insaturados, vistos em Química II) produzem haletos orgânicos e, existindo excesso de HX, poderemos obter di-haletos geminados. Vejamos o exemplo da reação entre acetileno e o HBr:



HALOGENAÇÃO DE ALCINOS

Quando reagidos com halogênios, os alcinos produzem di-haletos orgânicos. Caso exista halogênio em excesso, poderemos obter um derivado tetralogenado. Veja o exemplo:



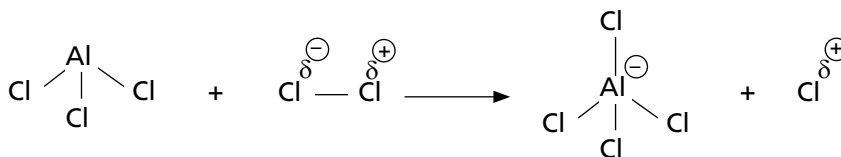
HALOGENAÇÃO DE ANÉIS AROMÁTICOS

O benzeno e outros anéis aromáticos podem ser halogenados, em presença de cloreto de alumínio (AlCl_3) ou cloreto férrico (FeCl_3), que atuam como *ácidos de Lewis* (aceitam par de elétrons).

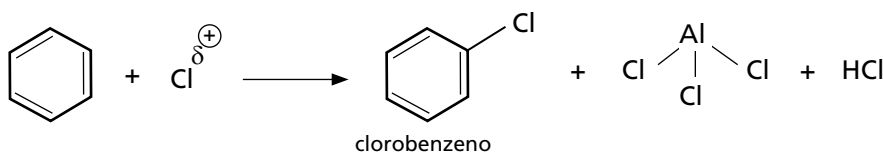
À primeira vista, acharíamos que a reação se iniciasse como na halogenação de um alceno, pois, devido à alta reatividade da ligação π , esta atacaria o halogênio simplesmente pela existência das cargas formais na molécula desse halogênio (dipolos induzidos).

No entanto, os anéis aromáticos possuem menor reatividade que os alcenos. Por isso, é necessário *potencializar* esta carga formal do halogênio e, para tal, usa-se, por exemplo, o tricloreto de alumínio (AlCl_3), que é um ácido de Lewis. O AlCl_3 age recebendo um par de elétrons de um dos átomos do halogênio, funcionando como um catalisador na reação, já que no final é regenerado.

Etapa 1

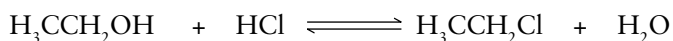


Etapa 2



REAÇÃO DE ÁLCOOIS COM HX DILUÍDO

Os álcoois podem ser tratados com haletos de hidrogênio ou ácidos halogenídricos (HX; onde X = Cl, Br e I), produzindo haletos orgânicos. Trata-se de um método freqüentemente empregado em vista de serem os álcoois matéria-prima acessível e, via de regra, de baixo custo.



Conforme se observa, esta reação é reversível, podendo ser conduzida em ambos os sentidos, dependendo das condições experimentais. Essa reação apresenta também importância teórica, já que seu estudo serviu de base para a compreensão do mecanismo das reações de substituições.

A ordem de reatividade, no que tange aos ácidos halogenídricos, é a seguinte: HI > HBr > HCl.



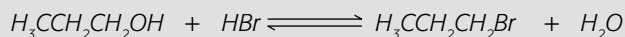
ATIVIDADE

Atende ao Objetivo 5

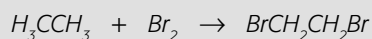
6. Citar e exemplificar dois principais métodos de obtenção de haletos orgânicos.

RESPOSTA COMENTADA

São conhecidos diversos processos que levam à preparação de haletos orgânicos. Os mais conhecidos são os que empregam álcoois como matéria-prima. Dentre os principais métodos, podemos citar a reação do propanol com ácido bromídrico, pois é de baixo custo, como mostra a reação a seguir:



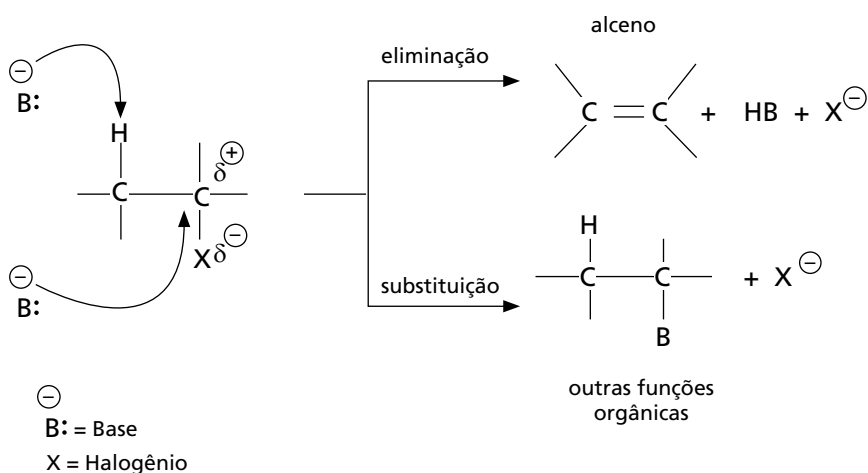
Outra reação para obtenção de haletos orgânicos é a halogenação do etano (alcano) com a molécula de Cl_2 , pela substituição de um átomo de hidrogênio por um átomo de cloro, resultando em um haleto de alquila, como mostra a reação:



PRINCIPAIS REAÇÕES DOS HALETOS ORGÂNICOS

Os haletos orgânicos são substâncias muito importantes numa área da Química, a qual conhecemos como síntese orgânica, pois essas substâncias podem ser transformadas numa grande variedade de outras funções orgânicas.

A alta reatividade dos haletos orgânicos, como dito anteriormente, deve-se ao fato de a ligação entre o átomo de carbono e o de halogênio ser altamente polarizada, fazendo com que o átomo de carbono apresente uma carga parcial positiva. Tais substâncias podem sofrer dois principais tipos de reação, como mostra o esquema a seguir:



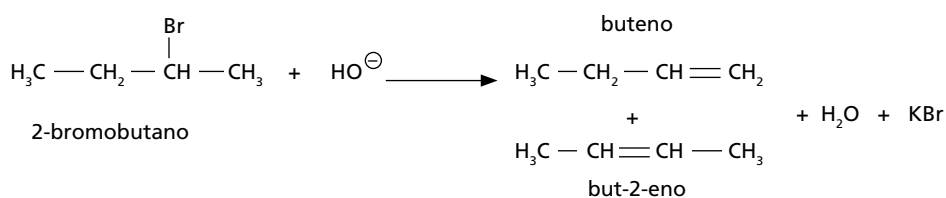
Podemos observar pelo esquema dado que os haletos sofrem dois tipos principais de reação, um conhecido como *eliminação*, na qual o átomo de halogênio é eliminado, juntamente com um átomo de hidrogênio, fornecendo um alceno; e outro conhecido como *substituição*, em que o átomo de halogênio é substituído por outro grupo orgânico.

A preponderância de uma reação sobre a outra depende essencialmente da estrutura do haleto de alquila e das condições experimentais. Os mecanismos que envolvem essas reações de substituição e eliminação serão discutidos em detalhe em outro momento.

Faremos agora uma breve apresentação das principais reações que os haletos orgânicos podem sofrer.

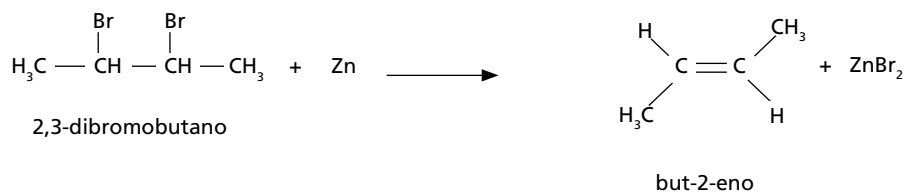
ELIMINAÇÃO DE HALETOS

Tratando os haletos orgânicos com uma solução alcoólica básica aquecida (por exemplo, KOH/etanol), é possível transformá-los em alcenos. É importante notar que, no caso de haletos orgânicos com mais de três carbonos, podem se formar produtos diferentes, em quantidades variadas. No exemplo abaixo, o 2-bromobutano dá origem a uma mistura de dois alcenos isoméricos:



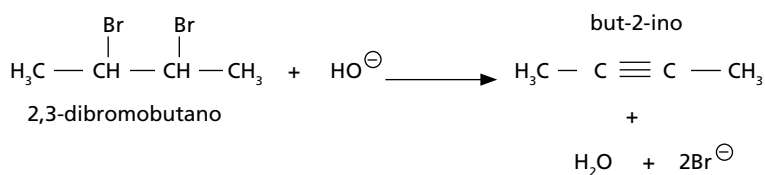
DESALOGENAÇÃO DE HALETOS VICINAIS COM ZINCO

Os di-haletos vicinais, quando tratados com zinco metálico, podem ser desalogenados, originando também alcenos. Veja a reação do 2,3-dibromobutano em presença de zinco metálico:



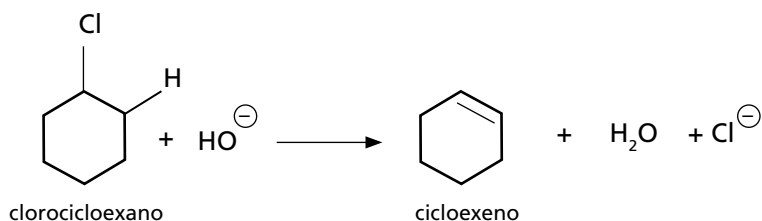
DESALOGENAÇÃO DE DI-HALETOS VICINAIS

Os di-haletos vicinais, quando tratados com OH^- em meio alcoólico, sofrem uma reação chamada de *eliminação*, produzindo alcinos.



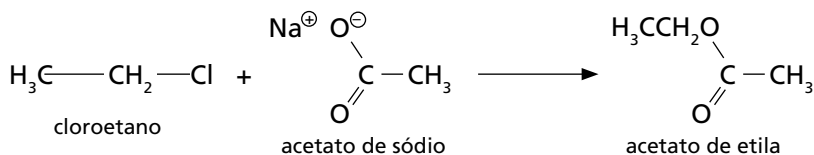
ELIMINAÇÃO EM HALETOS CÍCLICOS

Tratando um haleto cíclico com bases fortes, pode-se obter um hidrocarboneto insaturado cíclico.



REAÇÃO COM SAIS DE ÁCIDOS CARBOXÍLICOS

Com os sais de ácidos carboxílicos, os haletos orgânicos produzem ésteres. Veja o exemplo do cloroetano com o acetato de sódio:



ATIVIDADE

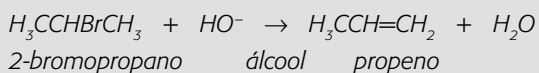


Atende ao Objetivo 6

7. Cite e exemplifique uma reação dos haletos orgânicos.

RESPOSTA COMENTADA

Quando se trata um haleto orgânico com soluções alcoólicas (metanol, etanol, propanol etc.), seguidas de aquecimento, na presença de uma base (por exemplo, KOH), podemos transformá-lo em um alceno. Como exemplo, podemos citar a reação do 2-bromopropano na presença de uma base forte, fornecendo o propeno, como mostra a reação a seguir:



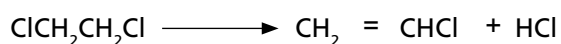
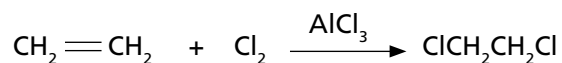
HALETOS ORGÂNICOS COMERCIALMENTE IMPORTANTES

Cloreto de metileno (CH_2Cl_2)

Dos haletos de metileno, o mais largamente utilizado é o cloreto de metileno ou diclorometano, por ser um líquido volátil, não-inflamável, mais denso que a água ($d = 1,34$; P.E. = 40°C), características que, aliadas a um largo poder dissolvente, o credenciam para o uso como solvente de extrações, cristalizações etc. O diclorometano é obtido em grau técnico dentre os produtos de cloração do metano.

Cloreto de etileno ($\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$)

O cloreto de etileno ($\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$) é um dos mais importantes dentre os produtos clorados, sendo obtido, a partir do etileno por adição de cloro, numa reação catalisada por tricloreto de alumínio (AlCl_3). É utilizado na obtenção de cloreto de vinila, que é convertido em resinas e plásticos, em larga escala.

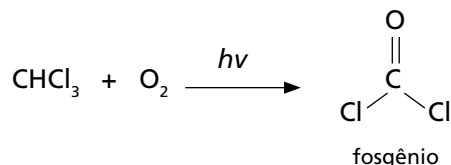


Clorofórmio (CHCl_3)

Das substâncias *polialogenadas* contendo três átomos de halogênio, os derivados do metano, denominados halofórmios (clorofórmio, bromofórmio e iodofórmio), são os mais importantes, destacando-se o clorofórmio.

O clorofórmio é um líquido volátil mais denso que a água, tendo sido um dos primeiros anestésicos gerais utilizados em medicina. É muito usado como solvente não-inflamável para várias finalidades.

O clorofórmio comercial vem misturado com 1% de etanol, sendo guardado em frascos de cor escura bem fechados, pois, sob ação da luz e do oxigênio do ar, pode oxidar de forma lenta, produzindo uma substância tóxica chamada de fosgênio.



A adição do etanol tem a função de retardar a formação de fosgênio.

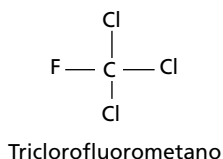
Outro membro das substâncias polialogenadas importantes é o *tetracloro de carbono* (CCl_4). Trata-se de um líquido não-inflamável, insolúvel em água, muito útil como solvente para diversos fins e especificamente em espectroscopia de ressonância magnética nuclear. É isso mesmo o que vocês devem estar pensando! A ressonância magnética nuclear é a mesma técnica usada para diagnosticar tumores em humanos.

Vimos que a maioria dos haletos orgânicos é utilizada como solvente orgânico e, como você viu na Aula 1, estas substâncias, quando não totalmente consumidas nas reações químicas, são liberadas na atmosfera, causando a destruição da camada de ozônio, sendo então consideradas poluentes do ar.

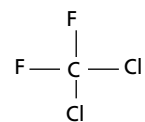
POLUENTES HALOGENADOS NA ATMOSFERA

CFC – Clorofluorocarbonos (Freons)

As duas substâncias mais comuns deste grupo são a triclorofluorometano e a diclorodifluorometano. Genericamente, essas substâncias são conhecidas como *CFC* (*clorofluorocarbonos*) e são utilizadas desde a década de 1950 em geladeiras, refrigeradores, aerossóis, extintores de incêndio e outros. Os *CFC* têm uma larga utilização, devido ao seu baixo custo e às suas propriedades físicas e químicas que cabem aos haletos orgânicos (não são inflamáveis, são quimicamente inertes e termicamente estáveis).



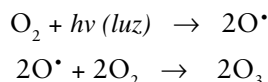
Estas características, somadas à sua alta volatilidade, permitem aos *CFC* atingirem as camadas elevadas da atmosfera, inclusive a camada de ozônio, que protege a Terra dos raios ultravioleta, levando à sua destruição e ocasionando um sério problema ambiental, como vimos na Aula 1.



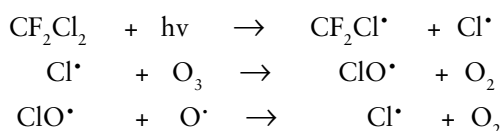
Diclorodifluorometano

Estima-se que a camada de ozônio mais densa tem uma espessura que vai de 20 a 27 quilômetros de altitude. Essa camada filtra a radiação ultravioleta de alta intensidade emitida pelo sol, impedindo que atinja a superfície da Terra.

O ozônio é produzido continuamente na estratosfera, em altitude próxima de 30 km da superfície terrestre, onde a radiação solar induz a fotodissociação da molécula de O_2 e a formação de O_3 .



Apesar dessa produção contínua de ozônio, sua destruição é muito mais rápida que sua formação porque os *CFC* têm um tempo de resistência ambiental muito elevado (*Freon 11* = 75 anos, *Freon 12* = 110 anos, *Freon 13* = 90 anos). Eles levam aproximadamente 80 anos para se transformarem completamente e tornarem-se inativos. Os *CFC* também absorvem a radiação ultravioleta e liberam átomos de cloro que reagem com o ozônio.



POLUENTES HALOGENADOS NO SOLO

A prática do cultivo de grãos é um exemplo de como o homem pode modificar o ecossistema. Além de alterar a fauna e a flora, o solo é revolvido, e muitas vezes acrescentam-se agrotóxicos, fertilizantes e outras substâncias químicas. Para combater as pragas, foram desenvolvidas várias classes de pesticidas (inseticidas, herbicidas, fungicidas, acaricidas, moluscicidas, além de outros citados na Aula 1).

O mais clássico deles é o *DDT* (diclorodifeniltricloroetano), que foi o primeiro pesticida organoalogenado desenvolvido. O *DDT* foi descoberto pelo cientista Paul Muller, em 1939, e durante a Segunda Guerra Mundial foi demonstrada sua eficiência no controle do tifo e da malária, o que levou Muller a receber o prêmio Nobel de Fisiologia e Medicina em 1946.

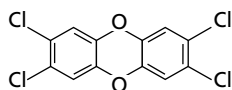
Nos primeiros anos de uso, o *DDT* foi elogiado como a grande contribuição à saúde da humanidade. O seu enorme valor no controle de insetos e pestes era ressaltado por cientistas e populares da época, e o seu uso foi incentivado indiscriminadamente. Tempos mais tarde foram encontrados traços de *DDT* no corpo gorduroso de baleias e pingüins da Antártida e, posteriormente, em gordura humana.

Uma das características deste organoclorado é que ele se apresenta resistente à degradação e é rapidamente absorvido por sedimentos orgânicos no solo.

Hoje sabemos que o *DDT* possui propriedades cancerígenas, mutagênicas e teratogênicas (que causam deformações), além de outros efeitos menores, como má-formação uterina, afetando também a reprodução.

Outra substância organoclorada, também citada na Aula 1, como poluente do solo, é a *dioxina*, altamente persistente no meio ambiente.

A *dioxina* pode ser originada como um subproduto na produção de inseticidas clorados e também na queima de hidrocarbonetos clorados, na poluição de indústrias de papel que utilizam cloro como alvejante e ainda na produção de PVC (policloreto de vinila).



Dioxina

A *dioxina*, devido ao seu efeito acumulativo, pode aparecer em ovos, carne de boi, peixes, galinhas, produtos que utilizam leite na sua fabricação etc. A intoxicação com *dioxina* pode levar a doenças como endometrioses, câncer de mama, de testículo ou de próstata, dentre outras.

Outro exemplo de poluição com substâncias cloradas é o processo de lavagem a seco em roupas (Aula 1), o qual usa solventes orgânicos clorados, que podem provocar câncer. O uso desses solventes e de outros semelhantes no processo de lavagem a seco de roupas tem contaminado a água do subsolo em várias áreas.

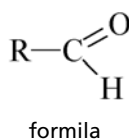
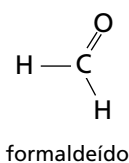
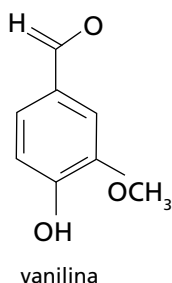
Meta da aula

Apresentar a química dos aldeídos, sua nomenclatura, seus métodos de obtenção, propriedades, reações e principais utilidades.

Esperamos que, após o estudo do conteúdo desta aula, você seja capaz de:

1. desenhar estruturas dos aldeídos;
2. nomear estruturas dos aldeídos;
3. avaliar as propriedades físicas dos aldeídos;
4. avaliar as propriedades químicas dos aldeídos;
5. exemplificar seus métodos de obtenção e suas principais reações.

INTRODUÇÃO



O grupo funcional no qual os átomos de carbono e oxigênio se encontram unidos por uma ligação dupla (C=O) é denominado grupo carbonila. Este fragmento está presente em um conjunto de substâncias que são denominadas *substâncias carboniladas*. Dentre esta gama de substâncias, está a classe de substâncias denominadas *aldeídos*.

Os *aldeídos* são largamente encontrados na natureza, e um exemplo bastante comum entre nós é a *vanilina*, utilizada como aromatizante em confeitarias, com seu aroma natural de baunilha. O aldeído mais simples é o *formaldeído* (HCHO), cujo consumo anual é de mais de 4 bilhões de litros. Ele é utilizado como matéria-prima para a síntese de resinas, fitas adesivas e vários outros polímeros do nosso uso diário.

Os aldeídos são substâncias que se obtêm pela oxidação parcial de álcoois primários e contêm um grupo denominado *aldeídico* ou *formila*.

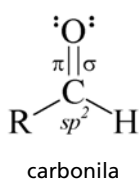
A palavra *aldeído* é formada pelo prefixo “al”, que provém de álcool, e “deído”, que provém de desidrogenado, pois a oxidação de álcoois primários para obtenção de aldeídos vêm da desidrogenação destes.

Os aldeídos podem ser classificados em alifáticos e aromáticos, ou seja, aldeídos alifáticos são os que têm o grupo carbonila ligado a um grupo alquila; aldeídos aromáticos são os que têm o grupo carbonila ligado a um grupo arila.

ESTRUTURA

No grupo carbonila, o átomo de carbono tem hibridização sp^2 .

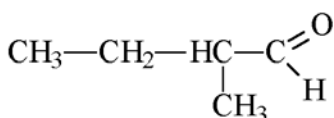
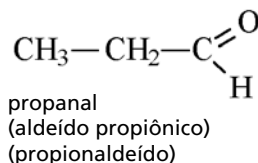
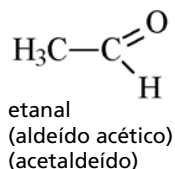
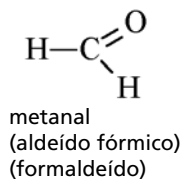
A dupla ligação carbono-oxigênio é feita por uma ligação σ , entre um orbital sp^2 do átomo de carbono e um orbital p do átomo de oxigênio, e por uma ligação π , entre o orbital p do átomo de carbono e um orbital p do átomo de oxigênio. A energia de ligação carbono-oxigênio é da ordem de 170 Kcal/mol.



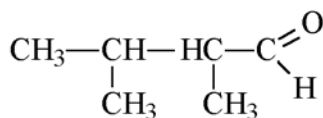
NOMENCLATURA DOS ALDEÍDOS

Na nomenclatura oficial (IUPAC) dos aldeídos alifáticos, é empregado o nome do hidrocarboneto correspondente, substituindo-se a letra final “o” pelo sufixo “al”. No caso de aldeídos de cadeia ramificada, os substituintes são designados da maneira usual, isto é, numerando-se a cadeia a partir do grupo aldeídico. Os exemplos listados a seguir ilustram esta questão.

Freqüentemente costuma-se designar os aldeídos relacionando-os com os ácidos carboxílicos correspondentes. A palavra *ácido* é substituída pelo vocábulo *aldeído* (por exemplo, aldeído fórmico, aldeído acético, aldeído propiônico etc.). A inversão, nesses casos, é também muito usada (por exemplo, formaldeído, acetaldeído, propionaldeído etc.).

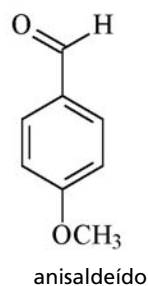
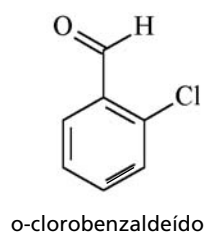
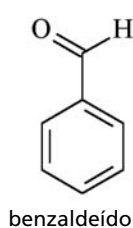


2-metilbutanal



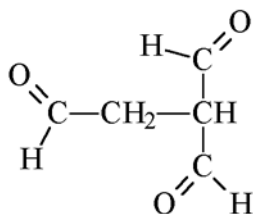
2,3-dimetilbutanal

Dentre os aldeídos aromáticos, o mais simples é denominado *benzaldeído*. Os derivados do *benzaldeído*, resultantes da monosubstituição de um dos hidrogênios do anel benzênico por um grupo funcional qualquer, são indicados de maneira usual pelos prefixos *orto* (*o*), *meta* (*m*) e *para* (*p*). Alguns deles, entretanto, têm nomes próprios.

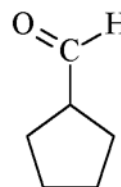


No caso de aldeídos com mais de um grupo CHO, ou quando tal grupo estiver diretamente ligado a um átomo de carbono de um anel, o nome é formado citando-se o nome do sistema cíclico ou da cadeia principal seguido do prefixo *carbaldeído*, *dicarbaldeído*, *tricarbaldeído* etc.

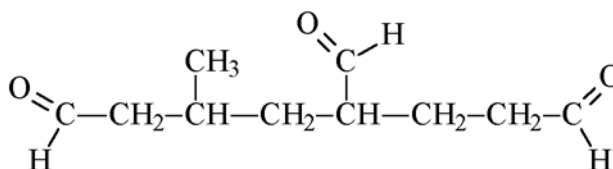
Em substâncias acíclicas, as posições dos grupos CHO são indicadas por números, e a cadeia mais longa é a que possui o maior número de grupos CHO. Existe uma outra forma de considerar o grupo CHO como substituinte: citando-o como *formil*, antecedido do número correspondente à sua posição, como exemplificado a seguir.



etano-1,1,2-tricarbaldeído ou 2-formilbutanodial



ciclopentanocarbaldeído



5-metilexano-1,3,6-tricarbaldeído ou 5-formil-3-metiloctanodial

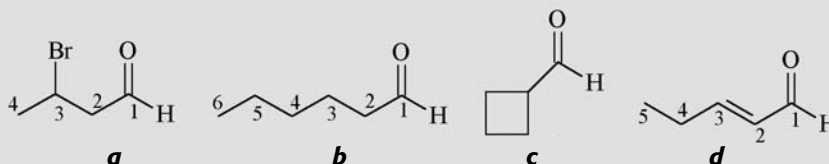


ATIVIDADES

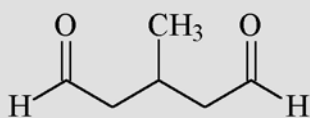
Atendem aos Objetivos 1 e 2

- Desenhe as estruturas dos seguintes aldeídos:
 - 3-bromobutanal;
 - hexanal;
 - ciclobutanocarbaldeído;
 - trans*-pent-2-enal.

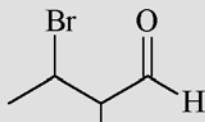
RESPOSTA COMENTADA



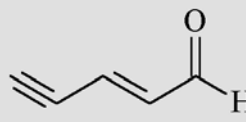
2. Escreva os nomes designados pela IUPAC dos seguintes aldeídos:



a



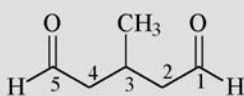
b



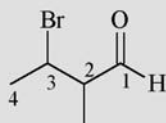
c

RESPOSTA COMENTADA

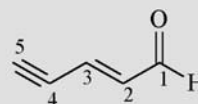
Lembre-se de que devemos começar a numerar a cadeia carbônica sempre pelo carbono da carbonila. Então teremos:



a. 3-metil pentanal



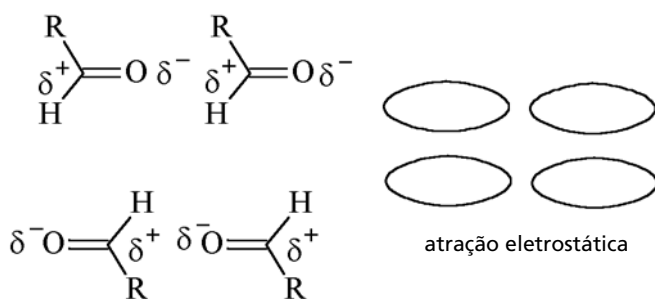
b. 3-bromo-2-metilbutanal



c. (2E)-pent-2-en-4-inal

PROPRIEDADES FÍSICAS DOS ALDEÍDOS

A ligação dupla entre um átomo de carbono e um átomo de oxigênio (C=O) é polar, devido à diferença de eletronegatividade do átomo de oxigênio em relação ao átomo de carbono. Como consequência dessa polaridade, os aldeídos encontram-se associados por *interações do tipo dipolo-dipolo* e, com isso, possuem temperaturas de ebulição e fusão mais elevadas que as dos hidrocarbonetos alifáticos e das substâncias organoalogenadas de massa molecular semelhante.



interações dipolo-dipolo em moléculas de aldeído

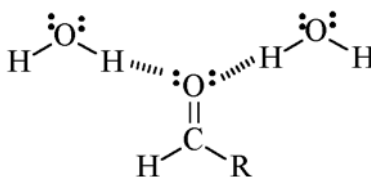
As moléculas de aldeído não são ligadas entre si por ligações de hidrogênio. Embora contenham um grupo carbonila, capaz de formar ligações de hidrogênio, elas não possuem hidrogênios ativos necessários para a formação dessas ligações. Conseqüentemente, têm temperaturas de fusão e ebulição menores do que as de substâncias de mesma massa molecular que são capazes de formar ligações de hidrogênio intermoleculares, como é o caso dos álcoois, como nós vimos em Química II e exemplificado a seguir:

	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}\begin{matrix} \text{=O} \\ \diagup \\ \text{H} \end{matrix}$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$
Massa	butano	propanal	propanol
T.E.	58g/mol -0,5°C	58g/mol 49°C	60 g/mol 97,1°C

Hidrogênios ativos são aqueles ligados a átomos de flúor, oxigênio e nitrogênio. Exemplos: HF, H₂O e NH₃.

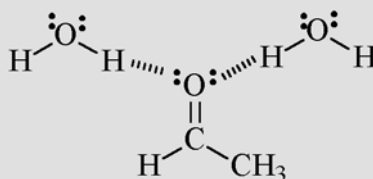
Os aldeídos de cadeia pequena (até cerca de 5 átomos de carbono) são solúveis em água. Esta propriedade se deve à possibilidade da formação de ligações de hidrogênio intermoleculares entre as moléculas de água e o oxigênio do grupo carbonila. Os aldeídos são também solúveis nos solventes orgânicos usuais.

Além de fazer ligações de hidrogênio com a água, os aldeídos podem também fazer estes tipos de ligação com outras substâncias, tais como os álcoois e as aminas.



ligações de hidrogênio de um aldeído com H₂O

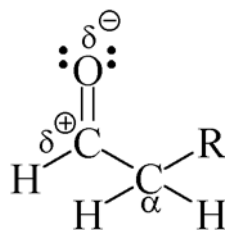
pelos fatos de não formar ligações de hidrogênio, sendo ambos (a e b) solúveis somente em solventes orgânicos. Quanto à substância c, pode-se notar que se trata de um aldeído o qual possui dois átomos de carbono, sendo totalmente solúvel em água, pois este pode fazer ligação de hidrogênio com moléculas de água, como mostra o desenho:



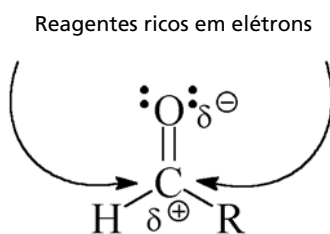
ligações de hidrogênio do etanal com H₂O

PROPRIEDADES QUÍMICAS DOS ALDEÍDOS

Os aldeídos são bastante reativos, em decorrência da grande polaridade gerada pelo grupo carbonila, que serve como local de adição de substâncias (ou espécies) ricas em elétrons e aumenta a acidez dos átomos de hidrogênio ligados ao *carbono α* (carbono ligado diretamente à carbonila).

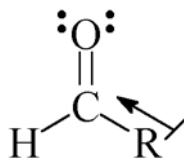


Como o grupo carbonila confere à molécula uma estrutura plana, a adição de um reagente rico em elétrons (reagentes que possuem par de elétrons livres. Exemplo: H₂O, NH₃, etc.) pode ocorrer em dois lados, ou seja, a superfície de contato é maior, o que facilita a reação.



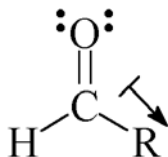
Outro fator que influencia a reatividade dos aldeídos é a intensidade da polaridade entre o átomo de carbono sp^2 e o átomo de oxigênio.

Os grupos doadores de elétrons (grupos alquila), por indução, diminuem a deficiência eletrônica no carbono e, conseqüentemente, diminuem a afinidade deste por reagentes ricos em elétrons, ou seja, a reação de adição em aldeídos substituídos por esses grupos é mais difícil.



R: grupo doador de elétrons

Já os grupos retiradores (grupos ou átomos muito eletronegativos que sejam ricos em elétrons livres, por exemplo: halogênios (F, Cl, Br e I), nitro (NO_2) etc.), por indução, aumentam a deficiência eletrônica no carbono e, conseqüentemente, aumentam a afinidade deste por reagentes ricos em elétrons, ou seja, a reação de adição em aldeídos substituídos por esses grupos é mais fácil.



R: grupo retirador de elétrons

Também a velocidade com que a reação acontece cresce proporcionalmente à intensidade da polaridade do grupo carbonila, pois mais intensa será a carga parcial positiva sobre o átomo de carbono e maior será sua afinidade com o reagente rico em elétrons.

Os aldeídos aromáticos são menos reativos que os aldeídos alifáticos. A diminuição da reatividade se deve à ressonância entre o grupo carbonila e o anel benzênico, acarretando um acréscimo da densidade eletrônica do carbono do grupo carbonila. Como dito anteriormente, as reações do grupo carbonila se processam com reagentes ricos em elétrons. Um aumento da densidade eletrônica do átomo de carbono carbonílico produz, como conseqüência, uma diminuição da reatividade.

**ATIVIDADE****Atende ao Objetivo 4**

4. Quais os principais fatores responsáveis pela alta reatividade dos aldeídos?

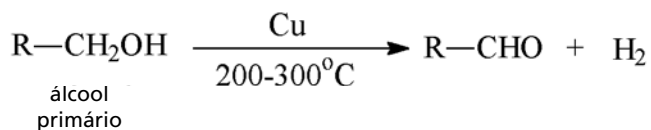
RESPOSTA COMENTADA

O fator principal é a decorrência da grande polaridade gerada pelo grupo carbonila, que serve como local de adição de substâncias ricas em elétrons, conferindo à molécula uma estrutura plana, em que a superfície de contato é maior, o que facilita a reação. Outro fator que influencia a reatividade dos aldeídos é a intensidade da polaridade entre o átomo de carbono sp^2 e o átomo de oxigênio. Os grupos doadores de elétrons diminuem a afinidade deste por reagentes ricos em elétrons, ou seja, a reação de adição em aldeídos substituídos por grupos doadores de elétrons é mais difícil. Já os grupos retiradores aumentam a deficiência eletrônica no carbono e, conseqüentemente, aumentam a afinidade deste por reagentes ricos em elétrons, ou seja, a reação de adição em aldeídos substituídos por grupos retiradores de elétrons é mais fácil.

ALGUNS MÉTODOS DE OBTENÇÃO DE ALDEÍDOS**Métodos gerais de obtenção de aldeídos**

a) Oxidação do álcoois

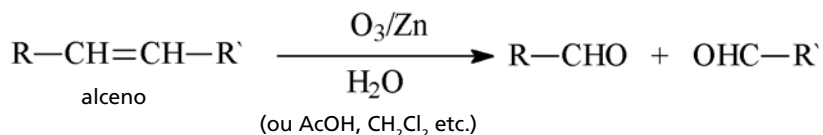
Conforme citado em Química II, os álcoois primários são oxidados a aldeídos quando seus vapores entram em contato com o cobre metálico aquecido a 200–300°C.



O grupo carbonila é, pois, formado pela eliminação de dois átomos de hidrogênio do álcool (sob forma de uma molécula de hidrogênio).

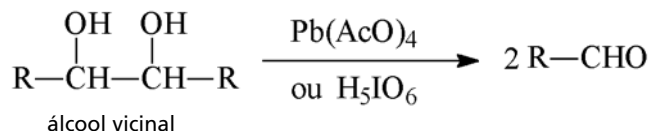
b) Ozonólise de ligações duplas

Os alcenos reagem com o ozônio, formando produtos de adição denominados ozonetos. Estes, por hidrólise (reduziva), dão origem a aldeídos.



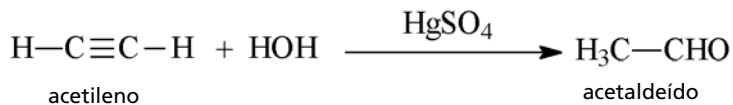
c) Oxidação de álcoois vicinais

Os álcoois vicinais reagem com tetracetato de chumbo [Pb(AcO)₄] ou com ácido periódico (H₅IO₆), formando aldeídos.



d) Adição de água em acetilenos

A adição de água ao acetileno é uma reação catalisada por sais de mercúrio II e leva à formação do acetaldeído.



Métodos específicos para a obtenção de aldeídos

a) Redução de cloretos de acila

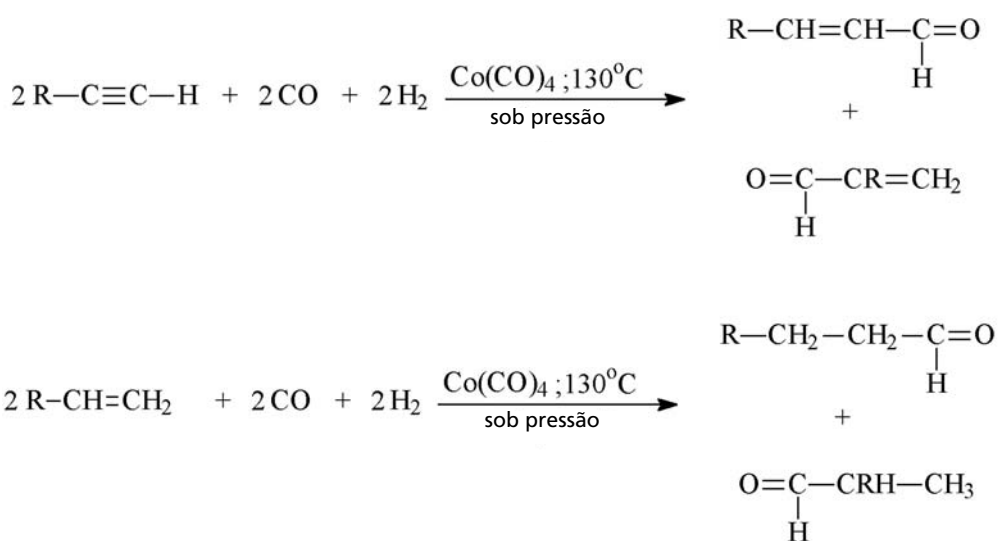
Os **CLORETOS DE ACILA** são reduzidos aos aldeídos correspondentes pelo hidrogênio molecular catalisado por paládio disperso em sulfato de bário. A função do sulfato de bário é moderar a ação catalítica do paládio, a fim de que este não catalise a hidrogenação subsequente do aldeído formado, dando origem a um álcool primário.



Esse método de preparação de aldeídos foi descoberto por Rosenmund, sendo, pois, conhecido como *método de Rosenmund*.

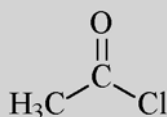
b) A hidroformilação de alcenos e de alcinos

A reação de hidroformilação dessas substâncias insaturadas consiste na reação com monóxido de carbono e hidrogênio, sob a catálise de níquel tetracarbonila ou de cobalto tetracarbonila.



A maioria dos métodos para obtenção de aldeídos aromáticos também passa pelas mesmas reações apresentadas para aldeídos alifáticos.

Em química orgânica, um **CLORETO DE ACILA** (ou cloreto ácido) é uma substância orgânica derivada de um ácido carboxílico. Um cloreto de acila tem a fórmula geral RCOCl, em que R é um grupo radical orgânico. Os cloretos de acila são um dentre os haletos de acila e intermediam muitas reações químicas mencionadas em haletos de acila. Como exemplo de haleto de acila, podemos citar o cloreto de acetila.

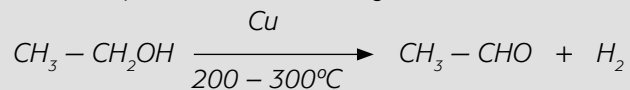


**ATIVIDADE****Atende ao Objetivo 5**

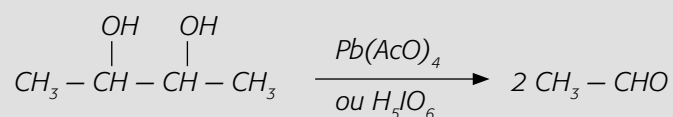
5. Citar e exemplificar um dos métodos de obtenção de aldeídos.

RESPOSTA COMENTADA

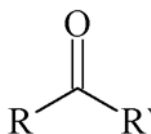
São conhecidos diversos processos que levam à preparação dos aldeídos, porém os mais comuns são as oxidações de álcoois, conforme já visto em Química II, como por exemplo quando os vapores dos álcoois primários são levados a entrar em contato com o cobre metálico e aquecidos, liberando hidrogênio.



Os álcoois vicinais também levam a aldeídos, pois podem reagir com tetracetato de chumbo $[\text{Pb}(\text{AcO})_4]$ ou com ácido periódico (H_5IO_6), levando à formação de aldeídos.

**AS PRINCIPAIS REAÇÕES DOS ALDEÍDOS****O grupo carbonila**

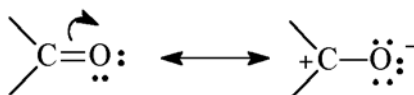
Substâncias carbonílicas propriamente ditas são os aldeídos e as cetonas. Num sentido mais amplo, são incluídos, nesta classe de substâncias, os ácidos carboxílicos e seus derivados funcionais que apresentam o grupo carbonila.



cetonas: R = R' = alquila ou arila
 aldeídos: R = alquila ou arila, R' = hidrogênio
 ácidos carboxílicos: R = alquila ou arila, R' = OH
 ésteres: R = alquila ou arila, R' = OR
 amidas: R = alquila ou arila, R' = NH₂

Como dito anteriormente, o grupo carbonila tem grande reatividade e, ao mesmo tempo, a dupla ligação carbono-oxigênio desse grupo apresenta elevada energia de ligação (entre 166 e 179 Kcal/mol).

A reatividade do grupo carbonila deve-se principalmente à grande diferença de eletronegatividade entre o carbono e o oxigênio:



A polaridade do grupo carbonila facilita a adição de diversos reagentes polares, tornando-o um grupo muito reativo. Contudo, convém ter em mente que, devido à sua elevada energia de ligação, muitas vezes, a posição do equilíbrio dessas reações não é muito favorável à formação dos produtos.

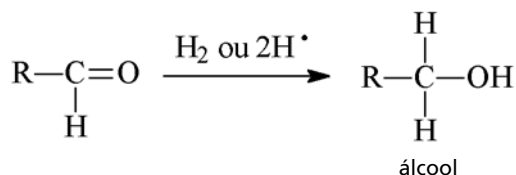
Outro fator que já foi citado anteriormente, e que deve ser considerado, é o efeito polar dos grupos ligados ao grupo carbonila. Assim, ao se passar do formaldeído a outros aldeídos alifáticos, a reatividade diminui também devido ao acréscimo de densidade eletrônica ao carbono da carbonila, tendo em vista o efeito doador de elétrons dos grupos alquila.

Então, faremos uma breve exposição das reações mais simples dos aldeídos, principalmente os aldeídos alifáticos, dentre as inúmeras reações que esta classe de substâncias podem sofrer. As reações dos aldeídos e seus mecanismos de reação serão vistos em aulas posteriores.

REAÇÕES DE SIMPLES ADIÇÃO

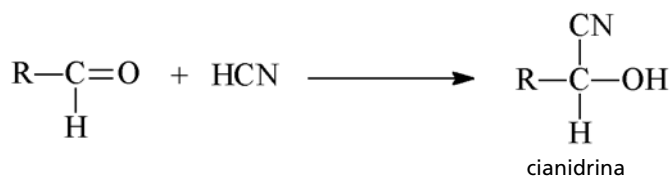
a) Adição de hidrogênio

Aldeídos adicionam o hidrogênio, dando origem a álcoois primários. O hidrogênio molecular cataliticamente ativado ou o hidrogênio nascente proporcionam essa reação.



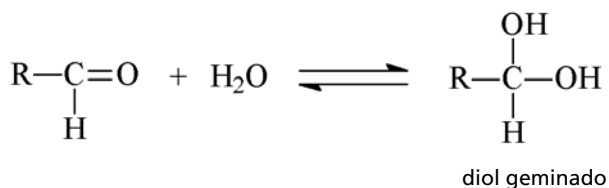
b) Adição de cianeto de hidrogênio

Aldeídos reagem com ácido cianídrico, formando as cianidrinhas. Mais especificamente, as cianidrinhas podem ser chamadas aldocianidrinhas quando oriundas de um aldeído.



c) Adição de água

Aldeídos dissolvidos em água reagem com a mesma, em reação reversível, formando álcoois geminados (ou dióis geminados).



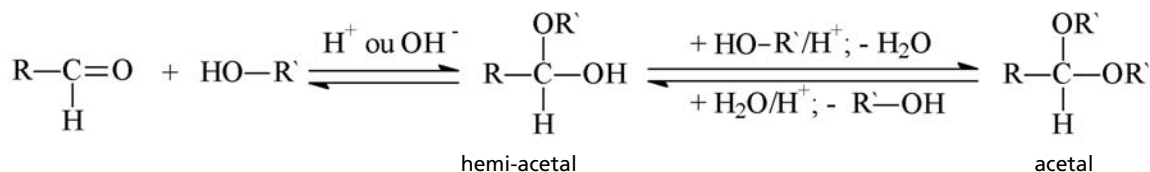
A posição do equilíbrio da reação anterior varia muito em função da estrutura da substância carbonílica, estando, via de regra, deslocado para o lado da substância carbonílica (lado esquerdo da reação).

d) Adição de álcoois

Aldeídos reagem com álcoois, formando hemiacetais. Esta reação é catalisada tanto por ácidos como por bases. O hemiacetal formado pode reagir com uma segunda molécula de álcool, dando origem a um **ACETAL** e água. Esta última reação é catalisada por ácidos, mas não por bases.

ACETAL

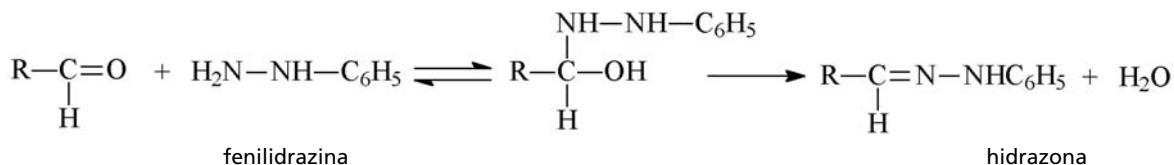
É toda molécula que apresenta um átomo de carbono ligado a dois átomos de oxigênio, por meio de ligações simples, e que por sua vez estão ligados a radicais arila ou alquila. Geralmente são produzidos por reações de aldeídos ou cetonas com álcoois.



REAÇÕES DE ADIÇÃO SEGUIDAS DE ELIMINAÇÃO DE ÁGUA

a) Reação com fenilidrazina

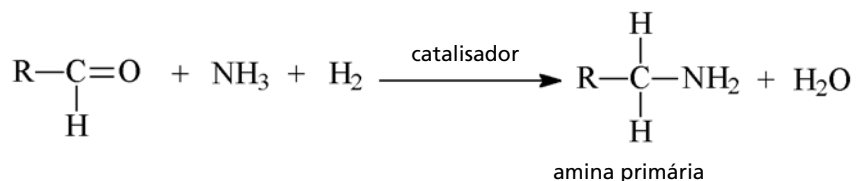
Aldeídos reagem com hidrazina, com fenilidrazina e com outros derivados dessa substância nitrogenada, dando origem a hidrazonas.



As fenilidrazonas, especialmente as 2,4-dinitrofenilidrazonas, são geralmente substâncias sólidas, com ponto de fusão definido, servindo como derivados utilizados na identificação de aldeídos.

b) Reação com amoníaco

A reação dos aldeídos com amoníaco conduz à formação de resinas poliméricas. A reação de aldeídos com amoníaco, na presença de hidrogênio cataliticamente ativado, leva à formação de amins primárias. Esta reação é denominada alquilação reductiva do amoníaco.



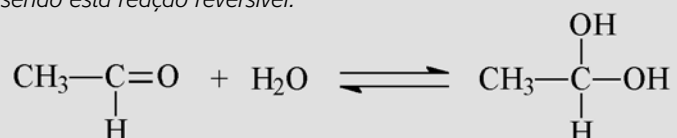
Como dito anteriormente, as demais reações dos aldeídos, tais como condensações aldólicas e de Claisen, reação de Cannizaro, entre outras reações importantes, serão abordadas em outro momento.

**ATIVIDADE****Atende ao Objetivo 5**

6. Cite e exemplifique uma reação dos aldeídos.

RESPOSTA COMENTADA

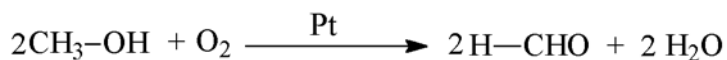
Uma das reações mais comuns dos aldeídos é quando estes são dissolvidos em água, formando álcoois geminados, conhecidos também como dióis geminados, como mostra a reação a seguir, sendo esta reação reversível:

**ALDEÍDOS IMPORTANTES COMERCIALMENTE****Formaldeído (HCHO)**

O formaldeído, obtido pela primeira vez em 1859, por Butlerov, é um gás incolor (P.E. -21°C), de cheiro característico e irritante. Dissolve-se na água, sendo a solução aquosa de 40% denominada formol ou formalina, estado em que são encontrados no comércio.

Na Medicina, é utilizado como desinfetante de salas cirúrgicas e também é usado pelos anatomistas e patologistas para preservarem tecidos, órgãos ou cadáveres.

É obtido industrialmente pela oxidação do álcool metílico com o oxigênio, empregando-se platina como catalisador. Este processo foi descoberto, em 1862, por Hofmann.

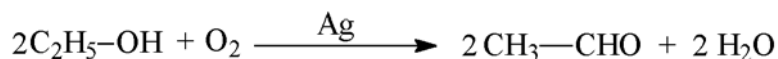


Um dos principais usos do formaldeído consiste na fabricação de plásticos, ao reagir com fenóis (baquelita) e com uréia. É empregado também na síntese do pentaeritritol, matéria-prima para a síntese do explosivo denominado tetranitrato de pentaeritritol (PETN).

Acetaldeído ou aldeído (CH_3CHO)

O acetaldeído foi obtido pela primeira vez por Sheelle, em 1774, através da oxidação do álcool com MnO_2 e H_2SO_4 , porém, ele não o identificou. Algum tempo depois, foi descoberto por Doebereiner, tendo Liebig, em 1883, demonstrado tratar-se de um aldeído.

É preparado industrialmente através da oxidação do etanol, geralmente efetuada pelo ar, sob catálise de prata.



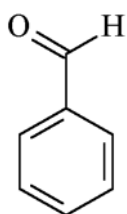
Para efeitos biológicos, o *acetaldeído* é classificado como irritante e narcótico. Em altas doses, se injetado no organismo, mostra-se cancerígeno. Sua toxidez é comprovada em altas concentrações na atmosfera obtida em laboratório, causando vertigens, convulsões, coma e morte de ratos. Concentrações menores irritam as mucosas dos olhos, nariz, vias respiratórias em geral e provocam crise asmática.

O aldeído acético é um líquido incolor, volátil, de odor característico, empregado como solvente, redutor de sais de prata na fabricação de espelhos e matéria-prima na fabricação de ácido acético, de anidrido acético, de acetato de etila e de butanol.

Um derivado importante do acetaldeído é o cloral (tricloroacetaldeído; Cl_3CCHO), que é utilizado como matéria-prima na obtenção de diversas substâncias orgânicas e na síntese do pesticida DDT.

Benzaldeído

É um líquido de odor característico (P.E. 179°C), largamente utilizado como matéria-prima para sínteses em laboratórios de química orgânica. Comercialmente, é preparado a partir do tolueno, sendo um dos produtos de hidrólise da amígdalina uma substância encontrada nas sementes de amêndoas, bem como em caroços de ameixas e de pêsegos.



benzaldeído

Furfural

É um líquido incolor de odor característico e agradável, também denominado 2-formilfurano, sendo obtido das destilações de pentoses (açúcares com cinco átomos de carbono) com ácido clorídrico (12%), processo que é utilizado para dosagem de pentoses.

O furfural é utilizado em sínteses orgânicas, como solvente e no preparo de certas resinas.

Do ponto de vista ambiental, os aldeídos são poluentes da combustão do álcool, da gasolina brasileira, que possui até 25% de álcool, e do diesel. Em grandes quantidades na atmosfera, podem causar irritação nos olhos e nas vias respiratórias.

Os aldeídos podem participar de reações na atmosfera, gerando outras substâncias. Dentre complexas reações químicas que ocorrem na atmosfera, destaca-se a formação do **SMOG** fotoquímico, com geração maior de gases oxidantes, nos quais predomina o gás ozônio. Os gases oxidantes, além de causarem danos respiratórios aos humanos, são causadores de danos materiais, atacando principalmente borrachas.

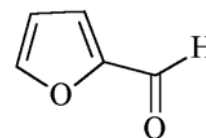
A luz solar causa uma série de reações entre as substâncias existentes na atmosfera, chamadas de reações fotoquímicas. Os produtos que resultam das reações provocadas pela ação da luz solar e de oxidações químicas são denominados oxidantes fotoquímicos. Como exemplos, podemos citar o ozônio e alguns aldeídos.

As reações fotooxidantes são complexas e, geralmente, têm várias etapas. De um modo simplificado, podemos exemplificar a formação do ozônio como você viu na Aula 1:



As elevadas concentrações de gás ozônio têm sido motivo de atenção em vários grandes centros urbanos, pois nos últimos anos têm ocorrido freqüentes violações do padrão de qualidade do ar, em várias estações de medição.

Por exemplo, medições esporádicas na atmosfera do município de São Paulo pela Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (Cetesb), em 1997, mostraram valores máximos de 40 partes por bilhão (ppb) de acetaldeído e 77 ppb de formaldeído e, em 1999, va-



furfural

SMOG

A palavra é uma combinação de smoke (fumaça) e fog (neblina). O processo de formação do *smog* abrange centenas de reações diferentes, envolvendo um número indeterminado de substâncias químicas, que ocorrem simultaneamente, dando margem, assim, à definição de que as atmosferas urbanas são “reatores químicos gigantesco”.

lores máximos de 56,6 ppb de acetaldeído e 46,6 ppb de formaldeído. A Organização Mundial da Saúde (OMS) recomenda o limite equivalente a 86,5 ppb de formaldeído para um tempo de exposição máximo de 30 minutos para a população.

No site a seguir, você poderá saber mais a respeito da emissão de aldeídos por automóveis:
<http://www.fsp.usp.br/rsp>

A emissão de alguns poluentes dos veículos a diesel (hidrocarbonetos totais, óxidos de nitrogênio, óxidos de enxofre, material particulado, entre outros) já está regulamentada no Brasil. Apesar disso, a alta taxa de crescimento do número de veículos, associada a resultados de estudos epidemiológicos, traz novas preocupações.

O estabelecimento de limite de emissão e a utilização de conversores catalíticos para estas substâncias trazem melhorias ambientais. Este controle tem sua importância reforçada, considerando que o crescimento previsível da frota veicular, somado ao fato de que os *aldeídos* apresentam riscos para a saúde humana, contribui para o aumento das taxas de morbidade e mortalidade da **BIOTA**, além de participar significativamente das reações fotoquímicas de formação de ozônio na baixa troposfera, como visto na Aula 1.

BIOTA

É o conjunto de todos os seres vivos de uma região.

No contexto da poluição do ar, os aldeídos contribuem por causa do etanol utilizado como combustível em automóveis. Os aldeídos emitidos pelos carros são o formaldeído e o acetaldeído.

O formaldeído é um dos componentes dos gases de escapamento e é emitido em quantidades muito pequenas, tanto no caso da gasolina (que recebe adição de etanol) como no caso do álcool.

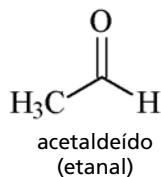
O que polui o ar em quantidades maiores é o aldeído acético, e isso só ocorre com o automóvel a álcool, uma vez que o etanol é parcialmente oxidado a acetaldeído, que nas temperaturas do motor transforma-se em gás e é emitido junto com todas as outras substâncias. Sua permanência na atmosfera é curta porque é extremamente reativo, transformando-se em outras substâncias. Por essa razão, é muito difícil obter altas concentrações desse aldeído no ar, de forma estável e por longo tempo.

É ponto pacífico que, para frear o aquecimento global, é necessário reduzir os níveis de emissões dos veículos. Com a frota mundial aumentando cada vez mais e com as perspectivas de esta frota dobrar nos próximos 40 anos, qualquer discussão, seja ela científica ou de mesa de bar, que mencione mudanças climáticas passa pelo escapamento dos carros.

No caso das bebidas alcoólicas, o organismo livra-se de grande parte do álcool ingerido por meio de uma série de transformações químicas realizadas no fígado que terminam decompondo-no em água e dióxido de carbono (CO_2), substâncias essas facilmente elimináveis pelos rins e pulmões. *O primeiro passo da reação é oxidar o álcool etílico a aldeído acético.* Isto significa que, freqüentemente, uma certa quantidade de aldeído acético é fabricada pelo próprio organismo, que, no caso dos consumidores de bebidas alcoólicas, pode alcançar níveis indesejáveis, tendo efeitos sobre o psiquismo e as próprias células hepáticas. Assim, salvo algum acidente extraordinário, a maior quantidade de aldeído acético que atinge o organismo é fabricada por ele mesmo a partir do álcool etílico. Certamente, nenhuma poluição por gases de escapamento de carros a álcool sequer se aproxima dos níveis de acetaldeído fornecidos por uma dose dupla de cachaça ou de uísque.

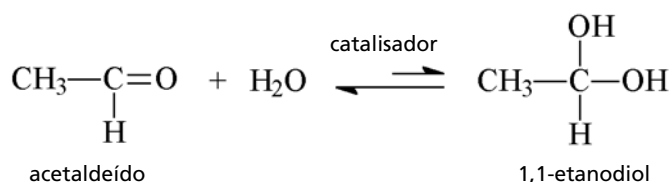
ATIVIDADE FINAL

O acetaldeído, quando dissolvido em água, forma um álcool em uma reação reversível. Desenhe a estrutura do aldeído, justifique a sua solubilidade em água, qual o tipo de reação que ocorre e preveja a posição do equilíbrio.



RESPOSTA COMENTADA

O acetaldeído ou etanal é um aldeído com dois átomos de carbono, sendo, portanto, solúvel em água, pois pode fazer ligações de hidrogênio com ele mesmo e com as moléculas de água. Os aldeídos sofrem reação do tipo adição ao carbono da carbonila, por meio do par de elétrons livre da molécula de água, formando um álcool geminal, também denominado diol geminado, sendo que na maioria das vezes o equilíbrio está deslocado para a esquerda, como mostra a reação a seguir.

**RESUMO**

Os aldeídos são substâncias que possuem pelo menos um grupo carbonila, grupo no qual o átomo de carbono tem hibridização sp^2 e está ligado a um átomo de oxigênio por meio de uma ligação dupla. Essa classe de substância apresenta uma alta reatividade devido à alta polarização da ligação entre o átomo de carbono e o de oxigênio, em função da diferença de eletronegatividade entre o carbono e o oxigênio. O grupo carbonila confere uma planaridade à molécula, facilitando reações de adição ao carbono carbonílico por dois lados, levando muitas vezes à mistura de produtos. Os aldeídos com até cinco átomos de carbono são solúveis em água; os demais são somente solúveis em solventes orgânicos. As temperaturas de ebulição e fusão dos aldeídos elevam-se em função do aumento do tamanho da cadeia e aumento do número de grupamentos carbonílicos presentes na molécula. Os aldeídos não apresentam ligações de hidrogênio entre si. Existem

vários métodos de obtenção de aldeídos, sendo o mais comum a oxidação de álcoois. Eles sofrem diversas reações devido à alta reatividade do grupo carbonila. Há vários aldeídos importantes comercialmente, tais como acetaldeído, formaldeído, furfural, benzaldeído etc., sendo que alguns são responsáveis pela poluição atmosférica.

INFORMAÇÕES SOBRE A PRÓXIMA AULA

Na próxima aula, iremos falar sobre a química das substâncias aromáticas, o fenômeno da aromaticidade, a nomenclatura dessas substâncias e alguns métodos de obtenção e suas principais reações.

AULA 11

Substâncias aromáticas

Meta da aula

Apresentar a química das substâncias aromáticas, sua nomenclatura, seus métodos de obtenção, suas propriedades e utilidades.

objetivos

Esperamos que, após o estudo do conteúdo desta aula, você seja capaz de:

1. desenhar estruturas de substâncias aromáticas;
2. nomear estruturas de substâncias aromáticas;
3. exemplificar o comportamento físico e químico das substâncias aromáticas;
4. definir substâncias aromáticas;
5. exemplificar seus métodos de obtenção e suas principais reações.

INTRODUÇÃO

O nome *aromático* foi introduzido durante o século passado com a finalidade de designar uma série de substâncias com odor agradável encontradas na natureza. Com o avanço da química orgânica, várias outras substâncias dessa classe foram identificadas sem essa característica, mas mesmo assim o nome *aromático* foi conservado.

O *benzeno*, um hidrocarboneto aromático, é o representante mais simples e mais importante desta classe de substâncias, sendo obtido pela primeira vez pelo cientista inglês Michael Faraday (**Figura 11.1**), a partir de um resíduo oleoso acumulado nos vasilhames que transportavam gases, utilizados na iluminação pública na cidade de Londres, na Inglaterra.



Figura 11.1: M. Faraday.

Fonte: http://en.wikipedia.org/wiki/Image:M_Faraday_Th_Phillips_oil_1842.jpg

Hofmann, em 1845, isolou o benzeno do alcatrão da hulha, o qual foi a fonte principal desse hidrocarboneto até 1950, época em que o petróleo passou a ser sua matéria-prima mais importante. Como já foi mencionado em Química II, o benzeno é obtido da fração leve resultante da destilação do petróleo.

O carvão de pedra ou hulha é proveniente de vegetais deteriorados que sofreram variações de temperatura e pressão durante vários anos. A destilação da hulha leva à obtenção dos hidrocarbonetos aromáticos, especialmente o benzeno.

CLASSIFICAÇÃO

Os hidrocarbonetos aromáticos podem ser classificados em:

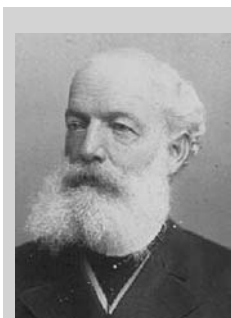
- hidrocarbonetos aromáticos contendo um único anel benzênico, podendo ser denominados benzeno e homólogos;
- hidrocarbonetos com dois ou mais anéis aromáticos;
- hidrocarbonetos aromáticos com anéis condensados;
- hidrocarbonetos não-benzenóides.

HIDROCARBONETOS AROMÁTICOS QUE CONTÊM UM ÚNICO ANEL BENZÊNICO

Estrutura do benzeno: ressonância

Faraday demonstrou a fórmula empírica do benzeno como CH e constatou tratar-se de uma substância pouco reativa, porém só anos mais tarde sua fórmula foi determinada como C_6H_6 .

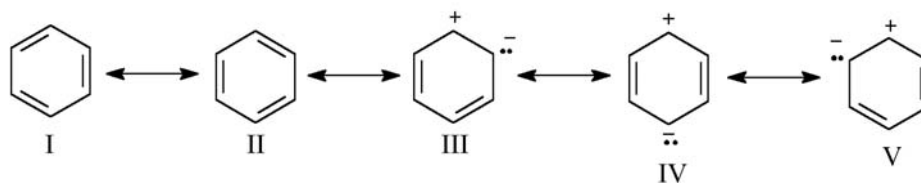
Em 1865, o químico alemão Friedrich August Kekulé propôs a fórmula estrutural correta para o benzeno, sugerindo que os átomos de carbono deveriam estar ligados entre si, formando um anel. Cada átomo de carbono deveria conter um átomo de hidrogênio, e as ligações entre os átomos de carbono deveriam ser duplas e simples alternadas.



Friedrich August Kekulé (1829-1896)

Foi um químico alemão que inovou o emprego de fórmulas desenvolvidas em química orgânica. Criou, em 1857, a Teoria da Tetravalência do Carbono e a hipótese das ligações múltiplas, e propôs, em 1865, após um sonho que teve, a fórmula hexagonal do benzeno. (Fonte: http://pt.wikipedia.org/wiki/Friedrich_August_Kekulé_von_Stradonitz).

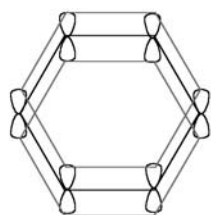
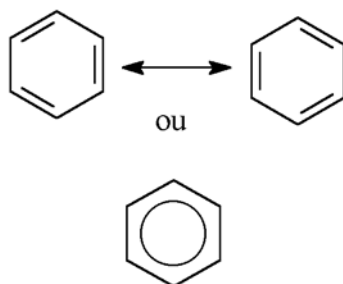
Kekulé esclareceu, em parte, a estrutura do benzeno quanto à mobilidade das ligações duplas, mas foi incapaz de explicar sua pequena reatividade. A ressonância nos proporciona a explicação correta para o comportamento anômalo desse hidrocarboneto aromático. Na realidade, o benzeno apresenta-se como um híbrido de ressonância que envolve as seguintes formas de ressonância, denominadas formas canônicas:



Dessas formas, as duas primeiras (I e II), por serem as estruturas mais estáveis, estão em maior percentagem no híbrido de ressonância. As outras estruturas (III, IV e V) excitadas contribuirão em menor proporção para o híbrido. As medidas das distâncias interatômicas (C-C) feitas por meio de raios X no benzeno (1,39 Å) evidenciaram ser as mesmas intermediárias entre uma ligação simples (C-C) (1,59 Å) e uma ligação dupla (C=C) (1,34 Å). Por outro lado, essas distâncias são todas iguais, ressaltando, pois, a não-fixação das ligações duplas no benzeno. Portanto, podemos representar o benzeno pelas estruturas canônicas I e II, como representantes do híbrido de ressonância.

O benzeno, devido à ressonância, é estabilizado em aproximadamente 36 Kcal. Essa estabilidade é a responsável pela baixa reatividade. Esta energia é denominada energia de ressonância.

A ressonância no benzeno é geralmente representada por uma seta de ponta dupla da seguinte maneira (correspondendo ao híbrido de ressonância):



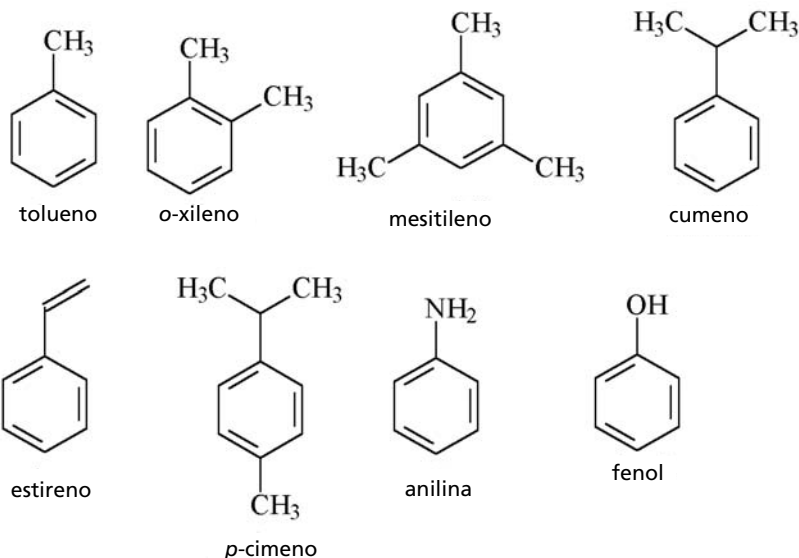
Orbitais moleculares π
no benzeno

Sob o ponto de vista dos orbitais moleculares, temos no benzeno todos os átomos de carbono com hibridizações sp^2 , com ângulo de 120° , idêntico a um hexágono regular. Como consequência, o benzeno é totalmente livre de tensão e muito estável. Outra consequência de tal situação é a planaridade do anel benzênico. Cada átomo de carbono apresenta um orbital p em posição perpendicular a esse plano, entrosando entre si dois a dois, dando origem a três orbitais π . Devido à planaridade, esses orbitais p podem se entrosar completamente, dando origem a um orbital π comum aos seis núcleos. Em virtude da deslocalização desses orbitais, o benzeno é estabilizado.

NOMENCLATURA GERAL DOS HIDROCARBONETOS AROMÁTICOS

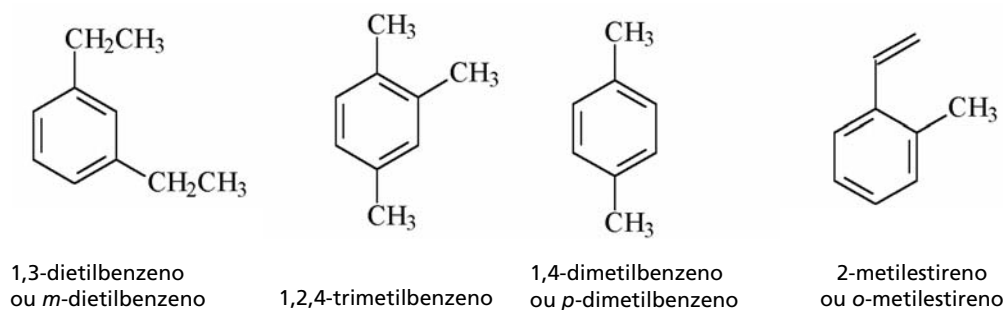
Benzeno e derivados

Os derivados mais simples do benzeno possuem nomes próprios e são aceitos pela IUPAC.

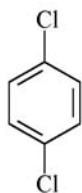


Algumas dessas substâncias podem ser nomeadas de forma sistemática, citando-se os nomes dos substituintes seguidos da palavra benzeno. Se algum substituinte for introduzido no anel benzênico e se este for idêntico a um já existente, a substância passará a ser nomeada derivado do benzeno. Os substituintes são sempre citados em ordem alfabética, sendo que o conjunto numérico atribuído aos substituintes deve receber a menor numeração possível.

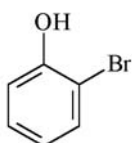
Quando os anéis benzênicos forem dissubstituídos, a posição dos substituintes pode ser indicada pelos prefixos *orto* (*o* ou 1,2), *meta* (*m* ou 1,3) e *para* (*p* ou 1,4), como exemplificado em seguida.



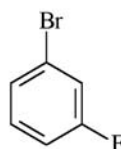
As substâncias benzênicas substituídas com grupos nitro (-NO₂), flúor (-F), cloro (-Cl), bromo (-Br) e outros, são nomeadas citando-se os grupos em ordem alfabética, sendo que para os grupos OH e NH₂ a numeração começa a ser contada a partir desses grupos, como exemplificado abaixo.



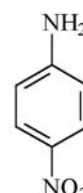
p-diclorobenzeno



o-bromofenol

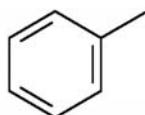


1-bromo-3-fluorobenzeno

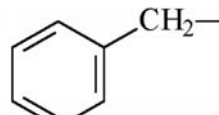


4-nitroanilina

Nos casos em que o sistema de numeração pode ser complicado, o anel benzênico ou aromático é nomeado como um substituinte, utilizando-se os seguintes prefixos da IUPAC:

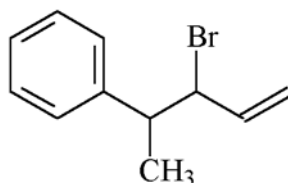


fenil(a)



benzil(a)

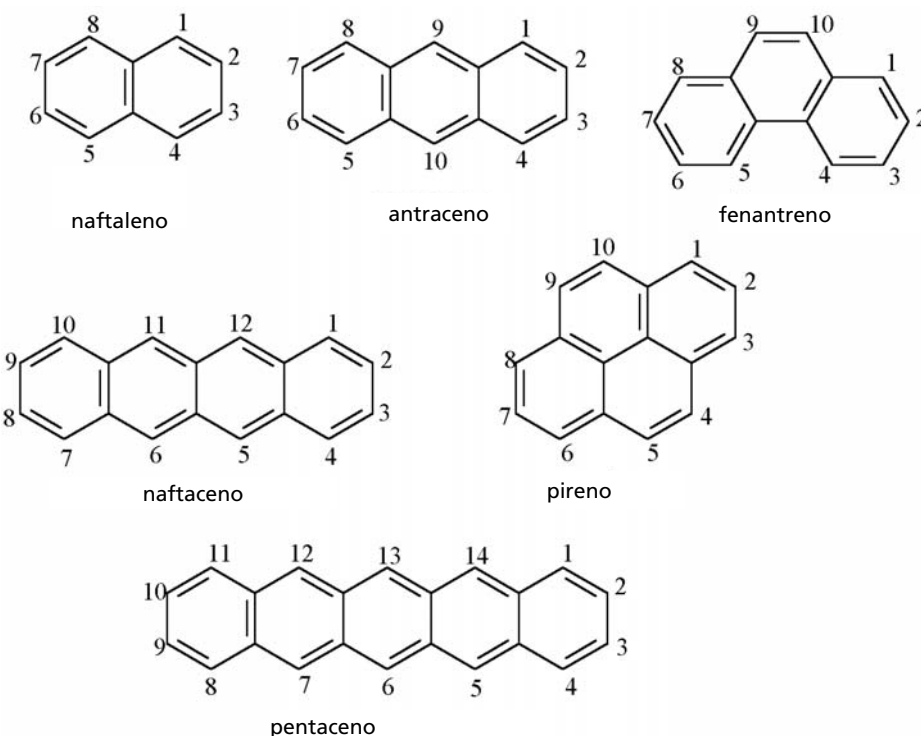
O grupo fenil(a) é geralmente representado nos livros-textos de Química Orgânica pelos símbolos Ph (do inglês *Phenyl*) ou ϕ , ou também pela fórmula C₆H₅.



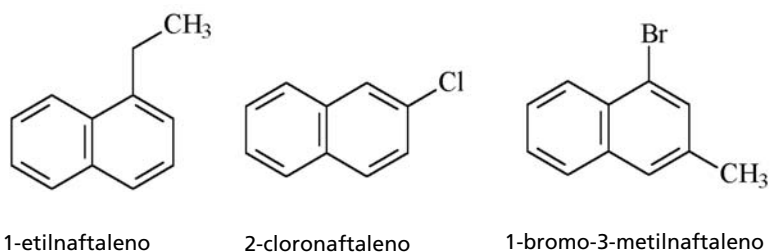
3-bromo-4-fenilpent-1-eno

HIDROCARBONETOS AROMÁTICOS COM ANÉIS CONDENSADOS

Os nomes dos hidrocarbonetos com anéis condensados possuem a terminação *eno*, em que o nome é formado por um prefixo numérico grego, e recebem numeração específica, como mostrado adiante.



Podemos notar que no antraceno a numeração não segue o padrão normal, como nas demais substâncias. Nos hidrocarbonetos polinucleares, os substituintes receberão a numeração de acordo com os exemplos citados anteriormente, seguindo-se a ordem alfabética, como exemplificado:

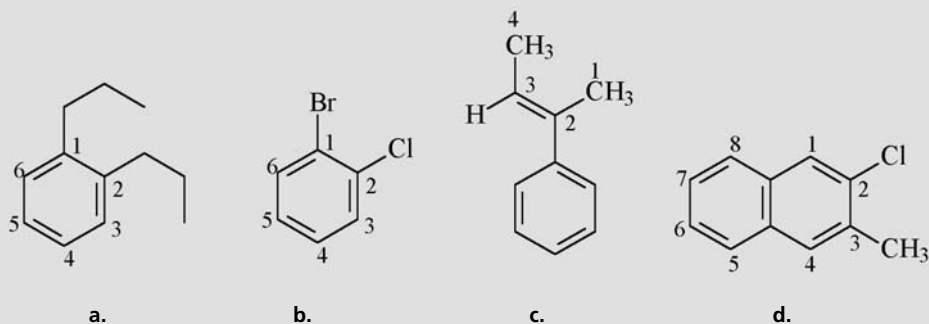




ATIVIDADES

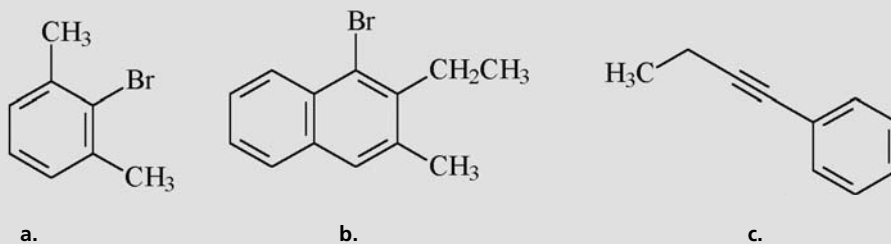
Atendem aos Objetivos 1 e 2

1. Desenhe as estruturas das seguintes substâncias aromáticas:
- 1,2-dipropilbenzeno;
 - 1-bromo-2-clorobenzeno;
 - (*E*)-2-fenilbut-2-eno;
 - 2-cloro-3-metilnaftaleno.



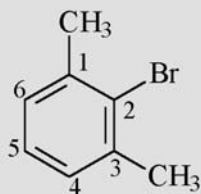
RESPOSTA COMENTADA

2. Escreva os nomes designados pela IUPAC das seguintes substâncias aromáticas:

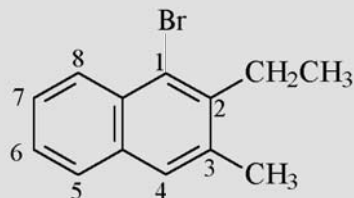


RESPOSTA COMENTADA

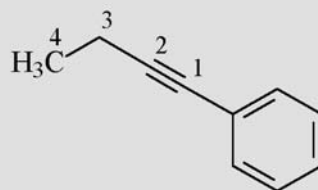
Lembre-se de que devemos começar a numerar os anéis aromáticos de modo que os substituintes recebam a menor numeração possível. E então teremos:



a. 2-bromo-1,3-dimetilbenzeno



b. 1-bromo-2-etil-3-metilnaftaleno



c. 1-fenilbut-1-ino

PROPRIEDADES FÍSICAS DOS HIDROCARBONETOS AROMÁTICOS QUE CONTÊM UM ÚNICO ANEL BENZÊNICO

Esses hidrocarbonetos são líquidos ou sólidos, sendo todos menos densos que a água (Tabela 11.1). O benzeno e seus homólogos são moléculas pouco polares ou mesmo apolares. Entretanto, a presença dos elétrons π (elétrons das ligações duplas) possibilita a atração com as ligações polares de outras moléculas, facilitando sua dissolução, sendo considerados solventes mais polares que os alcanos.

Tabela 11.1: Temperaturas de fusão e ebulição e densidade de alguns derivados do benzeno

Substância	Fórmula	P.F. (°C)	P.E. (°C)	d (g/mL)
Benzeno	C_6H_6	+ 5,5	80	0,8790
Tolueno	$CH_3-C_6H_5$	- 95	110	0,86696
Etilbenzeno	$C_2H_5-C_6H_5$	- 95	136	0,86702
o-xileno	$o-(CH_3)_2C_6H_4$	- 25	144	0,88020
m-xileno	$m-(CH_3)_2C_6H_4$	- 48	139	0,86417
p-xileno	$p-(CH_3)_2C_6H_4$	+ 13	138	0,86105
Estireno	$H_2C=CH-C_6H_5$	- 31	145	0,901
p-cimeno	$p-CH_3-C_6H_4-CH(CH_3)_2$	- 68	177	0,8573



ATIVIDADE

Atende ao Objetivo 3

3. Qual a característica que diferencia os hidrocarbonetos aromáticos dos hidrocarbonetos alifáticos (alcanos), fazendo com que os primeiros sejam mais solúveis em água?

RESPOSTA COMENTADA

A característica que diferencia os hidrocarbonetos aromáticos dos demais hidrocarbonetos, no caso dos alcanos, é a presença dos elétrons π (elétrons presentes nas ligações duplas), possibilitando melhor atração com as ligações de outras moléculas polares e facilitando, dessa maneira, sua dissolução. Sendo assim, eles apresentam maior polaridade do que os alcanos.

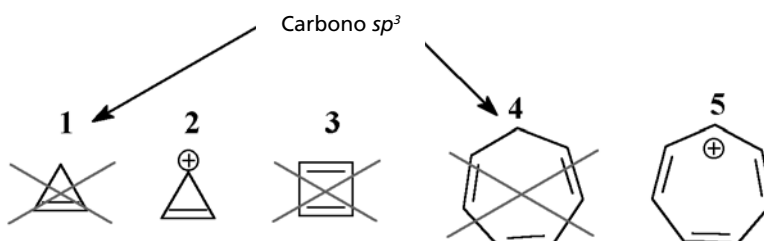
PROPRIEDADES QUÍMICAS DOS HIDROCARBONETOS AROMÁTICOS QUE CONTÊM UM ÚNICO ANEL BENZÊNICO

O fenômeno da aromaticidade

Para que uma substância seja classificada como aromática, deve seguir rigorosamente três regras:

- a) deve ter estrutura cíclica;
- b) deve ser plana ou ter estrutura planar;
- c) a estrutura deve ter $4n + 2$ elétrons π (regra de Hückel), onde n é obrigatoriamente um número inteiro.

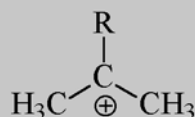
Portanto, no anel aromático não podem existir carbonos sp^3 (exceto como radicais), que têm geometria tetraédrica. Veja alguns exemplos abaixo:



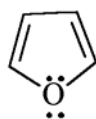
As estruturas 1 e 4 não são aromáticas porque possuem carbono sp^3 no anel, portanto o ciclo não é plano. A estrutura 3, apesar de ter somente carbonos de geometria trigonal (carbono sp^2), tem um número de elétrons π que não condiz com a fórmula $4n + 2$ elétrons π (regra de Hückel), já que o n deve ser um número inteiro. As estruturas 2 e 5 são aromáticas, pois respeitam as três regras.



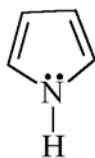
Lembre-se de que um *carbocátion* (átomo de carbono com deficiência de carga, ou seja, possui carga positiva) tem geometria trigonal plana, pois sustenta somente três ligações.



Vale lembrar que não só os anéis homocíclicos possuem caráter aromático. Muitas substâncias heterocíclicas também apresentam propriedades aromáticas, como, por exemplo, o pirrol e o furano.



furano



pirrol

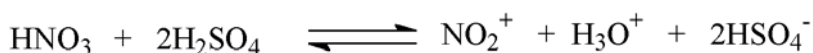
No exemplo anterior, devemos observar que, quando átomos de nitrogênio, oxigênio e enxofre estão presentes nas moléculas aromáticas, eles podem contribuir com, no máximo, dois pares de elétrons para o sistema aromático.

PRINCIPAIS REAÇÕES DE SUBSTITUIÇÃO NO BENZENO

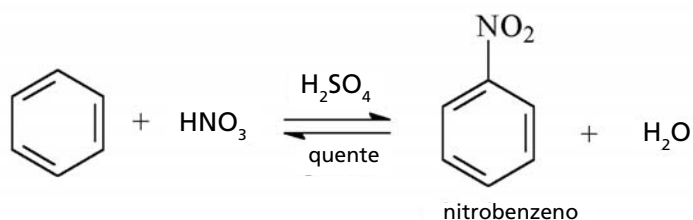
Apesar de o núcleo benzênico envolver três ligações duplas conjugadas, apresentando elevada insaturação, os alquilbenzenos são substâncias pouco reativas. Essa reatividade decorre do fenômeno da ressonância acentuada que os envolve. Geralmente são suscetíveis a reações de substituição, nas quais se conserva o anel benzênico, mantendo o caráter aromático.

REAÇÃO DE NITRAÇÃO

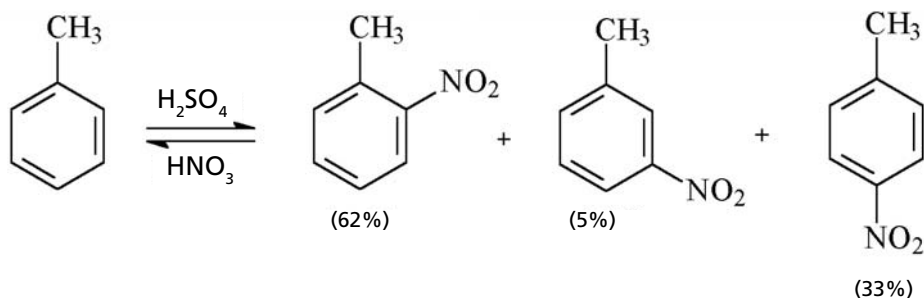
A nitração de alquilbenzenos pode ser efetuada por meio de uma mistura de ácido nítrico (HNO_3) e ácido sulfúrico (H_2SO_4), ambos concentrados. O agente nitrante é chamado de íon nitrônio (NO_2^+), formado pela reação do ácido nítrico (HNO_3) com o ácido sulfúrico (H_2SO_4), como mostra a reação a seguir:



No benzeno, a reação se processa a quente, como é mostrado a seguir:



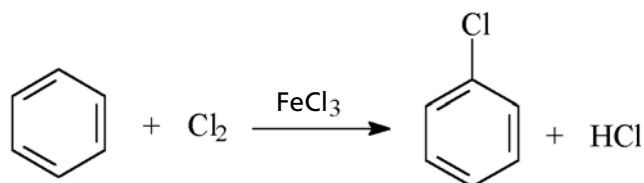
Quando o tolueno é nitrado, obtém-se uma mistura de três derivados nitro, com predominância das substâncias nas posições *orto* e *para*.



REAÇÃO DE HALOGENAÇÃO

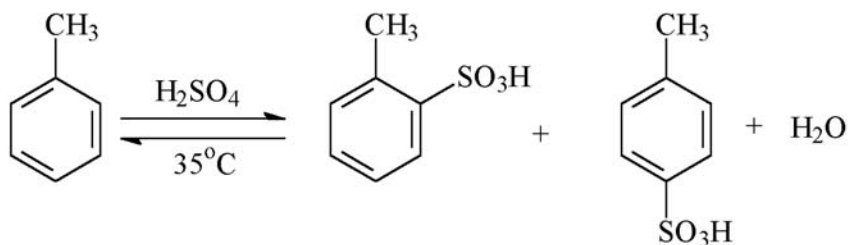
A cloração e a bromação do benzeno e de alquilbenzenos realizam-se na presença de FeCl_3 ou FeBr_3 (ácidos de Lewis), geralmente formados através da reação do ferro metálico com os respectivos halogênios.

Derivados do flúor dos alquilbenzenos são obtidos de maneira indireta, já que a reação com o flúor é extremamente violenta.



REAÇÃO DE SULFONAÇÃO

O benzeno e seus homólogos dão origem aos ácidos arilsulfônicos quando são submetidos à ação de ácido sulfúrico concentrado. No caso do benzeno, a reação se processa lentamente à temperatura ambiente. Benzenos substituídos facilitam a entrada do grupo sulfônico. Assim, por exemplo, o tolueno conduz facilmente a mistura dos ácidos *orto* e *para* toluenossulfônicos. Veja o exemplo:



Os mecanismos que envolvem essas reações serão discutidos em detalhe em outro momento.



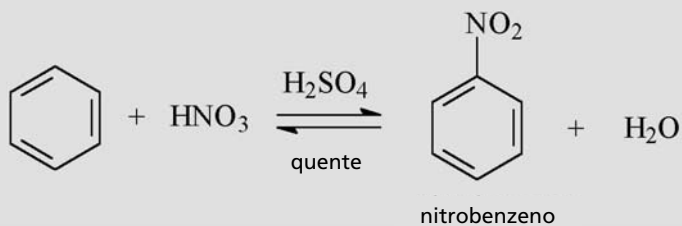
ATIVIDADE

Atende ao Objetivo 5

5. Cite e exemplifique uma reação das reações do benzeno.

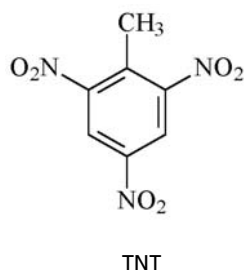
RESPOSTA COMENTADA

Geralmente o benzeno é suscetível a reações de substituição, nas quais se conserva o anel, mantendo o seu caráter aromático. Uma das principais reações do benzeno é a reação de nitração. Essa reação pode ser efetuada por meio de uma mistura de ácido nítrico (HNO_3) e ácido sulfúrico (H_2SO_4), ambos concentrados, em que o agente nitrante é o íon nitrônio (NO_2^+). No benzeno, essa reação ocorre com aquecimento, produzindo uma substância aromática nitrada, como é mostrado a seguir:

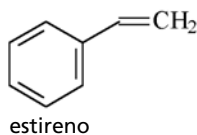


MEMBROS IMPORTANTES COMERCIALMENTE

A utilização do *benzeno*, quer como solvente, quer como matéria-prima para fabricação de inúmeras outras substâncias que envolvem produção industrial, tem sido de grande importância econômica.



Por exemplo, o *tolueno* foi obtido do carvão de hulha pela primeira vez por Pelletier e Walter, em 1837. Durante a Segunda Guerra Mundial, devido à grande necessidade de trinitrotolueno (TNT), a produção desse hidrocarboneto aumentou consideravelmente, sendo que logo após a guerra sua produção entrou em declínio. O mesmo fenômeno não aconteceu com o benzeno, cuja produção vem aumentando muito nos últimos tempos.

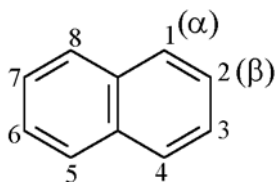


Outro hidrocarboneto que tem uma grande demanda industrial também é o estireno, sendo uma das substâncias orgânicas sintéticas mais consumidas. No ano de 1948, nos Estados Unidos, sua produção atingiu a cifra de 90.000 T, tendo sido, em peso, a substância orgânica mais produzida neste ano.

HIDROCARBONETOS AROMÁTICOS QUE CONTÊM ANÉIS CONDENSADOS

Os hidrocarbonetos aromáticos com anéis condensados são os que possuem dois ou mais átomos de carbono comuns a dois ou mais núcleos benzênicos. Iremos destacar aqui as substâncias mais importantes desta classe, que são *naftaleno*, *antraceno* e *fenantreno*.

Naftaleno

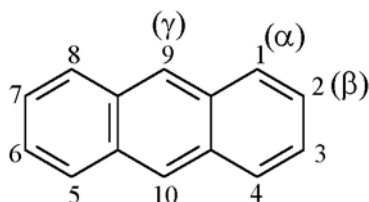


Dos vários hidrocarbonetos aromáticos contidos no carvão da hulha, o *naftaleno* é o que se encontra em maior proporção. É uma substância sólida (P.F. = 80°C), que sublima facilmente, facilitando seu isolamento e purificação.

O *naftaleno* é obtido a partir do alcatrão da hulha através da cristalização das frações média e pesada. Todavia, hoje em dia a maior produção é feita a partir do petróleo.

O *naftaleno* sofre reações de substituição, podendo ocorrer tanto no carbono 1 (posição α), como no carbono 2 (posição β). Geralmente as substituições na posição 1 (posição α) são preferidas, provavelmente devido à maior estabilidade dos íons intermediários. Portanto, o *naftaleno* sofre reações de nitração, halogenação e sulfonação semelhantes ao benzeno e derivados.

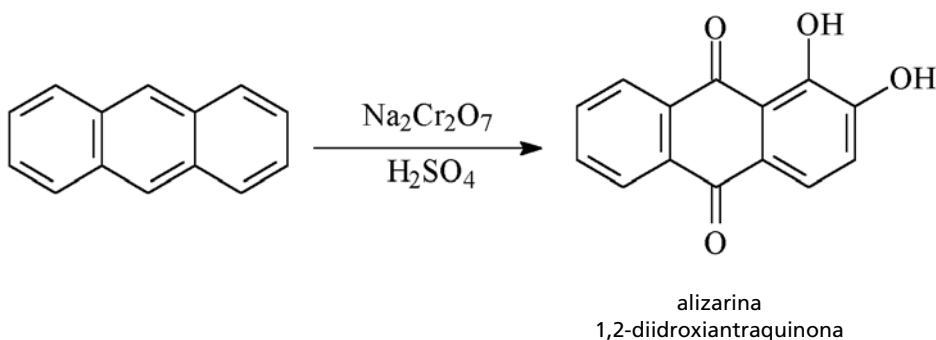
Antraceno



O *antraceno* é uma substância sólida cristalina (P.F. = 216°C; P.E. = 354°C); embora presente no alcatrão da hulha em apenas 1%, foi o segundo hidrocarboneto aromático isolado desse material.

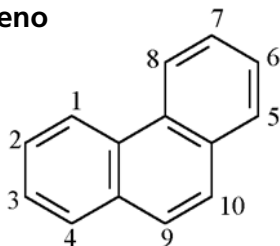
Denominado inicialmente naftaceno, pois foi considerado isômero do naftaleno, o *antraceno* (do grego *anthrax* = carvão) foi durante muito tempo matéria-prima para síntese de corantes antraquinônicos.

Como exemplo, podemos citar a alizarina, ou 1,2-diidroxiantraquinona (um corante vermelho-alaranjado) obtida através da oxidação do *antraceno* com bicromato de sódio ($\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) em meio ácido, sendo um dos corantes mais antigos que se conhece, tendo sido usado pelos persas e egípcios.



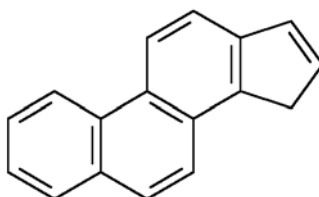
O *antraceno* sofre também reações de substituição, preferencialmente nas posições dos átomos de carbono 9 e 10.

Fenantreno



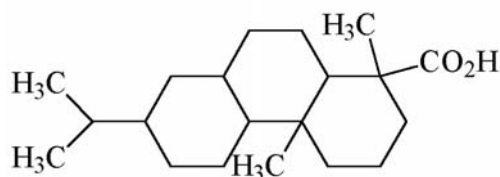
O *fenantreno* encontra-se em pequenas proporções no alcatrão da hulha, sendo provavelmente formado por meio de uma condensação pirolítica. Esse hidrocarboneto (P.F. = 101°C; P.E. = 345°C) se cristaliza em plaquetas incolores e apresenta uma leve fluorescência azul.

Inúmeros produtos naturais têm no *fenantreno*, ou seus derivados, seu esqueleto fundamental. Os esteróides, como por exemplo o colesterol, os ácidos biliares e os hormônios masculino e feminino, apresentam o esqueleto do *fenantreno* (ciclopentenofenantreno).



Tal é a importância biológica e química dos produtos naturais derivados do *fenantreno*, que foram publicados vários artigos com ênfase em produtos naturais derivados do *fenantreno*.

A título ilustrativo, podemos citar o ácido abiético, outro produto natural derivado do *fenantreno*, pertencente à classe de produtos naturais denominados diterpenos e encontrados em diversas resinas de plantas.



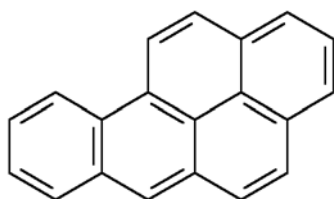
ácido abiético

As reações de substituição no *fenantreno* não têm muita importância sintética, pois formam uma grande variedade de produtos.

TOXIDEX DOS HIDROCARBONETOS AROMÁTICOS

O primeiro relato de câncer com produtos de combustão ocorreu em 1775, quando foi observado um alto índice de câncer em jovens limpadores de chaminés, os quais tinham contato direto com fumaça e alcatrão, mas somente em 1974 foi constatado que o hábito de consumir produtos defumados provocam inflamação crônica nos intestinos.

Alguns estudos feitos com carne defumada mostraram a presença de vários hidrocarbonetos aromáticos, sendo o mais comum o benzo[*a*]pireno.



benzo[*a*]pireno

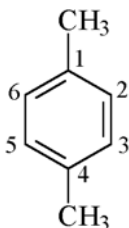
Apesar de o benzo[*a*]pireno ser uma substância altamente cancerígena, sabe-se que outras substâncias aromáticas podem ser convertidas em reações que acontecem nos organismos vivos e que levam a produtos que também apresentam propriedades cancerígenas aos seres humanos.

ASPECTOS AMBIENTAIS DOS HIDROCARBONETOS AROMÁTICOS

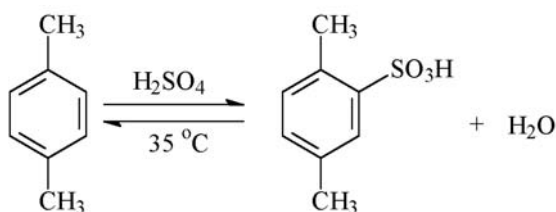
Os combustíveis fósseis, como a gasolina e o óleo diesel, têm uma grande diversidade de hidrocarbonetos, sendo alguns formados por longas cadeias de carbono. Na queima dos combustíveis fósseis, a situação persiste: os gases de emissão da gasolina e do óleo diesel contêm muitos hidrocarbonetos distintos, entre eles uma família especial, a dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA).

RESPOSTA COMENTADA

O *p*-xileno é um hidrocarboneto aromático, pois possui uma estrutura plana e cíclica, satisfaz a regra de Hückel, possuindo seis elétrons π . Este é também conhecido como 1,4-dimetilbenzeno, e sua estrutura está mostrada a seguir:



Quando este é submetido à ação de ácido sulfúrico concentrado, dará origem a um ácido arilsulfônico, através de uma reação denominada substituição eletrofílica aromática. Veja a reação:

**RESUMO**

As substâncias consideradas aromáticas devem satisfazer três regras básicas: ter uma *estrutura cíclica, plana* e deve obedecer à regra de Hückel, ou seja, ter $4n + 2$ elétrons π , em que n é obrigatoriamente um número inteiro, sendo o benzeno o representante mais importante dessa classe de substâncias. As substâncias aromáticas são pouco solúveis em água e são solúveis nos demais solventes orgânicos. Hoje em dia, a principal fonte de obtenção das substâncias aromáticas é o petróleo. Apesar de os núcleos aromáticos envolverem várias ligações duplas conjugadas, apresentando elevada insaturação, as substâncias aromáticas são pouco reativas. Essa reatividade decorre do fenômeno da ressonância acentuada que os envolve. Geralmente são suscetíveis a reações de substituição, nas quais se conserva o anel benzênico, mantendo o caráter aromático. Existem várias substâncias aromáticas importantes comercialmente, tais como benzeno, tolueno, naftaleno, antraceno e fenantreno. Muitos dos hidrocarbonetos aromáticos apresentam toxidez aos seres humanos, sendo que alguns presentes nos combustíveis são responsáveis pela poluição atmosférica.

INFORMAÇÃO SOBRE A PRÓXIMA AULA

Na próxima aula, iremos estudar soluções, fatores que afetam a solubilidade, expressões de concentração e as propriedades coligativas.

**Esta aula
encontra-se em
fase de elaboração**

AULA

12

AULA 13

Metais representativos

Meta da aula

Apresentar a química dos metais representativos.

objetivos

Esperamos que, após o estudo do conteúdo desta aula, você seja capaz de:

1. reconhecer os metais alcalinos e alcalino-terrosos;
2. exemplificar as reações dos elementos;
3. identificar as substâncias dos metais alcalinos e alcalino-terrosos;
4. exemplificar os usos de metais alcalinos e alcalino-terrosos e de suas substâncias.

Pré-requisito

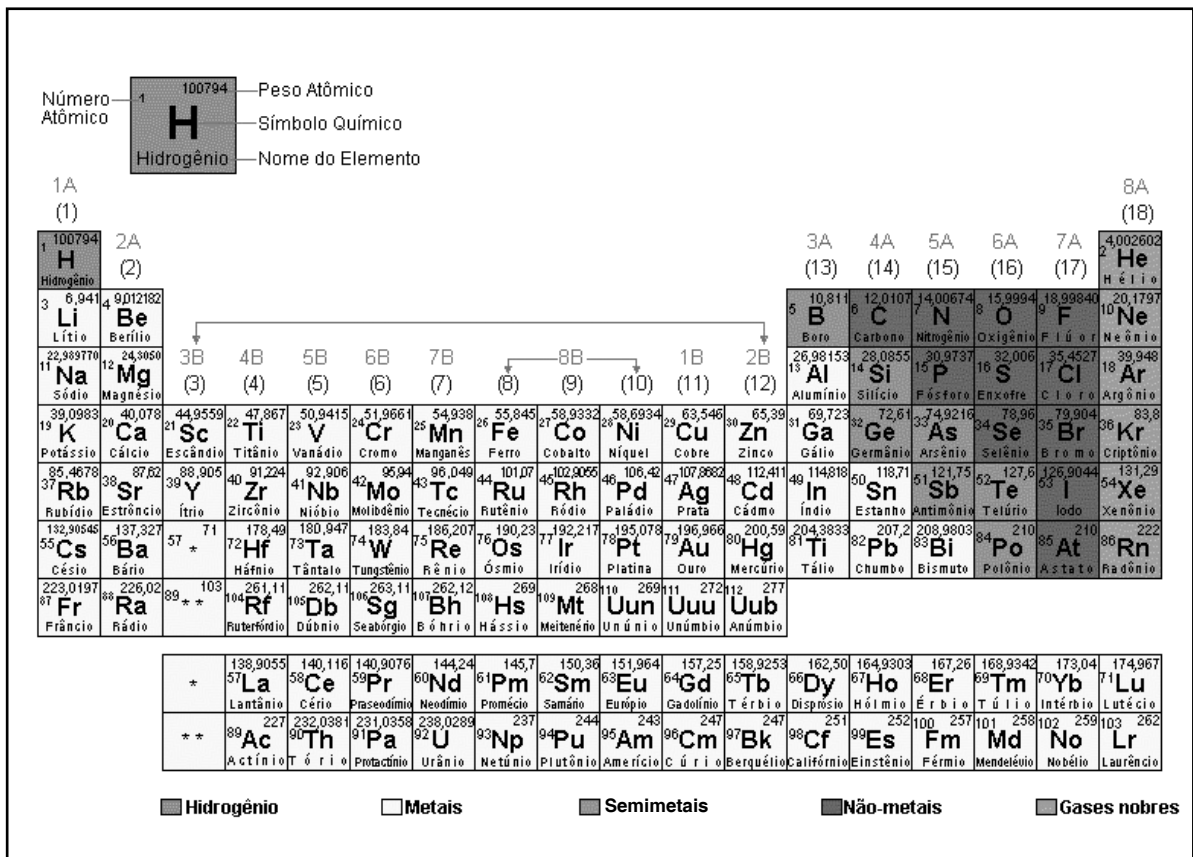
Ter em mãos uma tabela periódica completa dos elementos químicos.

INTRODUÇÃO

Tabela periódica dos elementos químicos é a disposição sistemática dos elementos, em função de suas propriedades. Sua consulta é de grande utilidade para se prever as características e tendências dos átomos. Permite, por exemplo, prever o comportamento de átomos e das moléculas deles formadas ou entender por que certos átomos são extremamente reativos enquanto outros são praticamente inertes.

A tabela periódica dos elementos (**Figura 13.1**) é dividida em grupos e períodos. Cada coluna vertical é denominada *grupo* ou *família*, e cada fila horizontal é denominada *período*. Assim, temos o grupo 0 (zero) e os grupos I a VII, divididos em letras A e B.

Os elementos do grupo 0 e dos grupos IA a VIIA são conhecidos como *elementos representativos*, pois realmente representam cada número do seu grupo, o número. Os grupos B são enumerados de IB até VIII B. Os elementos desses grupos são chamados *elementos de transição*, e o subnível de maior energia de seus átomos é *d* (os quais serão abordados na Aula 14).



A IUPAC, no entanto, recomenda atualmente que a numeração dos grupos seja feita em algarismos arábicos, de 1 a 18, da esquerda para a direita. Os períodos são enumerados de 1 a 7, e as duas fileiras localizadas à parte da tabela são os elementos *actinídeos* e *lantanídeos*, que constituem os *elementos de transição interna*, cujo subnível mais energético de seus átomos é *f*.

O período em que um elemento está localizado indica o número de subníveis do elemento. Assim, por exemplo, o fósforo está localizado no terceiro período, logo, tem 3 camadas ou níveis de energia. Nas famílias A (*elementos representativos*) e nos grupos IB e IIB, o número da coluna indica o número de elétrons da camada de valência do elemento. Assim, o oxigênio, por exemplo, que está no grupo 6A, apresenta 6 elétrons na última camada.

Os *elementos representativos* representam cada número do seu grupo, o número de elétrons na última camada e têm um padrão mais previsível, pois a semelhança de propriedades químicas entre os elementos do mesmo grupo é muito grande. Os subníveis mais energéticos são *s* e *p*. Especificamente, para os grupos 1A e 2A, o subnível mais energético é *s*. Para os grupos 3A a 8A, é o *p*.

Nesta aula, nossas atenções estarão voltadas para os metais representativos, ou seja, os elementos dos grupos IA e IIA.

Antes de começarmos, é necessário entender o conceito de metal. A propriedade física mais comum dos metais é seu brilho metálico e sua capacidade em conduzir calor e eletricidade. Os metais são envolvidos por uma nuvem eletrônica de elétrons deslocalizados ou livres, conferindo a eles essas propriedades. A existência de elétrons deslocalizados é, em parte, resultado da baixa **ENERGIA DE IONIZAÇÃO** desses metais, ou seja, metais tendem a perder seus elétrons de valência facilmente.

As propriedades químicas dos metais estão, também, relacionadas com a remoção de elétrons. Então, a maioria dos metais forma íons positivos em substâncias sólidas e em soluções aquosas.

Os metais têm baixa eletronegatividade, o que indica uma pequena tendência para atrair elétrons.

A **ENERGIA DE IONIZAÇÃO** de um átomo é a quantidade de energia necessária para remover um elétron de um átomo no estado gasoso, formando assim um íon.

OS METAIS ALCALINOS

Os elementos do grupo IA são conhecidos como metais alcalinos. A palavra *álcali* é derivada de um termo arábico antigo que significa “cinzas de plantas”; o potássio e o sódio são encontrados nas cinzas de plantas queimadas. Esses elementos são todos metais leves, com temperaturas baixas de fusão.

Algumas das propriedades físicas e químicas dos metais alcalinos são dadas na **Tabela 13.1**. Os elementos têm baixa densidade e baixos pontos de fusão, como consequência de seus **RAIOS ATÔMICOS** serem altos. As suas condutividades elétricas são muito altas. Todos os metais alcalinos se cristalizam.

RAIO ATÔMICO

É a distância entre o centro de um átomo e os limites da sua nuvem de elétrons. O raio atômico não depende apenas do peso do átomo e/ou da quantidade de elétrons presentes na nuvem.

É também afetado pela eletronegatividade de cada elemento. Simplificando, o raio atômico é a distância entre o centro do átomo e a sua camada de valência.

Tabela 13.1: Os metais alcalinos

	Li	Na	K	Rb	Cs	Fr
Elétrons da camada de valência	2s ¹	3s ¹	4s ¹	5s ¹	6s ¹	7s ¹
Temperatura de fusão normal, °C	181	98	63	39	28	-
Densidade, g/cm ³	0,53	0,97	0,86	1,53	1,88	-
Raio atômico (Å)	1,34	1,54	1,96	2,11	2,60	

Os nomes dos metais alcalinos derivam de várias fontes. “Lítio” provém do grego e significa “pedra”, podendo ser encontrado em minerais. “Sódio” provém do latim, derivado de um nome de um medicamento contra dor de cabeça. “Potássio” é derivado de *pot ash*, que significa “pote de cinza”. “Rubídio” e “Césio” têm origem no latim e significam “vermelho” e “azul”, respectivamente, pois esses elementos apresentam linhas espectrais atômicas características nas regiões do vermelho e do azul no espectro visível. O elemento “frâncio” foi descoberto pela física francesa Marguerite Perey.

Os elementos sódio e potássio são abundantes na crosta terrestre [com ocorrência em vários minerais, tais como halita (sal de cozinha, NaCl), silvita (KCl) e carnalita (KMgCl₃·6H₂O)], na água do mar e nos sistemas biológicos. Todos nós temos íons sódio no organismo. Entretanto, se ingerirmos muito sódio, este faz a pressão sanguínea aumentar. O potássio também é predominante no organismo. Uma pessoa de 63,5kg de massa contém aproximadamente 130g de potássio. Na forma de íons K⁺ nos fluidos intracelulares. As plantas também necessitam de potássio para crescer e se desenvolver.

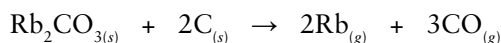
O lítio, o rubídio e o céσιο são raros. O lítio pode ser encontrado em minerais de silicato; já o rubídio e o céσιο são encontrados apenas em traços em rochas minerais.

O frâncio é um elemento instável que ocorre em traços nas rochas. O frâncio é encontrado em minérios de urânio (U) e de tório (Th).

PREPARAÇÃO DOS METAIS ALCALINOS

Os metais alcalinos, principalmente sódio e potássio, podem ser preparados por redução eletrolítica, geralmente de uma mistura contendo haletos ou hidróxidos. Por exemplo, o lítio é produzido industrialmente por eletrólise de uma mistura de Li-KCl, na qual o cloreto de potássio (KCl) serve para diminuir a temperatura de fusão.

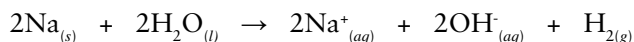
Uma redução química pode ser utilizada na produção de potássio, rubídio e céσιο. Em altas temperaturas, os hidróxidos, cloretos e carbonatos desses elementos podem ser reduzidos por hidrogênio, carbono e cálcio. Por exemplo, o carbonato de rubídio é reduzido pelo carbono, como mostra a equação a seguir:



REAÇÕES DOS METAIS ALCALINOS

Os metais alcalinos existem na natureza apenas como substâncias, e combinam-se diretamente com muitos não-metais.

Os metais alcalinos reagem formando íons com carga +1, tanto nos produtos cristalinos como em solução, e reagem violentamente com a água. Por exemplo, o sódio metálico reage vigorosamente com a água, produzindo gás hidrogênio e hidróxido de sódio:



Essas reações são muito exotérmicas e, em muitos casos, geram calor suficiente para incendiar o H_2 , produzindo fogo ou explosão. São também muito mais violentas para os membros mais pesados do grupo, estando de acordo com as menores capacidades em manter o único elétron de valência.

Podemos perguntar: por que os metais alcalinos não formam íons com carga +2? A resposta é simples, pois a quebra da camada ($n-1$) requer muita energia, como se pode observar nos valores das energias de ionização (I) dos átomos desses elementos apresentados na **Tabela 13.2** a seguir.

Tabela 13.2: Energias de ionização dos átomos dos metais alcalinos

Energias de ionização (I) dos átomos dos metais alcalinos, kJ/mol		
Elementos	Primeira	Segunda
Lítio	520	7.296
Sódio	496	4.563
Potássio	419	3.069
Rubídio	403	2.650
Césio	376	2.420
Frâncio	370	2.170

Pode-se observar que a segunda energia de ionização é muito maior que a primeira, o que torna a formação de íons com carga 2+ impossível.

Conclui-se que para cada período na tabela periódica os metais alcalinos têm menor valor de (I), que reflete a relativa facilidade com que seus elétrons s mais externos podem ser removidos. Como resultado, os metais alcalinos são todos reativos, perdendo rapidamente um elétron para formar íons com carga +1.

Todos os metais alcalinos são fortes agentes redutores, como se pode verificar através dos **POTENCIAIS-PADRÃO DE REDUÇÃO** (ξ°) mostrados na **Tabela 13.3** (todos os valores dos potenciais são altamente negativos, indicando a pouca tendência de o íon ser reduzido a metal).

Tabela 13.3: Potenciais-padrão de redução para os metais alcalinos a 25°C

Redução	ξ°, V
$e^- + Li^+ \rightarrow Li_{(s)}$	- 3,04
$e^- + Na^+ \rightarrow Na_{(s)}$	- 2,71
$e^- + K^+ \rightarrow K_{(s)}$	- 2,92
$e^- + Rb^+ \rightarrow Rb_{(s)}$	- 2,92
$e^- + Cs^+ \rightarrow Cs_{(s)}$	- 2,93

POTENCIAL-PADRÃO DE REDUÇÃO (ξ°)

Indica a capacidade que o cátion do elemento metálico possui de ganhar elétrons. É numericamente igual ao potencial de oxidação com o sinal invertido.

Pode-se escrever a reação ao contrário:



Então, cada semi-reação (agora uma oxidação) possui um potencial de oxidação padrão, com um valor positivo, o que indica a forte tendência do metal alcalino a se oxidar. Entretanto, podem surgir dúvidas. Por exemplo, pode-se observar que o ξ° para a oxidação do lítio é 3,04 V (Tabela 13.3), o que mostra sua forte tendência a se oxidar. No entanto, há uma contradição quando se faz uma comparação da energia de ionização deste (Tabela 13.2), a qual indica maior necessidade de energia para remover um elétron do lítio de qualquer outro metal alcalino.

Então, surge esta pergunta: por que é mais fácil oxidar o lítio do que qualquer outro metal alcalino, se este apresenta maior dificuldade em perder o seu elétron?

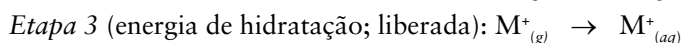
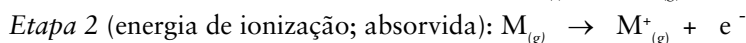
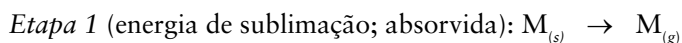
Esta pergunta pode ser respondida quando se observa que energia de ionização e potencial de oxidação referem-se a processos completamente diferentes. *A energia de ionização é a energia necessária para retirar um elétron do átomo no seu estado gasoso para formar um íon gasoso:*



E o potencial de oxidação mede a tendência relativa para que um processo diferente ocorra, no qual o produto está como um íon em solução:



A reação antes citada pode ser desmembrada em etapas:

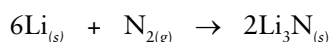


A primeira etapa requer certa quantidade de energia. A etapa 2 também necessita de energia, que é mais alta para o lítio. A etapa 3, entretanto, libera energia (energia de hidratação do íon). Essa energia é muito maior para o lítio do que para qualquer outro metal alcalino,

o que se deve ao fato de a carga +1 do íon lítio estar mais concentrada num volume menor, portanto ele interage fortemente com as moléculas de água. Assim, a quantidade de energia liberada quando o íon lítio se hidrata é mais que suficiente para compensar a energia extra requerida para remover um elétron de um átomo do Li. Também a tendência para o metal Li tornar-se oxidado ao estado +1 em solução é alta.

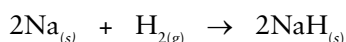
As reações de sódio, potássio, rubídio e cézio com oxigênio e vapor de água do ar são muito rápidas e exotérmicas, fato que torna a estocagem desses metais um problema. Por isso, são mantidos imersos em solventes do tipo óleo de parafina ou cicloexano.

Embora o lítio reaja mais lentamente com o ar, ele é guardado de modo semelhante. De maneira surpreendente, o lítio reage mais rapidamente com o nitrogênio do ar do que com o oxigênio:

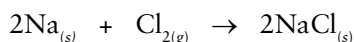


O produto, nitreto de lítio (Li_3N), tende a aderir firmemente à superfície do metal e impede que a reação continue com N_2 ou O_2 .

Com o hidrogênio, os metais alcalinos formam hidretos iônicos, como mostra a reação do sódio:



Já com os halogênios, forma haletos iônicos:



SUBSTÂNCIAS DE METAIS ALCALINOS

Os metais alcalinos formam uma vasta quantidade de substâncias, dentre as quais podemos incluir os sais iônicos de muitos ácidos binários e oxoácidos em que a maioria é solúvel em água.

Os óxidos (LiO_2 , NaO_2 etc.) e hidróxidos (NaOH , LiOH etc.) desses elementos são básicos. Em solução aquosa, os íons de metais alcalinos apresentam uma fraca tendência a se hidratar, exceto o íon lítio. Diferentemente dos sais de outros metais alcalinos, os sais de lítio formam hidratos: $\text{LiCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{LiI} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ etc.

As altas solubilidades da maioria das substâncias que contêm sódio e potássio fazem com que seja fácil testar a presença desses íons em solução por meio de reações de precipitação. Um teste simples para detecção desses metais é o teste de chama, pois, apesar de serem incolores, eles emitem cores características quando colocados em contato com uma chama. A chama de sódio apresenta cor amarela por causa da emissão a 589 nm. Esse comprimento de onda é produzido quando o elétron de valência excitado volta do subnível $3p$ para o subnível de mais baixa energia, $3s$. A emissão amarela característica do sódio é a base para as lâmpadas de sódio. Já a cor da chama do potássio é lilás e a do lítio é vermelho carmesim.

Poucas reações de precipitação têm sido utilizadas para identificar os cátions dos metais alcalinos em solução. Um exemplo são os íons sódio, que podem ser precipitados.

USOS DE METAIS ALCALINOS E DE SUAS SUBSTÂNCIAS

Pelo fato de serem moles e reativos, os metais alcalinos não podem ser utilizados para fins estruturais.

O sódio tem sido aproveitado como trocador de calor em reatores nucleares por causa da sua alta condutividade térmica. Válvulas de exaustão que contêm sódio são utilizadas em motores a gasolina e diesel.

O céσιο possui efeito fotoelétrico, sendo aplicado em fotocelas de fotocondutividade. Cada uma dessas celas contém um par de eletrodos de cargas opostas. O eletrodo negativo é pintado com céσιο ou uma liga de céσιο que emite elétrons para a região entre os eletrodos, quando é atingido pela luz. Esses elétrons permitem a passagem de corrente elétrica através de um circuito externo. Essa corrente pode então ser aproveitada para abrir portas, tocar campainhas etc.

Muitas substâncias que contêm metais alcalinos são industrialmente importantes. O hidróxido de sódio (*soda cáustica*) e o hidróxido de potássio (*potassa cáustica*) são usados na fabricação de vários produtos, como sabões, tintas, pigmentos e produtos para papel.

O carbonato de lítio, por exemplo, tem sido usado com sucesso no tratamento de doenças mentais, inclusive depressão.

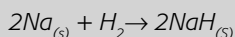


ATIVIDADES

Atendem aos Objetivos 1 e 2

1. Escreva a reação entre o sódio e o hidrogênio. Dê o nome do produto. É composto iônico ou covalente? Cite uma propriedade física e química do composto formado.

RESPOSTA COMENTADA



O produto sólido, iônico, é o hidreto de sódio. Reage com a água, dando NaOH e H_2 gasoso.

2. Escreva as equações da reação entre o sódio e cada halogênio. Cite propriedades físicas que devem ser comuns a todos os haletos de metais alcalinos.

RESPOSTA COMENTADA



Todos os haletos de sódio são sólidos cristalinos com ponto de fusão elevado. Todos são muito solúveis em água.

OS METAIS ALCALINO-TERROSOS

Os elementos do grupo IIA da tabela periódica são conhecidos como metais alcalino-terrosos.

A palavra "terrosos" provém de um termo da alquimia, a qual se referia a qualquer substância de um metal que não era muito solúvel em água e que era estável a altas temperaturas. Muitas terras eram óxidos, e, quando se descobriu que os óxidos dos elementos do grupo IIA davam reações alcalinas (básicas) foram chamados de alcalino-terrosos.

Com exceção do berílio, os elementos desse grupo são todos típicos. Eles são bons condutores de calor e eletricidade, porém são mais duros, mais densos e apresentam temperaturas de fusão mais altas do que os metais alcalinos, como está apresentado na **Tabela 13.4**, a seguir.

Tabela 13.4: Os metais alcalino-terrosos

	Be	Mg	Ca	Sr	Ba	Ra
Camada de valência	2s ²	3s ²	4s ²	5s ²	6s ²	7s ²
Temp. de fusão normal, °C	1.280	651	851	800	850	960
Densidade, g/cm ³	1,86	1,75	1,55	2,6	3,6	5,0
Raio atômico (Å)	0,90	1,30	1,74	1,92	2,15	-

É claro que o elétron adicional na camada de valência por átomo torna a ligação metálica mais forte, sendo os metais alcalino-terrosos mais rígidos do que os metais alcalinos. Todos esses elementos apresentam brilho metálico, embora o berílio tenha cor cinza-escuro.

Os nomes dos metais alcalino-terrosos têm as seguintes origens: "berílio" provém do mineral berilo, que é um silicato de alumínio e berílio; "magnésio" provém da Magnésia, uma região da Grécia; "cálcio", de uma palavra antiga que significava originalmente "produto de corrosão" e depois "cal"; "estrôncio", de Strontian, uma cidade da Escócia; "bário", do grego, significa "pesado"; e "rádio", do latim, significa "raio".

Os metais alcalino-terrosos ocorrem na crosta terrestre na forma de carbonatos, silicatos, fosfatos e sulfatos.

O magnésio e o cálcio são os mais abundantes. Podemos encontrar montanhas inteiras constituídas de calcário (CaCO₃) e dolomita [CaMg(CO₃)₂].

O berílio é escasso, e seu mineral mais comum é o berilo (Be-Al₂Si₆O₁₈), sendo às vezes encontrado na forma de gemas, como a esmeralda (a cor verde da esmeralda é causada pela presença de cromo como impureza).

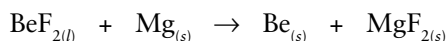
Uma gema é um mineral, rocha ou material petrificado que, quando cortado ou polido, pode ser usado em joalheria. Algumas gemas geralmente consideradas preciosas e bonitas são demasiado macias ou frágeis para serem usadas em jóias (por exemplo, rodocrosita), mas são exibidas nos museus e procuradas por colecionadores.

O estrôncio e o bário são raros e ocorrem na forma de carbonato e sulfato, respectivamente.

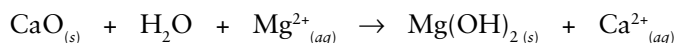
O rádio é extremamente raro, sendo encontrado em minerais de urânio.

PREPARAÇÃO DOS METAIS ALCALINO-TERROSOS

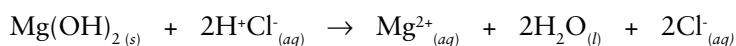
Os metais alcalino-terrosos podem ser preparados por dois processos, redução eletrolítica ou química, a partir do estado de oxidação +2. Por exemplo, o fluoreto de berílio (BeF_2) fundido é reduzido pelo magnésio para dar o elemento berílio:



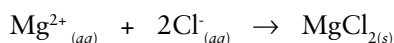
A maior parte do magnésio é extraída dos oceanos. As três reações químicas que se seguem ocorrem neste processo de extração. Inicialmente, adiciona-se óxido de cálcio (CaO) às águas para precipitação do hidróxido de magnésio, que é insolúvel,



Depois, o hidróxido de magnésio [Mg(OH)_2] é separado por filtração, lavado e dissolvido em ácido clorídrico:



e a solução resultante é evaporada:

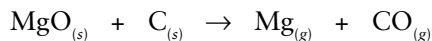


O cloreto de magnésio (MgCl_2) é então seco, fundido e eletrolisado, produzindo magnésio metálico e cloro gasoso, respectivamente.

Outro processo industrial para obtenção de magnésio envolve a desidratação térmica do seu hidróxido [Mg(OH)_2], como mostram as reações a seguir:

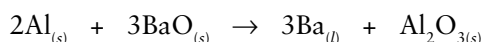


seguida da redução do óxido (MgO) com carbono a 2.000°C:



O cálcio e o estrôncio metálicos são obtidos industrialmente pela eletrólise de seus cloretos, aos quais se adiciona cloreto de potássio (KCl) para diminuir a temperatura de fusão.

O bário também é produzido por eletrólise, mas é usualmente preparado pela redução do óxido de bário (BaO) pelo alumínio:



REAÇÕES DOS METAIS ALCALINO-TERROSOS

Os metais alcalino-terrosos, em sua maioria, reagem formando substâncias nas quais o metal apresenta estado de oxidação +2.

Os membros desse grupo dão tipicamente íons com carga +2, tanto em substâncias sólidas como em soluções aquosas. É muito tentador explicar a estabilidade dos íons com essa carga, considerando meramente a configuração s^2 de sua camada de valência, sem justificar a ausência dos íons +1 ou +3 desses elementos. Devemos considerar suas energias de ionização (I) descritas na Tabela 13.5.

Tabela 13.5: Energias de ionização dos átomos dos metais alcalino-terrosos

Energias de ionização dos átomos dos metais alcalinos, kJ/mol			
Elementos	Primeira	Segunda	Terceira
Berílio	899	1.757	14.849
Magnésio	738	1.450	7.730
Cálcio	590	1.145	4.941
Estrôncio	549	1.064	4.207
Bário	503	965	3.420
Rádio	509	978	-

Na Tabela 13.5, temos a primeira, a segunda e a terceira energias de ionização (I) dos átomos dos metais alcalino-terrosos.

Em cada caso, a remoção de um segundo elétron requer cerca do dobro da energia necessária para remover o primeiro. Sendo essa energia adicional considerável, por que não vemos íons com carga +1 nesses elementos?

Em condições normais, os íons com carga +2 dos metais alcalino-terrosos são mais estáveis que os correspondentes com carga +1 por causa das energias de hidratação (para os íons em solução), que são muito altas para íons com carga +2. Como o íon com carga +2 não é somente mais carregado eletricamente, mas é também menor, ele interagirá muito mais fortemente com moléculas de água em solução do que os correspondentes íons com carga +1. Isso faz com que o íon com carga +2 seja mais estável que o íon com carga +1, e assim íons com carga +1 geralmente não são observados.

Se as energias de hidratação são responsáveis pela cristalização dos íons com carga +2, seriam os íons com carga +3 ainda mais estáveis?

A resposta é não, isso por causa de dois efeitos. Primeiro, a energia necessária para remover o terceiro elétron, isto é, para romper a camada ($n-1$), é extremamente alta (pela remoção de um elétron do nível eletrônico que está completo, totalmente estável), como se pode verificar na **Tabela 13.5**. Segundo, o tamanho do íon com carga +3 não é muito menor que o correspondente com carga +2, e assim os aumentos das energias de hidratação não seriam suficientes para compensar a terceira energia de ionização para esses elementos. Portanto, íons dos metais alcalino-terrosos apresentam quase invariavelmente a carga +2.

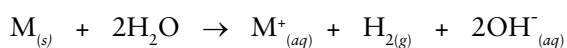
Os metais alcalino-terrosos são fortes agentes redutores, como se pode observar nos potenciais de redução apresentados na **Tabela 13.6**, a seguir.

Tabela 13.6: Potenciais-padrão de redução para os metais alcalino-terrosos a 25°C

Redução	ξ°, V
$2e^{-} + Be^{2+} \rightarrow Be_{(s)}$	- 1,69
$2e^{-} + Mg^{2+} \rightarrow Mg_{(s)}$	- 2,37
$2e^{-} + Ca^{2+} \rightarrow Ca_{(s)}$	- 2,87
$2e^{-} + Sr^{2+} \rightarrow Sr_{(s)}$	- 2,89
$2e^{-} + Ba^{2+} \rightarrow Ba_{(s)}$	- 2,91
$2e^{-} + Ra^{2+} \rightarrow Ra_{(s)}$	- 2,92

De fato, com exceção do berílio e do magnésio, esses elementos são bons agentes redutores. Isso pode parecer surpreendente, em vista dos altos valores apresentados pela segunda energia de ionização dos átomos dos metais alcalino-terrosos. O efeito estabilizante da energia de hidratação elevada dos íons com carga +2 quase compensa esse fato; entretanto, os potenciais de redução padrão do Ca, Sr e Ba são praticamente os mesmos daqueles correspondentes do grupo IA, K, Rb e Cs. Os valores menores para os membros mais leves do grupo IIA, Be e Mg, são consequência das suas altas energias de ionização.

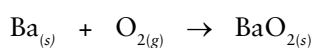
Com exceção do berílio, os metais alcalino-terrosos (M) reagem com água formando hidrogênio:



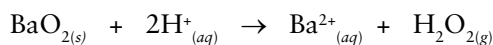
Então, como explicar o fato de a reação do magnésio ser muito lenta com a água?

Este fato se deve à rápida formação de uma camada fina, protetora de óxido de magnésio (MgO), que dificulta a reação com muitas substâncias, especialmente à temperatura ambiente.

Todos os metais alcalino-terrosos reagem com o oxigênio a temperaturas normais, formando óxidos. Em altas pressões e temperaturas, o bário forma peróxido:



O peróxido de bário é uma fonte conveniente de peróxido de hidrogênio (água oxigenada), que é produzido pela adição de ácido:

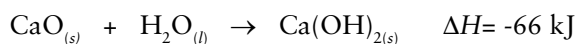


Os íons dos metais alcalino-terrosos mais pesados fornecem cores características quando aquecidos em uma chama. A chama colorida produzida pelo cálcio é cor de tijolo, a do estrôncio é carmesim e a do bário é verde. Os sais de estrôncio produzem a cor vermelho brilhante em fogos de artifício, e os sais de bário produzem a cor verde.

SUBSTÂNCIAS DE METAIS ALCALINO-TERROSOS

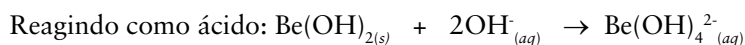
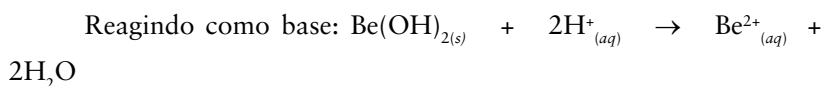
A maioria das substâncias que contêm metais alcalinos é solúvel em água, já as substâncias que contêm os alcalino-terrosos não são, especialmente aquelas nas quais a carga do ânion é maior que -1 (mais negativa).

Com exceção do óxido de berílio (BeO), outros óxidos dos metais alcalino-terrosos reagem facilmente com água em um processo exotérmico conhecido como *extinção*. Como exemplo, podemos citar a formação de *cal extinta* ou hidróxido de cálcio [Ca(OH)₂], preparada a partir da *cal* ou *cal virgem*, ou seja, óxido de cálcio (CaO):



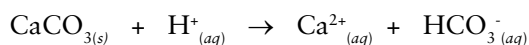
Os hidróxidos dos metais alcalino-terrosos são bases fortes, com exceção do Be(OH)₂, que é fraco, e são todos muito menos solúveis que os hidróxidos dos metais alcalinos.

O pequeno tamanho do átomo de berílio é responsável pelo fato de ser o menos metálico do grupo IIA. Sua maior eletronegatividade é salientada no caráter anfótero do Be(OH)₂, o que pode ser ilustrado pelas equações a seguir:



Os nitratos dos metais alcalino-terrosos são todos solúveis, mas os sulfatos CaSO₄, SrSO₄ e BaSO₄ não são. A solubilidade decresce percorrendo o grupo de cima para baixo. O sulfato de cálcio se cristaliza como diidrato (CaSO₄·2H₂O), que ocorre naturalmente como *gipsita*.

Os carbonatos dos metais do grupo IIA são todos insolúveis em água, mas solúveis em ácidos diluídos por causa da formação do íon hidrogenocarbonato (bicarbonato). Para o carbonato de cálcio, a reação é:



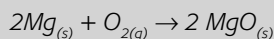
ATIVIDADE



Atende aos Objetivos 1 e 2

3. Quando há combustão do magnésio ao ar, formam-se óxido e nitreto. Escreva as equações de formação dos dois compostos.

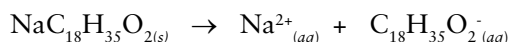
RESPOSTA



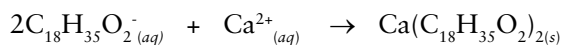
A DUREZA DA ÁGUA

Muitas águas contêm cátions que interferem na ação de sabões e detergentes. Tais águas são chamadas “duras”. Os sabões são sais de ácidos graxos (ácidos orgânicos de cadeias longas).

Um sabão típico é o estearato de sódio ($NaC_{18}H_{35}O_2$), que se dissolve em água, dando íons estearato:

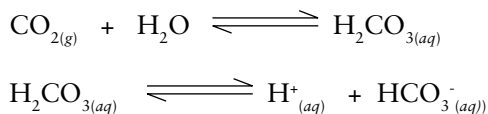


Os íons estearato são os responsáveis pela ação limpante do sabão, mas infelizmente são precipitados por certos cátions, dentre os quais os mais importantes são Ca^{2+} , Mg^{2+} e Fe^{2+} . O produto é um sabão insolúvel. Adicionando íons cálcio, a reação será:

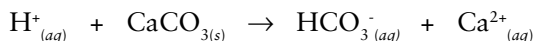


A insuficiência não provém só desse fato; além de se perder sabão pela reação de precipitação, o sabão insolúvel de cálcio forma uma *espuma* na água.

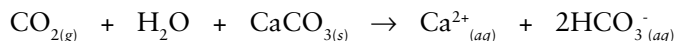
Águas naturais são geralmente duras nas regiões onde se encontram depósitos de calcário ($CaCO_3$) e dolomita [$CaMg(CO_3)_2$]. As águas das chuvas dissolvem o gás carbônico (CO_2) da atmosfera, formando uma solução diluída de ácido carbônico (Aula 1):



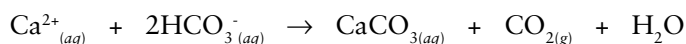
Dissolvendo o calcário (CaCO_3):



De maneira que o processo geral é:



O resultado é a formação de água dura. Esse tipo de dureza da água é conhecida como *dureza temporária*, porque o íon Ca^{2+} pode ser facilmente removido por ebulição. Isso inverte completamente tais reações, porque o CO_2 é volátil:



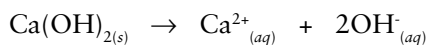
O carbonato de cálcio forma um depósito que lentamente aumenta (no interior de uma chaleira, por exemplo) e que reduz a eficiência da transferência de calor para água.

Quando o ânion presente na água dura não é HCO_3^- (quando é SO_4^{2-} , NO_3^- ou Cl^- , por exemplo), a dureza é conhecida como *dureza permanente*. Nesse caso, o íon indesejável com carga +2 não pode ser removido por ebulição.

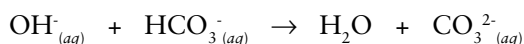
Como se pode eliminar a dureza da água? Um conjunto de métodos envolve a precipitação dos íons indesejáveis. A ebulição da água pode fazê-lo no caso da dureza temporária, mas não é prática para grandes quantidades de água, por causa da energia necessária. Também é impraticável a adição de quantidade suficiente de sabões para precipitar Ca^{2+} e ainda servir para a limpeza, pois é dispendioso e a espuma de sabão constitui um estorvo.

Em escala industrial, o método da cal extinta é útil para diminuir a dureza da água. Nesse método, a água é inicialmente analisada quanto à dureza temporária ou permanente.

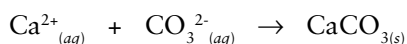
Adiciona-se uma quantidade necessária de cal extinta, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, para remover a dureza temporária. Isto torna a solução básica:



e converte HCO_3^{-} a CO_3^{2-} :



Se 1 mol de Ca(OH)_2 é adicionado por mol de HCO_3^{-} dissolvido, então uma quantidade suficiente de CO_3^{2-} é formada para precipitar o Ca^{2+} que estava presente na água dura, assim como Ca^{2+} da cal extinta:



Finalmente, qualquer dureza residual permanente pode ser removida por adição de barrilha (Na_2CO_3). Embora outras bases, como NaOH ou NH_3 , sejam satisfatórias para diminuir a dureza da água com dureza temporária, o Ca(OH)_2 é mais utilizado porque é mais barato.

ATIVIDADES

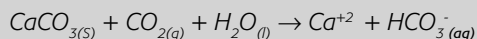


Atende aos Objetivos 2, 3 e 4

4. Indique três usos do calcário. Escreva a equação da reação entre o calcário e o CO_2 em água.

RESPOSTA COMENTADA

1. O calcário é utilizado para preparação de CaO para siderurgia.
2. É utilizado para calagem de solos agrícolas para elevação do pH.
3. É utilizado na preparação do CaO para uso como álcali industrial barato.

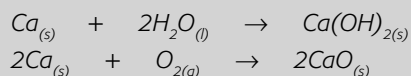


Atende aos Objetivos 2 e 3

5. É de se esperar que o cálcio ocorra em estado livre na crosta terrestre? Por quê?

RESPOSTA COMENTADA

Não, porque o Ca é muito reativo com a água (resultando em Ca(OH)_2) e com o ar (resultando em CaO), como mostram as reações abaixo:



USOS DE METAIS ALCALINO-TERROSOS E DE SUAS SUBSTÂNCIAS

O berílio é raro, caro e tóxico, por isso ele e suas substâncias apresentam uso limitado. O berílio puro é usado nas estruturas de reatores nucleares e em alguns tubos de raios X. Ligas de berílio e cobre são utilizadas na fabricação de ferramentas que são úteis quando há perigo de fogo ou explosão. O óxido de berílio é muito refratário, sendo utilizado na construção de isoladores elétricos.

O cálcio é essencial aos organismos vivos. O cálcio é importante principalmente para o crescimento e a manutenção de ossos e dentes. Nos humanos, 99% do cálcio são encontrados no sistema esquelético.

O magnésio é extensivamente aplicado na fabricação de ligas brilhantes e fontes que são usadas na indústria de aviação.

Cálcio, estrôncio e bário não são aproveitados na forma livre, pois suas grandes reatividades com o oxigênio e a água tornam isso impraticável. O hidróxido de cálcio é uma base industrial de grande importância, e o óxido de cálcio serve para fabricação de cimento.

Substâncias de estrôncio são utilizadas em fogos de artifício e na sinalização vermelha das rodovias.

O sulfato de bário (BaSO_4) é aplicado na Medicina, em radiografias. Estruturas interiores do corpo humano podem ser claramente caracterizadas, porque o BaSO_4 é opaco aos raios X.

O rádio é usado como emissor alfa no tratamento de câncer (radioterapia).

OS METAIS DO GRUPO IIIA

O grupo IIIA não tem nome especial e é constituído dos elementos boro, alumínio, gálio, índio e tálio. Esses elementos são geralmente menos metálicos que os metais alcalino-terrosos.

Todos os elementos do grupo IIIA apresentam um único elétron p , além dos dois elétrons s , na sua camada de valência. Embora substâncias com carga +1 sejam encontradas em todos eles, em condições normais o estado de oxidação +3 é o único observado, exceto para o tálio, que apresenta o estado de oxidação +1.

Algumas propriedades físicas dos elementos do grupo IIIA são apresentadas na Tabela 13.7, a seguir.

Tabela 13.7: Os elementos do grupo IIIA

	B	Al	Ga	In	Tl
Camada de valência	$2s^22p^1$	$3s^23p^1$	$4s^24p^1$	$5s^25p^1$	$6s^26p^1$
Temp. de fusão normal, °C	2.300	660	30	156	449
Densidade, g/cm ³	2,4	2,7	5,9	7,3	11,8

O *alumínio* tem seu nome ligado ao de uma de suas substâncias, o *alúmen* [$KAl(SO_4)_2$], palavra latina que significa "sabor adstringente". O *gálio* provém do latim *Gallia* (França). O *índio* tem seu nome dedicado à cor *índigo*, pois sua linha espectral tem essa cor. O *tálio* provém do grego, significando "ramo verde" ou "broto"; as linhas espectrais do tálio são verdes.

A maior parte do alumínio ocorre nos aluminossilicatos, tais como argilas, micas e feldspatos. O mineral alumínio é a bauxita, que é o óxido de alumínio hidratado impuro.

Embora o alumínio seja agora muito barato, comparado a 100 anos atrás, uma grande quantidade de energia elétrica é utilizada para produzi-lo, por isso o reaproveitamento desse metal é muito importante.

O alumínio é um metal extremamente versátil. Ele pode ser enrolado, prensado, moldado e curvado. Sua baixa densidade o torna útil na construção de aeronaves e nas indústrias automobilísticas.

O alumínio puro é um excelente condutor elétrico e é aplicado em fios elétricos, competindo com o cobre.

Os três últimos membros do grupo IIIA são todos raros e encontrados como impurezas na natureza. Por causa de sua escassez, são usados apenas em pequenas quantidades.

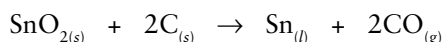
O gálio foi utilizado nas fabricações de semicondutores e componentes de ligas. O arsenato de gálio (GaAs) é empregado em *lasers* sólidos.

O tálio serve para fabricação de fotocelas, detectores de infravermelho e na manufatura de vidros especiais. O sulfato de tálio (I) é extremamente tóxico, sendo útil para combater roedores e formigas.

OUTROS METAIS REPRESENTATIVOS

Outros metais representativos importantes são o estanho e o chumbo (grupo periódico IVA), e o bismuto (grupo VA).

O elemento estanho é conhecido desde épocas pré-históricas. Sua fonte mais importante é a cassiterita (SnO_2), da qual pode ser obtido através da redução com carbono, seguida de purificação eletrolítica:



O estanho é geralmente usado na galvanoplastia (chapas de ferro cobertas de estanho) e em ligas, como bronze (com cobre).

O chumbo era também conhecido desde tempos remotos. Seu único mineral é a galena (PbS), do qual é obtido industrialmente por vários métodos. Seu emprego principal consiste na fabricação de baterias de chumbo.

Grandes quantidades de chumbo foram usadas na síntese de tetraetilchumbo (C_2H_5)₄Pb, aplicado como aditivo antidetonante na gasolina. Pequena quantidade dessa substância aumenta o índice de octanagem na gasolina, promovendo sua queima regular.

Parte do chumbo é expelida pelo escapamento, contribuindo para a poluição ambiental, sendo então proibido seu uso atualmente.

Além disso, as substâncias de chumbo envenenam os catalisadores utilizados nos conversores catalíticos dos novos automóveis.

O chumbo é aproveitável em várias ligas e numa tinta resistente à corrosão, conhecida como zarcão, que contém Pb_3O_4 .

O chumbo, como muitos dos metais pesados, é um elemento tóxico. Alguns historiadores pensam que o declínio do Império Romano ocorreu parcialmente devido a doenças, como por exemplo infertilidade, e morte por causa do envenenamento por chumbo. Parece que a aristocracia romana fez grande uso de chumbo em encanamentos de água e em utensílios de cozinha.

Em muitos casos, a toxidez de metais pesados é um resultado do fato de eles serem inibidores de muitas reações bioquímicas catalisadas por enzimas.

ATIVIDADE



Atende aos Objetivos 1 e 3

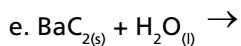
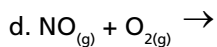
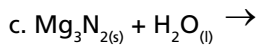
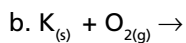
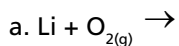
6. Dê a fórmula de cada composto seguinte e o estado de oxidação do elemento do grupo 4A e 5A presente.
- sulfeto de antimônio (III)
 - fosfeto de potássio
 - dióxido de silício
 - boroidreto de sódio
 - cloreto estanhoso

RESPOSTA

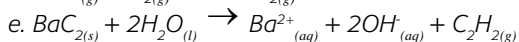
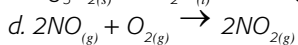
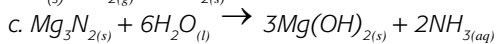
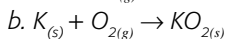
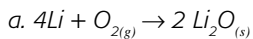
- Sb_2S_3 , estado de oxidação: +3
- K_3P , estado de oxidação: -3
- SiO_2 , estado de oxidação: +4
- $NaBH_4$, estado de oxidação: +3
- $SnCl_2$, estado de oxidação: +2

ATIVIDADE FINAL

Completar e balancear as seguintes equações:



RESPOSTA



RESUMO

Os elementos mais metálicos são os metais alcalinos (grupo IA), que possuem na sua camada de valência um elétron. São moles, têm baixa densidade, fundem-se facilmente, conduzem a corrente elétrica e apresentam brilho metálico. Os elementos não combinados podem ser obtidos por eletrólise de seus sais fundidos. Formam substâncias iônicas, nas quais apresentam estado de oxidação +1, e tendem a ser solúveis em água. Os metais alcalino-terrosos (grupo IIA) são um pouco menos eletropositivos que os metais alcalinos. Eles possuem dois elétrons na sua camada de valência e também formam substâncias iônicas com o metal no estado de oxidação +2. A maioria dos metais alcalino-terrosos tem baixa solubilidade em água, especialmente quando os ânions possuem carga -2 ou -3. O íon cálcio é o principal responsável pela dureza da água natural, podendo ser removido por precipitação. O metal mais importante do grupo IIIA é o alumínio, que é produzido por redução de Al_2O_3 . Estanho e chumbo são os metais mais importantes do grupo periódico IVA. Tais elementos mostram estados de oxidação +2 e +4 nas suas substâncias.

INFORMAÇÃO SOBRE A PRÓXIMA AULA

Na próxima aula, iremos estudar mais sobre metais, em especial sobre a química dos metais de transição.

AULA 14

Um pouco mais sobre metais: os metais de transição

Meta da aula

Apresentar a química dos metais de transição.

objetivos

Esperamos que, após o estudo do conteúdo desta aula, você seja capaz de:

1. configurar eletronicamente os metais de transição;
2. identificar os metais de transição;
3. reconhecer algumas substâncias dos metais de transição e suas propriedades;
4. exemplificar os usos de metais de transição e de suas substâncias.

Pré-requisito

Ter em mãos uma tabela periódica completa dos elementos químicos.

INTRODUÇÃO

Muitos dos mais importantes metais da sociedade moderna são de transição. Os *elementos de transição* ou metais de transição são definidos quimicamente da seguinte maneira: elementos que formam ao menos um íon que tenha um orbital *d* incompleto.

O preenchimento dos níveis eletrônicos *3d*, *4d* e *5d* forma três séries de elementos que, em conjunto, constituem os elementos do *bloco d*, que são organizados em grupos numerados de I a VIII B. São conhecidos como *elementos de transição externa* (ou somente elementos de transição) porque suas propriedades são geralmente intermediárias entre os elementos metálicos dos blocos *s* e os elementos não-metálicos dos blocos *p*. Nos blocos *s* e *p*, os elétrons vão sendo adicionados ao nível eletrônico mais externo do átomo. Já no *bloco d*, os elétrons vão sendo adicionados ao penúltimo nível, expandindo-se de 8 até 18 elétrons.

Uma característica marcante dos elementos do *bloco d* é apresentar um subnível *d* apenas parcialmente preenchido, com exceção do Pd, Cu, Ag, Au, Zn, Cd e Hg, que apresentam um subnível *d* completo com 10 elétrons. Isso, no entanto, confere aos compostos desses elementos diferenças em relação aos outros.

Os elementos da série *lantanídeos* e *actinídeos*, aqueles que apresentam ao menos um orbital *f* incompleto, também são considerados *elementos de transição* (**Figura 14.1**).

Desses elementos, aqueles que se encontram no bloco *d* são chamados de *elementos de transição externa* ou, mais freqüentemente, *elementos de transição*; e os do bloco *f*, de *elementos de transição interna*.

Número Atômico		100794		Peso Atômico													
Símbolo Químico		H		Hidrogênio													
Nome do Elemento		Hidrogênio															
1A (1)	2A (2)	3B (3)	4B (4)	5B (5)	6B (6)	7B (7)	8B (8)	9B (9)	10B (10)	11B (11)	12B (12)	3A (13)	4A (14)	5A (15)	6A (16)	7A (17)	8A (18)
100794 H Hidrogênio	4,002602 He Hélio	6,941 Li Lítio	9,012182 Be Berílio	10,811 B Boro	12,0107 C Carbono	14,00674 N Nitrogênio	15,9994 O Oxigênio	18,99840 F Fluor	20,1797 Ne Neônio	22,989770 Na Sódio	24,3050 Mg Magnésio	26,98153 Al Alumínio	28,0855 Si Silício	30,9737 P Fósforo	32,006 S Enxofre	35,4527 Cl Cloro	39,948 Ar Argônio
39,0983 K Potássio	40,078 Ca Cálcio	44,9559 Sc Escândio	47,867 Ti Titânio	50,9415 V Vanádio	51,9661 Cr Cromo	54,938 Mn Manganes	55,845 Fe Ferro	58,9332 Co Cobalto	58,6934 Ni Níquel	63,546 Cu Cobre	65,39 Zn Zinco	69,723 Ga Gálio	72,61 Ge Germânio	74,9216 As Arsênio	78,96 Se Selênio	79,904 Br Bromo	83,8 Kr Criptônio
85,4678 Rb Rubídio	87,62 Sr Estrôncio	88,905 Y Ítrio	91,224 Zr Zircônio	92,906 Nb Nióbio	95,94 Mo Molibdênio	98,049 Tc Tecnécio	101,07 Ru Rutênio	102,9055 Rh Ródio	106,42 Pd Paládio	107,8682 Ag Prata	112,411 Cd Cádmio	114,818 In Índio	118,71 Sn Estanho	121,75 Sb Antimônio	127,6 Te Telúrio	126,9044 I Iodo	131,29 Xe Xenônio
132,90545 Cs Césio	137,327 Ba Bário	173,044 La Lantânio	178,49 Hf Háfnio	180,947 Ta Tântalo	183,84 W Tungstênio	186,207 Re Rênio	190,23 Os Ósmio	192,227 Ir Iridio	195,078 Pt Platina	196,9665 Au Ouro	200,59 Hg Mercúrio	204,3833 Tl Tálio	207,2 Pb Chumbo	208,98038 Bi Bismuto	210 Po Polônio	210 At Astato	222 Rn Radônio
223,0197 Fr Frâncio	226,0254 Ra Rádio	232,0377 Ac Actínio	238,02891 Th Tório	238,02891 Pa Protactínio	238,02891 U Urânio	238,02891 Np Netúnio	238,02891 Pu Plutônio	244,06422 Am Americó	244,06422 Cm Cúrio	244,06422 Bk Berquélio	244,06422 Cf Califórnio	244,06422 Es Einstênio	244,06422 Fm Férmio	244,06422 Md Mendelévio	244,06422 No Nobélio	244,06422 Lr Laurêncio	

Hidrogênio
 Metais
 Semimetais
 Não-metais
 Gases nobres

Figura 14.1: Tabela periódica dos elementos químicos * Lantanídeos e ** Actinídeos.

Fonte: <http://www.rincon.com.br/Imagens/ggtabelaperiodicacompleta.gif>

Portanto, os *elementos de transição* são os do bloco *d* e os do bloco *f*, e estão situados na tabela periódica entre os elementos do bloco *s* e os elementos do bloco *p*, porém com algumas exceções.

Às vezes, são empregadas outras definições menos restritivas, já que a intenção é agrupar os elementos segundo as suas propriedades físicas e químicas, variando conforme a classificação adotada; além disso, alguns livros didáticos consideram *elementos de transição* apenas aqueles que pertencem ao bloco *d*.

Os *elementos de transição interna*, os *lantanídeos*, são os que vão desde o número atômico 57 até o 71 (o escândio e o ítrio apresentam propriedades semelhantes às dos lantanídeos e, portanto, são estudados em conjunto); e os *actinídeos* são os elementos que vão desde o número atômico 89 até o 103.

As propriedades químicas de um elemento dependem, em grande parte, de como estão situados os seus elétrons nos níveis de energia mais externos (camada de valência). Por isso, os elementos de transição apresentam certa semelhança entre si, ainda que se diferenciem dos lantanídeos e actinídeos.

Entre os metais de transição mais conhecidos estão o cromo, o ferro, o níquel e o cobre, que também incluem elementos menos familiares, como o titânio, o qual é muito importante na tecnologia moderna, já que é usado na fabricação de motores de aviões a jato de grande desempenho. Nesta aula, serão abordados somente os metais de transição externa, considerando suas propriedades físicas e químicas.

CONFIGURAÇÃO ELETRÔNICA

Os elementos da primeira série de transição (Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, In) apresentam as seguintes configurações eletrônicas nos níveis mais externos:

$$3d^n$$

$$3d^{n-1}4s^1$$

$$3d^{n-2}4s^2$$

sendo n o número do grupo no qual estão situados.

Conforme se avança no período, é adicionado um elétron na configuração eletrônica, colocando-o onde energeticamente é mais favorável. Todos os da primeira série de transição têm uma configuração eletrônica $3d^{n-2}4s^2$, ou seja, completam primeiro os orbitais s e, posteriormente, os orbitais d , exceto o cromo e o cobre, que possuem configuração eletrônica $3d^{n-1}4s^1$, sendo mais favorável semi-ocupar os orbitais.

De forma similar, são conhecidas as configurações eletrônicas dos elementos das demais séries de transição, assim como as dos respectivos cátions. Em alguns casos, são iguais e, em outros, diferentes, inclusive dentro do mesmo grupo, porém tem-se observado que, em relação ao comportamento químico, o mais importante é o número total de elétrons que se encontram nos níveis externos.

Por exemplo, nos lantanídeos, os quais não serão abordados nesta aula, vai se completando o subnível $4f$ ainda que nos actinídeos possa haver elétrons no $5f$, no $6f$, ou em ambos.

Segundo a definição inicial, por exemplo, nem o zinco, e nem o escândio são elementos de transição, apesar de estarem situados no bloco d . O zinco só pode formar o íon Zn^{2+} porque o subnível d está completo com 10 elétrons, passando de uma configuração $[Ar]3d^{10}4s^2$ para $[Ar]3d^{10}$. Por outro lado, o escândio só forma o íon Sc^{3+} , condição na qual não possui nenhum elétron ocupando o orbital d , passando a ter a configuração eletrônica do argônio $[Ar]$, devido à perda dos três elétrons. O mesmo acontece com outros elementos de transição.

ATIVIDADE



Atende ao Objetivo 1

1. Dê a configuração eletrônica possível de cada íon seguinte:
a) Cr^{3+} ; b) Au^{3+} ; c) Ru^{2+} ; d) Cu^+ ; e) Mn^{4+} e f) Ir^+ .

RESPOSTA COMENTADA

Para fazer a configuração eletrônica, será necessário consultar a tabela periódica para saber o número atômico de cada elemento.

- a) Cr^{3+} : $[Ar] 3d^3$
 b) Au^{3+} : $[Xe] 4f^{14} 5d^8$
 c) Ru^{2+} : $[Kr] 4d^6$
 d) Cu^+ : $[Ar] 3d^{10}$
 e) Mn^{4+} : $[Ar] 3d^3$
 f) Ir^+ : $[Xe] 4f^{14} 5d^6$

PROPRIEDADES GERAIS DOS METAIS DE TRANSIÇÃO

Propriedades físicas

Os elementos de transição exibem propriedades físicas tipicamente metálicas: alta refletividade, brilho metálico prateado ou dourado e elevada condutividade térmica e elétrica.

Embora a dureza e os pontos de fusão dos metais de transição variem amplamente, esses elementos geralmente possuem tendência a ser mais duros e a se fundir a temperaturas mais altas do que os metais alcalinos e alcalino-terrosos. A força e a estabilidade de seus retículos

cristalinos sugerem que a ligação metálica nos sólidos seja complementada por considerável ligação covalente, possível devido à presença de orbitais *d* parcialmente preenchidos de átomos metálicos adjacentes.

As densidades dos metais de transição variam desde 3,0 g.cm⁻³ do escândio até 22,6 g.cm⁻³ do irídio e do ósmio (um balde cheio de 4 litros de irídio pesa cerca de 95 quilos). As densidades altas são resultantes de elevadas massas atômicas, volumes atômicos pequenos e de um empacotamento compacto na formação do retículo cristalino.

A Tabela 14.1 mostra as temperaturas de fusão e as densidades dos metais de transição.

Tabela 14.1: Propriedades físicas dos metais de transição

Elemento	Símbolo	P.F. (°C)	Densidade (g.cm ⁻³)
Primeira série			
Escândio	Sc	1.540	3,0
Titânio	Ti	1.680	4,5
Vanádio	V	1.920	6,1
Cromo	Cr	1.900	7,2
Manganês	Mn	1.250	7,3
Ferro	Fe	1.540	7,9
Cobalto	Co	1.490	8,9
Níquel	Ni	1.450	8,9
Cobre	Cu	1.080	8,9
Zinco	Zn	419	7,1
Segunda série			
Ítrio	Y	1.510	4,5
Zircônio	Zr	1.850	6,5
Nióbio	Nb	2.420	8,6
Molibdênio	Mo	2.620	10,2
Tecnécio	Tc	2.140	11,5
Rutênio	Ru	2.400	12,5
Ródio	Rh	1.960	12,4
Paládio	Pd	1.550	12,0
Prata	Ag	961	10,5
Cádmio	Cd	321	8,6
Terceira série			
Lutécio	Lu	1.650	9,8
Háfnio	Hf	2.000	13,3
Tantálio	Ta	3.000	16,6
Tungstênio	W	3.390	19,4
Rênio	Re	3.170	21,0
Ósmio	Os	2.700	22,6
Írdio	Ir	2.440	22,6
Platina	Pt	1.770	22,4
Ouro	Au	1.060	19,3
Mercúrio	Hg	-39	13,6

*Os dados contidos na Tabela 14.1 foram extraídos da Tabela Periódica dos Elementos Químicos.

PROPRIEDADES QUÍMICAS

A localização dos metais de transição na tabela periódica deve-se ao preenchimento dos subníveis *d*. Entretanto, quando esses metais são oxidados, perdem seus elétrons *s* mais externos antes de perder os elétrons do subnível *d*.

A configuração eletrônica do Fe é $[Ar]3d^64s^2$, e a do Fe^{2+} é $[Ar]3d^6$. A formação de Fe^{3+} necessita da perda de um elétron *3d*, fornecendo $[Ar]3d^5$. Muitos íons dos metais de transição contêm subníveis *s* parcialmente ocupados. A existência desses elétrons *d* é parcialmente responsável por várias características dos metais de transição:

- a) geralmente exibem mais de um estado de oxidação estável;
- b) muitas de suas substâncias são coloridas;
- c) metais de transição e suas substâncias exibem propriedades magnéticas interessantes e importantes.

Um resumo dos estados de oxidação comuns para a primeira série dos metais de transição é apresentado na **Figura 14.2**, a seguir.

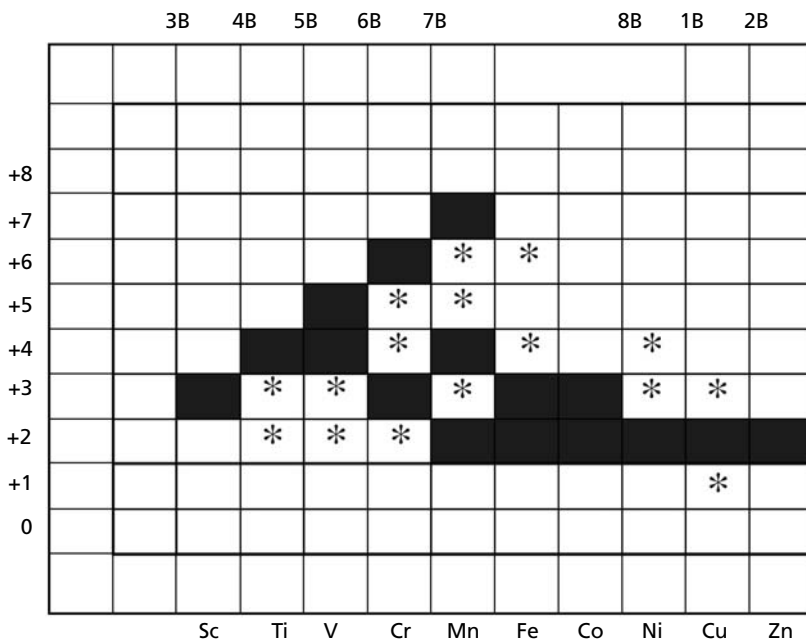


Figura 14.2: Estados de oxidação mais comuns para os metais de transição da primeira série.

Os estados de oxidação mostrados em negrito são os mais frequentemente encontrados em substâncias em solução ou em sólidos, e os mostrados em asterisco (*) são os estados de oxidação menos comuns.

Observando a **Figura 14.2**, nota-se que o escândio (Sc) apresenta-se apenas em estado de oxidação +3, e o zinco (Zn) apresenta-se apenas em estado de oxidação +2. Entretanto, outros metais exibem uma variedade de estados de oxidação.

O estado de oxidação em que se apresentam todos os metais da primeira série deve-se à perda de seus dois elétrons 4s mais externos. Esse estado de oxidação é encontrado para todos esses elementos, exceto o Sc, onde o íon +3 com configuração [Ar] é particularmente estável.

Os estados de oxidação acima de +2 devem-se às perdas sucessivas de elétrons 3d. À medida que nos direcionamos para a direita na **Figura 14.2**, depois do manganês (Mn), na primeira série dos metais de transição, o estado de oxidação diminui. De forma geral, os estados de oxidação máximos são encontrados apenas quando os metais estão combinados com os elementos mais eletronegativos, como por exemplo o oxigênio, o flúor e o cloro.



ATIVIDADE

Atende aos Objetivos 2 e 3

2. Identifique dois íons de metal de transição com as seguintes configurações eletrônicas:

- a) [Ar] 3d⁶
- b) [Ar] 3d¹⁰
- c) [Ar] 3d⁵
- d) [Ar] 3d⁸

RESPOSTAS

A partir da análise da configuração eletrônica dos metais de transição, temos:

- a) Fe²⁺ e Co³⁺
- b) Zn²⁺ e Cu⁺
- c) Mn²⁺ e Fe³⁺
- d) Ni²⁺ e Cu³⁺

A maior parte dos metais de transição não reage facilmente com gases comuns (O_2 e N_2 , por exemplo) ou líquidos (H_2O , por exemplo) a temperatura ambiente. Em muitos casos, todavia, essa reatividade aparentemente baixa é resultante da formação de uma fina camada protetora constituída de um produto de reação. Por exemplo, muitos desses metais, quando expostos ao ar, formam uma camada protetora de óxido ou nitreto, a qual não somente impede reação posterior com o ar, como também retarda grandemente reações com outras substâncias.

Portanto, nota-se que um aspecto importante dos metais de transição é a existência de diversos estados de oxidação de seus elementos. Isso porque ocorre a promoção de elétrons de subníveis *s* ou *p* para um subnível *d*. Nos elementos do *bloco d*, o penúltimo nível eletrônico se expande. Assim, eles apresentam muitas propriedades físicas e químicas comuns. Por exemplo, todos os elementos de transição são metais. Portanto, são bons condutores de eletricidade e de calor, apresentam brilho metálico, são duros, fortes e dúcteis. Formam também ligas com outros metais.

Formação de íons complexos

Em grande extensão, a química dos metais de transição é dominada pela tendência à formação de *íons complexos*, tanto em solução como no estado sólido, onde muitos desses apresentam cores fortes.

Os elementos de transição apresentam uma grande tendência a formar *compostos de coordenação* com bases de Lewis, isto é, com grupos capazes de doar um par eletrônico. Esses grupos, que chamamos de ligantes, podem ser moléculas ou íons. Essa capacidade excepcional dos elementos do *bloco d* para formarem complexos está relacionada com o fato de formarem íons pequenos com carga elevada, contendo orbitais vazios de baixa energia, capazes de receber pares de elétrons dos grupos ligantes.

Essa grande diversidade desses *íons complexos* será abordada em outro momento. Nesta aula, abordaremos a química descritiva dos metais de transição mais importantes quimicamente, industrialmente, ou em nosso cotidiano. Isso inclui a maior parte dos elementos da primeira série de transição.

Para acompanhar a discussão acerca das propriedades físicas apresentadas pelos elementos, tenha sempre em mãos a tabela periódica dos elementos.

Tamanho dos átomos e íons

Os raios covalentes dos *elementos de transição* decrescem da esquerda para a direita ao longo de uma série, até próximo ao final, quando o raio aumenta ligeiramente. Os átomos dos *elementos de transição* são menores que os dos grupos I e II do mesmo período horizontal. Em parte, isso é devido à adição de elétrons nos subníveis *d*, que são considerados maus protetores do núcleo, e não no nível mais externo. Descendo em um grupo, o tamanho do átomo aumenta, devido à presença de camadas eletrônicas adicionais.

Densidade, ponto de fusão e ponto de ebulição

Os volumes atômicos dos *elementos de transição* são baixos quando comparados com os elementos dos grupos vizinhos (IA e IIA). Isso se deve à fraca proteção da carga nuclear aumentada, que assim atrai mais fortemente todos os elétrons. Além disso, os novos elétrons adicionados ocupam orbitais internos. Em consequência, as densidades dos elementos de transição são elevadas.

Os pontos de fusão e ebulição dos *elementos de transição* geralmente são muito elevados. Normalmente eles se fundem a temperaturas superiores a 1.000°C. Existem três exceções: o zinco (Zn), o cádmio (Cd) e o mercúrio (Hg), que se fundem a 420°C, 321°C e -38°C, respectivamente (como podemos ver, os termômetros clínicos à venda em farmácias comumente são preenchidos com mercúrio, metal de cor prateada e líquido à temperatura ambiente). Isso ocorre porque esses três elementos têm os dois últimos subníveis (*d* e *s*) completos, e os elétrons *d* não participam da ligação metálica; logo, essa ligação é menos eficiente.

Cor dos compostos

Diversos compostos iônicos e covalentes dos metais de transição são coloridos, devido à presença de orbitais *d* responsáveis pelas transições eletrônicas que absorvem radiações na região visível do espectro. Também podem apresentar cor por causa da existência de orbitais parcialmente preenchidos, que permitem transições eletrônicas, responsáveis pela emissão luminosa. Os compostos dos elementos que apresentam todos os orbitais *d* preenchidos (Zn, Cd e Hg) normalmente não são coloridos. Exemplo: ^{30}Zn : $[\text{Ar}] 4s^2 3d^{10}$.

Outras propriedades

Muitos dos compostos dos elementos de transição são paramagnéticos, isto é, podem ser atraídos por um campo magnético, pois contêm níveis eletrônicos semipreenchidos.

Em particular, o ferro (Fe), o cobalto (Co) e o níquel (Ni) são ferromagnéticos, isto é, são magnetizados por um ímã (os átomos se alinham e apontam todos para uma mesma direção).



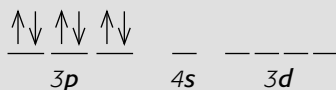
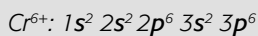
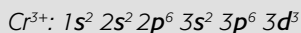
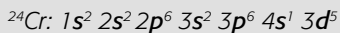
ATIVIDADE

Atende ao Objetivo 3

3. Os átomos do metal nos compostos de cromo têm dois números de oxidação diferentes. Com um diagrama de orbitais, mostre a configuração do cromo em cada estado de oxidação e indique em que estado de oxidação o cromo poderá ser paramagnético.

RESPOSTA COMENTADA

O Cr^{3+} tem três elétrons desemparelhados nos orbitais $3d$ e é paramagnético. Já o Cr^{6+} não tem elétrons na camada $4s$ nem na $3d$, não sendo paramagnético.





ATIVIDADE

Atende ao Objetivo 3

4. Por que muitas das substâncias dos metais de transição são coloridas?

RESPOSTA COMENTADA

Os principais fatores são a presença de orbitais d nos metais de transição, permitindo ocorrer transições eletrônicas que absorvem radiações na região visível, e também a existência de orbitais d parcialmente preenchidos, o que pode permitir transições eletrônicas, responsáveis pela emissão luminosa.

PRINCIPAIS METAIS DE TRANSIÇÃO

Titânio

A configuração eletrônica do titânio é $[\text{Ar}]3d^24s^2$. O titânio é um metal branco prateado que resiste bem à corrosão. É excepcionalmente duro, tem alta resistência mecânica, baixa densidade ($4,5 \text{ g.cm}^{-3}$) e um grande número de aplicações em motores de avião a jato, foguetes, aeronaves, veículos espaciais e em próteses usadas em Medicina. É também utilizado onde uma elevada resistência à corrosão é necessária. O titânio, quando exposto ao ar, forma uma camada autoprotetora de óxido e nitreto.

O titânio, um elemento d^2 , forma substâncias em estados de oxidação +2, +3 e +4 (veja a **Figura 14.2**). O óxido de titânio (IV), TiO_2 , comumente chamado de dióxido de titânio, é um sólido branco utilizado como pigmento em tintas, plásticos e outros materiais.

Vanádio

A configuração eletrônica do vanádio é $[\text{Ar}]3d^34s^2$. O vanádio é muito duro, tem grande resistência mecânica e à corrosão, porém é mais denso que o titânio. É raramente produzido na forma pura, mas é encontrado em ligas de ferro, denominadas ligas ferrovanádio. O vanádio é muito usado em ligas de aço, às quais confere resistência e DUCTIBILIDADE.

O vanádio, um elemento d^3 , forma substâncias em estados de oxidação +2, +3, +4 e +5 (ver **Figura 14.2**). Óxidos e haletos encontram-se representados na maior parte desses estados de oxidação.

Cromo

A configuração eletrônica do cromo é $[\text{Ar}]3d^54s^1$. O cromo é um metal branco-prateado, resistente à corrosão, muito duro e um tanto frágil quando puro. É usado para formar o aço e na galvanização do ferro e outros metais. O cromo pode reduzir a água e se oxidar durante o processo. A reação é lenta, contudo a permanência do brilho nos pára-choques cromados de carros é consequência da formação de uma camada lisa e invisível de óxido, dificilmente decomponível.

O cromo, um elemento d^5 , forma substâncias em estados de oxidação +1 a +6, porém os mais comuns são os estados +3 e +6 (ver **Figura 14.2**).

O anidrido do ácido crômico é o óxido de cromo (VI), CrO_3 , comumente chamado de trióxido de cromo. É um poderoso agente oxidante e é ingrediente de uma receita para solução de limpeza química tradicionalmente utilizada na vidraria de laboratório. Atualmente, essa solução tem sido menos empregada devido à dificuldade de se remover cromo residual das superfícies do vidro após a limpeza e à possibilidade de o cromo (VI) apresentar propriedades carcinogênicas (o dicromato de sódio, $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, também é utilizado com tal propósito).

Manganês

A configuração eletrônica do manganês é $[\text{Ar}]3d^54s^2$. O manganês é um metal branco, brilhante, consideravelmente mais reativo do que o titânio, o vanádio ou o cromo. É usado principalmente como constituinte de ligas de aço.

DUCTIBILIDADE

É a propriedade física que os materiais têm de suportar a deformação plástica, sob a ação de cargas, sem se romper. Ela é caracterizada pelo fluxo do material sob ação de uma tensão. Ouro, cobre e alumínio são metais muito dúcteis. O oposto de dúctil é frágil, quando o material se rompe sem sofrer grande deformação.

Em metalurgia, a ductibilidade é a propriedade que alguns metais e ligas metálicas apresentam quando estão sob a ação de uma força, podendo estirar-se sem romper-se, transformando-se num fio. Os metais que apresentam esta propriedade são denominados dúcteis.

O manganês apresenta o número máximo de oxidação +7, mas também são importantes os estados de oxidação +2 e +4 (ver **Figura 14.2**). A substância mais importante do manganês no estado +4 é o óxido de manganês (IV), MnO_2 , comumente chamado de dióxido de manganês, de cor marrom, que aparece na natureza como o mineral pirolusita. O MnO_2 é um bom agente oxidante e tem sido utilizado em laboratórios na preparação de cloro a partir do HCl.

A espécie mais representativa do estado de oxidação +6 é o íon manganato, MnO_4^{2-} , em que se considera a espécie íon permanganato, MnO_4^- como sendo a mais importante, tendo como fonte principal o sal permanganato de potássio (KMnO_4). O íon MnO_4^- é um forte agente oxidante de grandes aplicações laboratoriais e industriais, e é comumente utilizado em **TITULAÇÕES REDOX**.

As **TITULAÇÕES OXIDAÇÃO-REDUÇÃO (REDOX)** baseiam-se nos processos em que há transferência de elétrons (isto é, nas reações de oxirredução). Os agentes oxidantes ou redutores apresentam diferentes atividades químicas. Oxidantes fortes têm pronunciada tendência para ganhar elétrons e são capazes de removê-los de grande número de redutores. O mesmo acontece na perda de elétrons em relação aos redutores, sendo que a intensidade da ação oxidante ou redutora de um sistema é determinada pelo seu potencial de oxidação.

Ferro

A configuração eletrônica do ferro é $[\text{Ar}]3d^64s^2$. O ferro é o metal mais usado, comparado a qualquer outro metal. Sendo muito abundante e de fácil obtenção a partir de seus minerais, o ferro se tornou indispensável para a manufatura, variando de peças de automóveis a cordas de guitarra. Ocorre naturalmente em vários minerais hematita (Fe_2O_3), limonita ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), magnetita (Fe_3O_4), siderita (FeCO_3) e pirita (FeS_2).

A redução do minério de ferro, conhecida como siderurgia, é feita em alto-forno, uma construção imensa semelhante a uma torre cilíndrica colocada em pé. O produto proveniente do alto-forno é denominado ferro-gusa, que contém impurezas e após sua purificação parcial fornece o ferro fundido.

O ferro se enferruja quando exposto ao ar úmido ou em água saturada com ar. A ferrugem é constituída por óxido férrico hidratado de composição variável ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), sendo o mecanismo de formação da ferrugem complexo.

O ferro, um elemento d^6 , forma substâncias em geral com estados de oxidação +2 e +3.

Cobalto

A configuração eletrônica do cobalto é $[\text{Ar}]3d^74s^2$. O cobalto é um metal duro, relativamente não-reativo, com brilho azul-prateado. É utilizado amplamente em ligas com ferro, níquel, alumínio e outros metais.

O cobalto forma substâncias em estados de oxidação +2 e +3 analogamente às substâncias formadas pelo estado de oxidação apresentadas pelo átomo de ferro.

Níquel

A configuração eletrônica do níquel é $[\text{Ar}]3d^84s^2$. O níquel pertence à chamada *tríade do ferro*, ou seja, ferro, cobalto e níquel. As semelhanças químicas entre esses elementos são muito acentuadas. O níquel é um metal razoavelmente duro, com brilho fraco e amarelado. O níquel é utilizado na galvanização tripla do cromo e como catalisador em certas reações de hidrogenação, tais como na fabricação de margarina a partir de gorduras líquidas. O níquel forma substâncias em estados de oxidação +2.

Cobre

A configuração eletrônica do cobre é $[\text{Ar}]3d^{10}4s^1$. Os elementos cobre, prata e ouro, que constituem um subgrupo de metais de transição, são conhecidos como *metais de cunhagem*. O cobre é um metal familiar. Seus minérios incluem sulfetos, como a chalcocita (Cu_2S), e os óxidos, como a cuprita (Cu_2O).

Quando puro, o cobre é bastante maleável e dúctil, e é um excelente condutor de eletricidade, sendo superado neste aspecto somente pela prata. Seu uso mais extenso é na manufatura de fios elétricos, sendo também usado em tubos de água e em ligas com zinco (latões) e com estanho (bronzes).

O cobre forma substâncias em estados de oxidação +1 e +2.

Prata (elemento da segunda série)

A configuração eletrônica da prata é $[\text{Ar}]4d^{10}5s^1$. A prata é encontrada naturalmente como elemento não combinado e em poucas substâncias, sendo rara, e na grande maioria é obtida como um subproduto de eletrorefino do cobre.

Quando pura, a prata é um metal mole, maleável, com os maiores valores de condutividade elétrica que se conhecem. O maior emprego da prata é na indústria fotográfica.

A prata, um elemento d^{10} , forma substâncias em estados de oxidação +1, +2 e +3.

Zinco (elemento da primeira série)

A configuração eletrônica do zinco é $[\text{Ar}]3d^{10}4s^2$. O zinco é um metal razoavelmente mole, cinza-prateado, com ponto de fusão moderado (419°C). É um tanto reativo e serve como um bom revestimento protetor para o ferro, porque o protege catodicamente, e também por formar em sua superfície uma camada autoprotetora de $\text{Zn}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$.

O zinco é usado em várias ligas e em baterias, como por exemplo a pilha seca. Objetos com formatos elaborados, como grades de automóveis e enfeites, têm sido fabricados com zinco fundido e suas ligas. Atualmente, devido à baixa densidade e ao baixo custo, os plásticos estão substituindo largamente o uso do zinco em peças de automóveis e em outras aplicações.

O zinco forma substâncias em estados de oxidação +2.



ATIVIDADE

Atende ao Objetivo 3

5. De posse da tabela periódica, que elemento, em cada par seguinte, deve ser mais denso? Justifique sua resposta.

- a) Ti ou Fe
- b) Ti ou Os
- c) Ti ou Zr
- d) Zr ou Hf

RESPOSTA COMENTADA

a) Com base na tabela periódica, temos respectivamente:

Sc: 3+

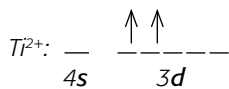
Mn: 2+, 4+, 7+

Fe: 2+, 3+

Zn: 2+

b) O cromo, $[Ar] 3d^5 4s^1$, tem seis elétrons de valência, que podem, total ou parcialmente, estar envolvidos na ligação. Por isso, os estados de oxidação estáveis são diversos. Já o Al, $[Ne] 3s^2 3p^1$ só tem três elétrons de valência, os quais participam das ligações.

c) Para o Ti: $[Ar] 4s^2 3d^2$



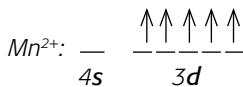
Paramagnético

Para o Zn: $[Ar] 4s^2 3d^{10}$



Diamagnético

Para o Mn: $[Ar] 4s^2 3d^5$



Paramagnético

Para o Cu: $[Ar] 4s^2 3d^9$



Paramagnético

RESUMO

Completamos nosso estudo sobre a química dos metais e apresentamos os metais de transição, isto é, os elementos situados entre os grupos IIA e IIIA na tabela periódica. Embora na maior parte dos casos as suas propriedades físicas e químicas sejam aquelas típicas dos metais, os metais de transição possuem uma variação em suas densidades e em seus pontos de fusão, como resultado da variação no número de elétrons nos orbitais. Uma característica importante dos metais de transição é a variabilidade de seus números de oxidação nas substâncias formadas. Abordamos também a química descritiva dos principais metais de transição e suas principais aplicações.

INFORMAÇÃO SOBRE A PRÓXIMA AULA

Na próxima aula, iremos estudar sobre a Segunda e a Terceira Leis da Termodinâmica.

Química III

Referências

Aula 1

BAIRD, Colin. *Química ambiental*. Porto Alegre: Bookman, 2002.

BARBOSA, Luiz Cláudio A. *Introdução à química orgânica*. Viçosa: UFV, 2004.

BROWN, Theodore L. et al. *Química: a ciência central*. São Paulo: Prentice Hall, 2005.

RUSSEL, John B. *Química geral*. São Paulo: McGraw Hill do Brasil, 1994. v. 2.

VAITSMAN, Enilce P.; VAITSMAN, Delmo S. *Química e meio ambiente*. Rio de Janeiro: Interciência, 2006.

Aula 2

ATKINS, Peter; DE PAULA, Julio. *Físico-Química*. 7. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2003. v. 1.

BARROW, Gordon M. *Físico-Química*. 4.ed. Rio de Janeiro: Reverté, 1983. 955 p.

BRADY, James E.; HUMISTON, Gerard E. *Química geral*. 2. ed. Rio de Janeiro: LTC, 1986. v. 1.

BROWN, Theodore L.; LE MAY JR., H. Eugene; BURSTEN, Bruce E. *Química, a Ciência Central*. 9. ed. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2005. 972 p.

Aula 3

ATKINS, Peter; DE PAULA, Julio. *Físico-Química*. 7. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2003. 356 p. v. 1.

BARROW, Gordon M. *Físico-Química*. 4. ed. Rio de Janeiro: Reverté, 1983. 955 p.

BRADY, James E.; HUMISTON, Gerard E. *Química Geral*. 2. ed. Rio de Janeiro: LTC, 1986. 410 p. v. 1.

BROWN, Theodore L.; LE MAY JR. H. Eugene; BURSTEN, Bruce E. *Química, a Ciência Central*. 9. ed. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2005. 972 p.

HIMMELBLAU, David M., *Engenharia química: princípios e cálculos*. 6. ed. Rio de Janeiro: Prentice-Hall do Brasil, 1998. 592 p.

Aula 4

BRADY, James E.; HUMISTON, Gerard E. *Química Geral*. 2. ed. Rio de Janeiro: LTC, 1986. v. 1.

ATKINS, Peter; DE PAULA, Julio. *Físico-Química*. 7. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2003. v. 1.

BROWN, Theodore L.; LE MAY JR., H. Eugene; BURSTEN, Bruce E. *Química: a Ciência Central*. 9. ed. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2005. 972 p.

Aula 5

RUSSEL, John B. *Química Geral*. São Paulo: McGraw-Hill do Brasil, 1994. v. 2.

Aula 6

ATKINS, Peter; PAULA, Julio de. *Físico-Química*. 7. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2003. v. 1.

BRADY, James E. ; HUMISTON, Gerard E. *Química geral*. 2. ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 1986. v. 1.

BROWN, Theodore et al. *Química, a ciência central*. 9. ed. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2005. 972 p.

Aula 7

BRADY, James E.; HUMISTON, Gerard E. *Química Geral*. 2. ed. Rio de Janeiro: LTC, 1986. v. 1.

BROWN, Theodore L.; LE MAY JR., H. Eugene; BURSTEN, Bruce E. *Química: a ciência central*. 9. ed. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2005. 972 p.

Aula 9

BARBOSA, Luis Cláudio A. *Introdução à química orgânica*. Viçosa: Editora da UFV, 2004.

BRUICE, Paula Y. *Química orgânica*. 4.ed. São Paulo: Pearson, 2006

Aula 10

ABRANTES, Rui; ASSUNÇÃO, João V.; HIRAI, Edegar Y. *Caracterização das emissões de aldeídos de veículos do ciclo diesel*. Revista Saúde Pública, São Paulo; v. 39, n. p. 479-485, 2005.

BARBOSA, Luis Cláudio A. *Introdução à química orgânica*. Viçosa: Ed. da UFV, 2004.

BRUICE, Paula Y. *Química orgânica*. São Paulo: Pearson, 2006.

POLUIÇÃO atmosférica. Disponível em: <<http://www.saudetotal.com/artigos/meioambiente/poluicao>>. Acesso em: 20 nov. 2007.

Aula 11

BARBOSA, Luis Cláudio A. *Introdução à química orgânica*, Viçosa: Ed. da UFV, 2004.

BRUICE, Paula Y. *Química orgânica*, 4.ed. São Paulo: Pearson, 2006.

POLUIÇÃO atmosférica. Disponível em: <<http://www.saudetotal.com/artigos/meioambiente/poluicao>>. Acesso em: 20 nov. 2007.

MONTERO, L. et al. Measurements of atmospheric carboxylic acids and carbonyl compounds in São Paulo City, Brazil. *Environ Sci. Technol.*, v. 35, p. 3071-3081, 2001.

Aula 13

RUSSEL, John B. *Química Geral*. São Paulo: McGraw-Hill do Brasil, 1994. v. 2, 1235p.

BROWN, Theodore L. *Química: A ciência central*. São Paulo: Prentice Hall, 2005. 972p.

MONTERO, L. et al. Measurements of atmospheric carboxylic acids and carbonyl compounds in São Paulo City, Brazil. *Environ Sci. Technol.*, v. 35, p. 3071-3081, 2001.

BROWN, Theodore L. *Química: a ciência central*. São Paulo: Prentice Hall, 2005. 972 p.

RUSSEL, John B. *Química geral*. São Paulo: McGraw-Hill do Brasil, 1994. v. 2.

ISBN 978-85-7648-643-5



9 788576 486435



UENF
Universidade Estadual
do Norte Fluminense



Universidade Federal Fluminense

uff



UNIRIO



Fundação Carlos Chagas Filho de Amparo
à Pesquisa do Estado do Rio de Janeiro



**GOVERNO DO
Rio de Janeiro**

SECRETARIA DE
CIÊNCIA E TECNOLOGIA



Ministério
da Educação



BRASIL
UM PAÍS DE TODOS
GOVERNO FEDERAL