NOVO CURRÍCULO DO ENSINO SECUNDÁRIO

QUÍMICA 12

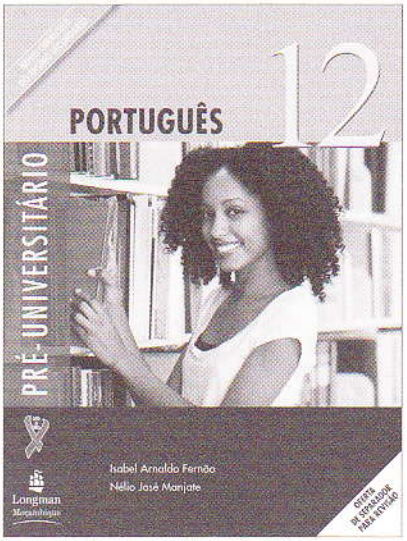
PRÉ-UNIVERSITÁRIO

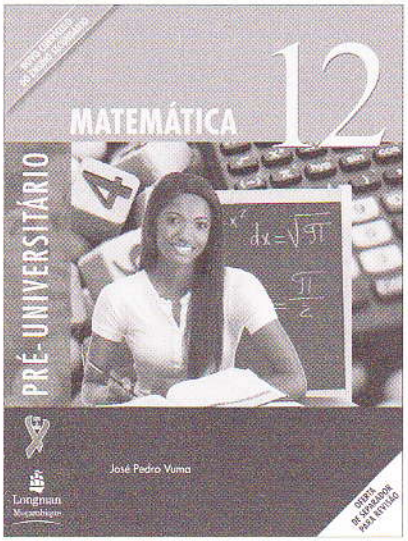
Armindo Monjane
Ricardo Américo Cuco

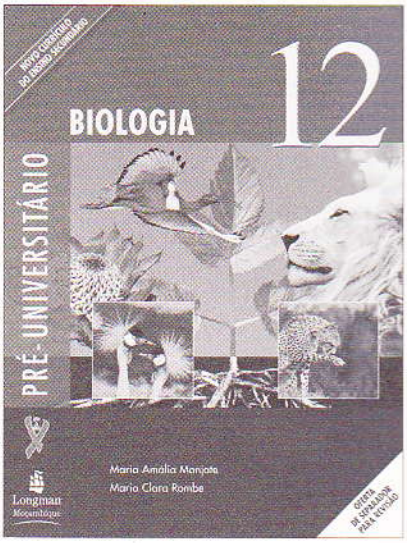
Longman
Moçambique

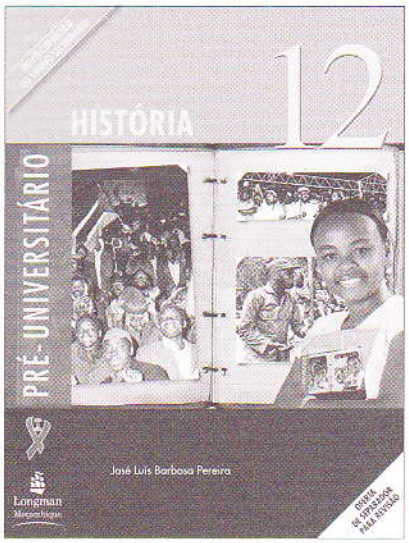
OFERTA DE SEPA... PARA...

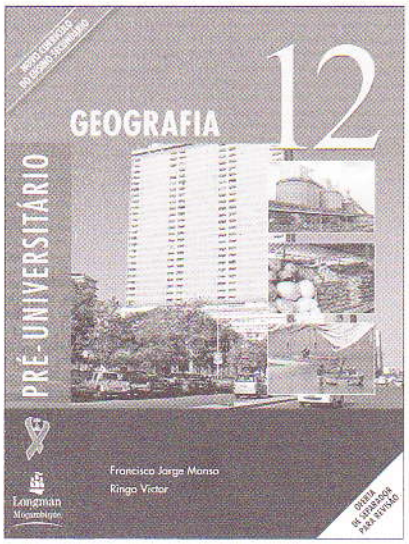
Títulos disponíveis para a 12.ª Classe

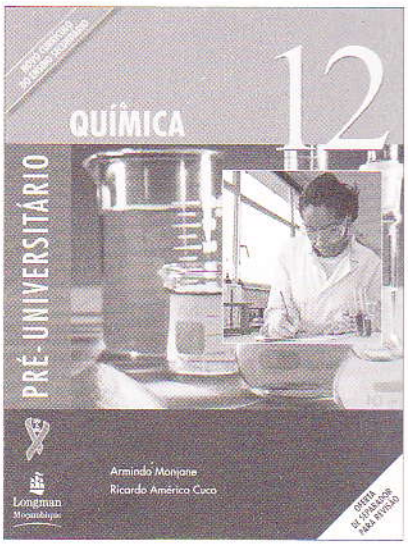


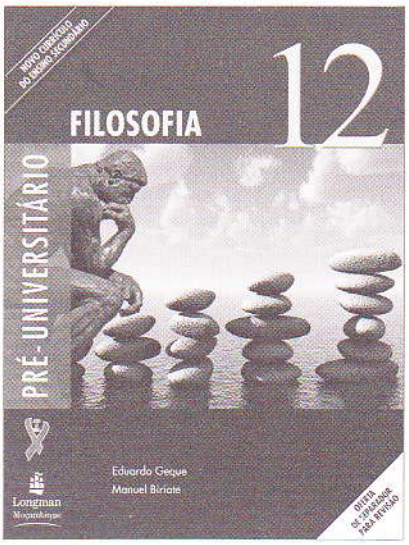


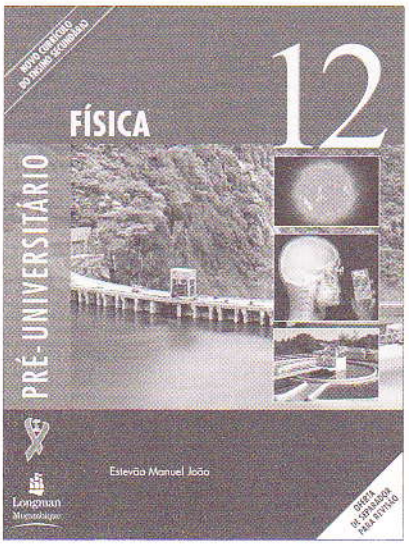


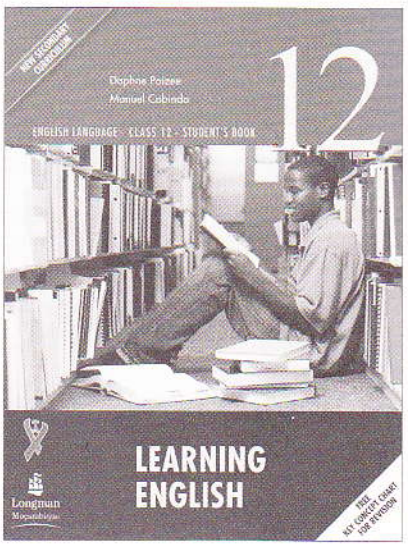












Armindo Monjane
Ricardo Américo Cuco

QUÍMICA 12

PRÉ-UNIVERSITÁRIO

Longman
Moçambique

Introdução

Caro aluno,

Este livro foi elaborado para ti, como instrumento facilitador da tua aprendizagem. Procurámos integrar todos os conteúdos recomendados pelo Programa de Química para a 12.ª classe, produzido pelo Ministério da Educação de Moçambique. Os conteúdos são apresentados de forma clara e compreensível, incluindo exemplos ligados ao dia-a-dia.

O presente livro está estruturado em cinco unidades. Em cada unidade são apresentados, além dos conteúdos específicos, exercícios de aplicação e um amplo conjunto de exercícios complementares, cujas soluções são incluídas no final do livro, com o objectivo de permitir a tua auto-avaliação. São apresentadas ainda propostas de experiências práticas laboratoriais relacionadas com os conteúdos de cada unidade, que podem ser realizadas com apoio dos professores.

Esta obra vem na continuidade do livro da 11.ª classe, seguindo o mesmo princípio didáctico de abordagem contextual dos conteúdos programáticos do ensino da Química.

Fazemos votos de que tenhas êxito nos teus estudos e de que ganhes mais interesse e motivação pela disciplina de Química. Esperamos que o ensino da Química ganhe uma nova dinâmica na escola, com a melhoria do processo de ensino-aprendizagem.

Convidamos desde já todos os utilizadores desta obra – alunos, professores e outros – a endereçar-nos todas a suas críticas e sugestões na perspectiva de melhorarmos o nosso trabalho no futuro.

Os Autores

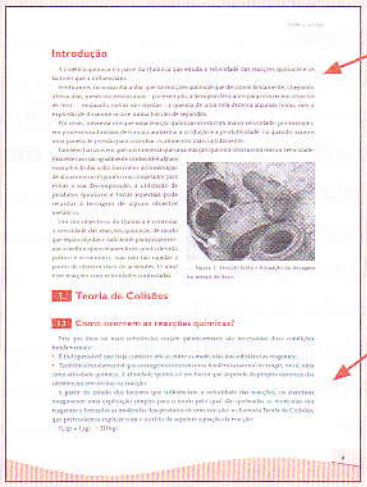
Estrutura do Livro

O livro do aluno de Química para a 12.ª classe é composto por cinco unidades didácticas, que apresentam a seguinte estrutura:

Indicação da unidade e do tema nela tratado

Objectivos da unidade

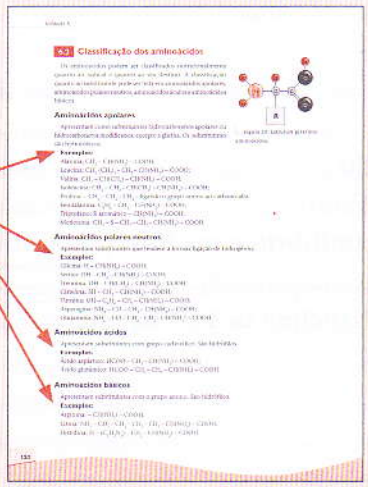
Imagem motivadora

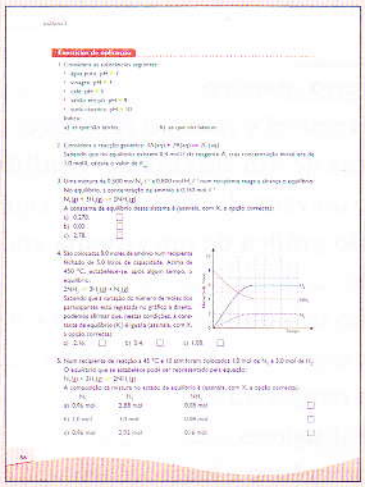


Textos introdutórios, que apresentam e contextualizam os conteúdos da unidade

Textos explicativos, com imagens, figuras e tabelas de apoio

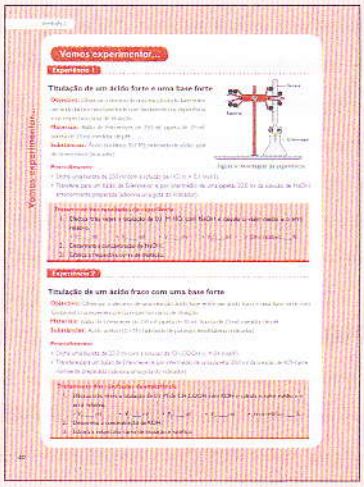
Exemplos do que é tratado no texto principal

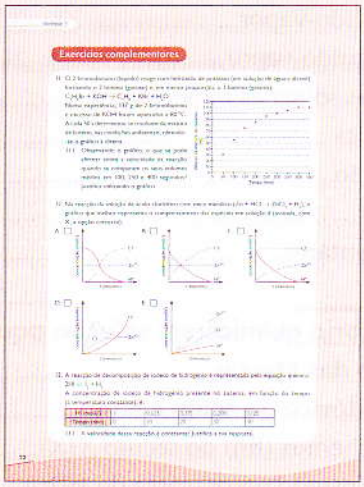




Exercícios de aplicação
No final do livro são apresentadas as soluções de todos os exercícios, permitindo verificar a correcção das respostas dadas

Vamos experimentar
Propõe-se a realização de experiências simples que permitem pôr em prática os conteúdos abordados





Exercícios complementares
Exercícios que permitem a verificação das aprendizagens e a autocorrecção pela consulta das soluções no final do livro

Este livro inclui ainda um prático separador, com informação útil para o aluno.

Índice

Pág.

Unidade 1 Cinética química 8
1. Teoria de Colisões 9
1.1 Como ocorrem as reacções químicas? 9
1.2 Complexo activado e energia de activação 10
2. Factores que afectam a velocidade de uma reacção química 11
3. Lei de Velocidade e ordem da reacção 12
3.1 Ordem da reacção 13
3.2 Velocidade da reacção 14
3.2.1 Velocidade média de uma reacção 14
3.2.2 Cálculo da velocidade média de uma reacção 14
3.3 Velocidade instantânea 15
Exercícios de aplicação 15
Vamos experimentar... 18
Exercícios complementares 20

Unidade 2 Equilíbrio químico 24
1. Reacção irreversível e reacção reversível 25
2. Características de um sistema em equilíbrio 25
2.1 Interpretação do valor da constante de equilíbrio 26
3. Representação gráfica de um sistema em equilíbrio e sua interpretação 27
Exercício de aplicação 28
4. Deslocamento do equilíbrio químico e o Princípio de Le Chatelier 28
4.1 Influência da concentração e da pressão 28
4.2 Influência da temperatura 29
4.3 Acção dos catalisadores 30
4.4 Equilíbrio homogéneo e heterogéneo 30
4.4.1 Equilíbrio sólido-vapor 30
4.4.2 Equilíbrio líquido-vapor 30
4.4.3 Equilíbrio nas soluções moleculares 31
Actividade de pesquisa 32
Exercícios de aplicação 32
Vamos experimentar... 34
Exercícios complementares 36

Unidade 3 Equilíbrio químico em solução aquosa 40
1. Lei de Acção das Massas 41
2. Conceito histórico de ácido e base 42
2.1 Teoria de Arrhenius (fim do século XIX) 42
2.2 Teoria de Brönsted-Lowry (cerca de 1920) 43
2.2.1 Reacção ácido-base 43
2.2.2 Reacção de auto-ionização da água 44
2.2 Teoria de Lewis 44

Pág.

3. **Forças de ácidos e bases** ... 45
3.1 Relação entre K_a e K_b ... 47
3.2 Ácidos polipróticos ... 47
4. **Indicadores ácido-base** ... 48
4.1 Indicadores e seus «pontos de viragem» ... 48
4.2 Soluções naturais de indicadores ... 49
4.3 Cálculo do pH ... 50
4.4 Solução-tampão ... 50
4.5 Hidrólise de sais ... 51
4.6 Grau de ionização ... 52
4.6.1 Lei de Ostwald ... 53
4.6.2 Efeito do ião comum ... 53
5. **Equilíbrio em soluções saturadas de sais pouco solúveis** ... 54
5.1 Soluções saturadas e solubilidade ... 54
5.2 Produto de solubilidade ... 55
Exercícios de aplicação ... 56
Tema gerador ... 58
Vamos experimentar... ... 60
Exercícios complementares ... 61

Unidade 4 Reacções redox. Electroquímica ... 66
1. **Reacções redox** ... 67
1.1 Número de oxidação ... 67
1.2 Auto-oxidação-redução ... 67
1.3 Pares redox conjugados ... 68
2. **Regra de determinação do número de oxidação** ... 68
3. **Acerto de reacções redox pelo método de ião electrão** ... 69
4. **Acerto de equações pelo método da variação dos números de oxidação** ... 70
5. **Electroquímica** ... 70
5.1 Classificação dos condutores ... 71
5.2 Células químicas ... 72
5.2.1 Tipos de células químicas ... 72
5.2.2 Pilha de Daniel ... 72
5.2.3 Eléctrodo do hidrogénio ... 73
5.2.4 Potencial-padrão ou normal ... 74
5.2.5 Pilha seca ... 76
5.2.6 Acumulador de chumbo ... 76
6. **Electrólise: células electrolíticas** ... 77
6.1 Electrólise da água ... 78
6.2 Electrólise de soluções aquosas ... 78
6.2.1 Electrólise de ácidos ... 78
6.2.2 Electrólise de bases ... 78

Pág.

6.2.3 Electrólise de sais ... 79
6.3 Electrólises ígneas ou de substâncias iónicas fundidas ... 80
6.4 Electrólises aquosas ... 80
6.5 Electrólise quantitativa (Leis de Faraday) ... 82
6.6 Aplicações da electrólise ... 84
Exercícios de aplicação ... 84
Vamos experimentar... ... 86
Exercícios complementares ... 88

Unidade 5 Química orgânica ... 92
1. Um pouco de história da Química orgânica ... 93
2. O átomo de carbono ... 94
2.1 Ligação química no átomo de carbono ... 95
3. Variedade de compostos orgânicos ... 96
3.1 Compostos alifáticos ... 96
3.1.1 Compostos acíclicos ... 96
3.1.2 Compostos cíclicos ... 96
3.2 Compostos aromáticos ... 97
3.3 Compostos heterocíclicos ... 97
3.4 Hidrocarbonetos ... 97
3.4.1 Alcanos ... 98
3.4.2 Alcenos ou olefinas ... 101
3.4.3 Alcinos ... 101
3.4.4 Reacção de hidrocarbonetos insaturados (alcenos e alcinos) ... 102
3.5 Hidrocarbonetos aromáticos ... 102
3.5.1 Reacções do benzeno ... 103
3.5.2 Nomenclatura dos hidrocarbonetos aromáticos ... 103
3.6 Derivados de hidrocarbonetos ... 104
3.6.1 Haletos de alquilo ... 105
3.7 Álcoois ... 106
3.7.1 Classificação dos álcoois ... 106
3.7.2 Nomenclatura dos álcoois ... 106
3.7.3 Propriedades e aplicação de alguns álcoois ... 107
3.7.4 Preparação dos álcoois ... 108
3.8 Fenóis ... 109
3.8.1 Nomenclatura dos fenóis ... 109
3.8.2 Propriedades físicas dos fenóis ... 110
3.8.3 Propriedades químicas dos fenóis ... 110
Tema gerador ... 111
3.9 Ésteres ... 113
3.9.1 Nomenclatura dos ésteres ... 113
3.10 Éteres ... 113
3.10.1 Nomenclatura dos éteres ... 114

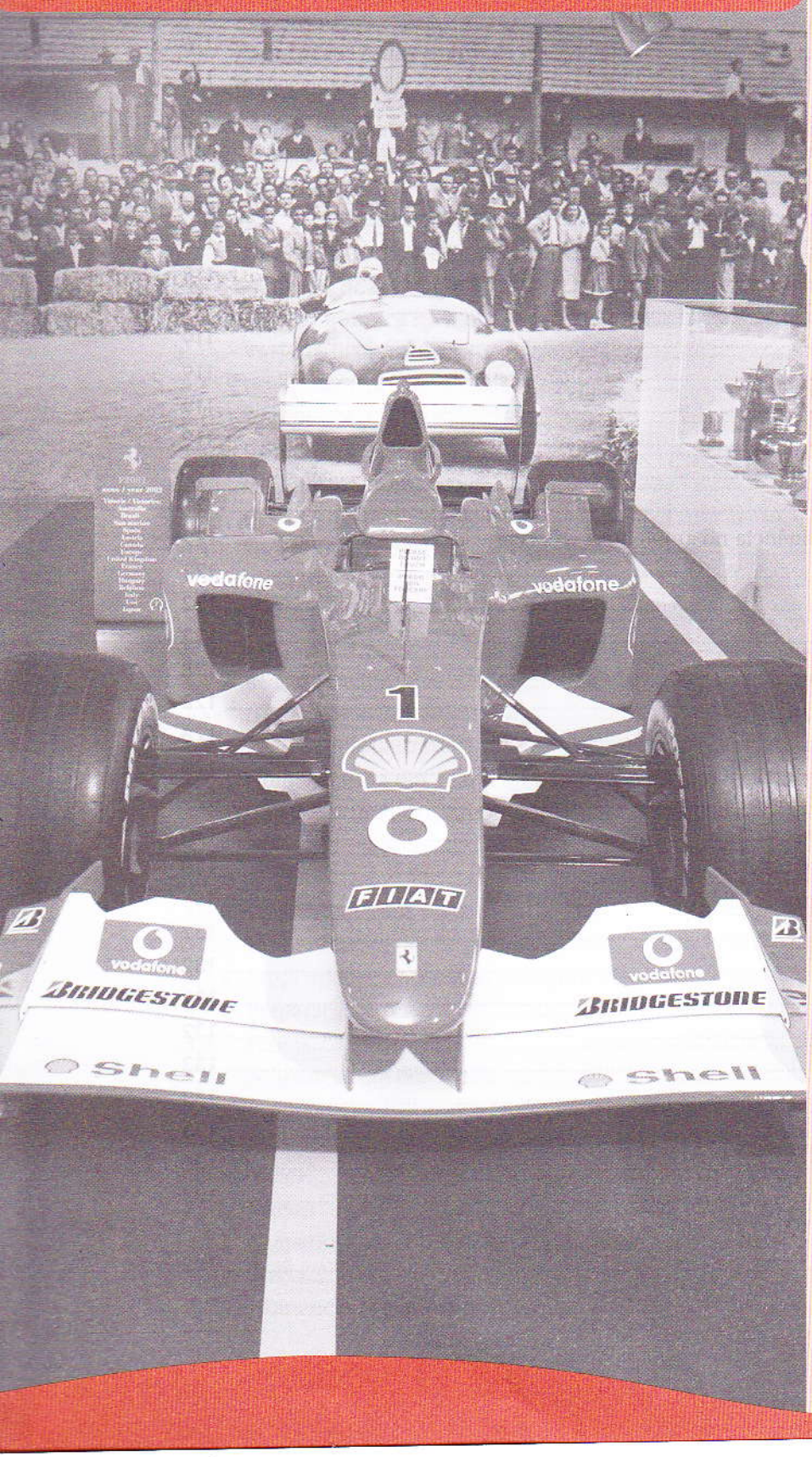
Pág.

3.11 Aminas ... 114
3.11.1 Classificação das aminas ... 114
3.11.2 Preparações das aminas ... 115
3.11.3 Reacções das aminas ... 115
3.12 Amidas ... 116
3.12.1 Preparação das amidas ... 116
3.12.2 Propriedades químicas ... 116
3.12.3 Aplicações das amidas ... 117
3.13 Nitrilos ... 117
3.14 Triglicéridos ... 117
3.14.1 Exemplos de triglicéridos ... 117
3.14.2 Propriedades químicas ... 118
4. Macromoléculas e polímeros ... 119
4.1 Polímeros sintéticos ... 119
4.2 Classificação dos polímeros ... 119
4.2.1 Polímeros de adição ... 119
4.2.2 Polímeros de condensação ... 119
4.2.3 Elastómeros ... 120
4.2.4 Fibras têxteis ... 121
4.3 Polímeros sintéticos e sua influência no ambiente ... 122
4.4 Polímeros naturais ... 122
4.4.1 Glícidos ou carboidratos ... 122
4.4.2 Classificação dos glícidos ... 123
5. Ácidos nucleicos ... 128
5.1 Ácido desoxirribonucleico ... 128
5.2 Ácido ribonucleico ... 128
6. Aminoácidos ... 129
6.1 Ocorrência de aminoácidos ... 129
6.2 Fórmula geral α-aminoácidos ... 130
6.3 Classificação dos aminoácidos ... 130
6.4 Nomenclatura dos aminoácidos ... 131
6.5 Obtenção de aminoácidos ... 132
6.5.1 Hidrólise de proteínas ... 132
6.5.2 Síntese ... 132
6.6 Propriedades ... 132
7. Borracha natural ... 133
7.1 Borracha sintética ... 133
Exercícios de aplicação ... 133
Vamos experimentar... ... 136
Exercícios complementares ... 137

Soluções ... 142

Unidade 1

Cinética química



No final desta unidade, deverás ser capaz de:

- distinguir reacções rápidas e lentas;
- conhecer a Teoria de Colisões;
- conhecer os factores que afectam a velocidade de uma reacção química;
- conhecer a Lei de Velocidade e a ordem da reacção;
- calcular a velocidade média e a velocidade instantânea.

Introdução

A cinética química é a parte da Química que estuda a velocidade das reacções químicas e os factores que a influenciam.

Verificamos, no nosso dia-a-dia, que há reacções químicas que decorrem lentamente, chegando a levar dias, meses ou mesmo anos – por exemplo, a ferrugem leva anos para ocorrer em objectos de ferro –, enquanto outras são rápidas – a queima de uma vela demora algumas horas, mas a explosão de dinamite ocorre numa fracção de segundos.

Por vezes, interessa-nos que uma reacção química ocorra com maior velocidade: por exemplo, em processos industriais de forma a aumentar a produção e a produtividade, ou quando usamos uma panela de pressão para cozinhar os alimentos mais rapidamente.

Também há casos em que nos interessa que uma reacção química ocorra com menor velocidade. Para este caso são igualmente conhecidos alguns exemplos do dia-a-dia, tais como: a conservação de alimentos no frigorífico ou congelador para evitar a sua decomposição; a utilização de produtos químicos e tintas especiais pode retardar a ferrugem de alguns objectos metálicos.

Um dos objectivos da Química é controlar a velocidade das reacções químicas, de modo que sejam rápidas o suficiente para proporcionar o melhor aproveitamento do ponto de vista prático e económico, mas não tão rápidas a ponto de oferecer risco de acidentes. O ideal é ter reacções com velocidades controladas.

Figura 1: Reacção lenta – formação da ferrugem em metais de ferro.

1. Teoria de Colisões

1.1 Como ocorrem as reacções químicas?

Para que duas ou mais substâncias reajam quimicamente são necessárias duas condições fundamentais:

- É indispensável que haja contacto eficaz entre as moléculas das substâncias reagentes;
- Também é fundamental que os reagentes tenham uma tendência natural de reagir, isto é, uma certa afinidade química. A afinidade química é um factor que depende da própria natureza das substâncias envolvidas na reacção.

A partir do estudo dos factores que influenciam a velocidade das reacções, os cientistas imaginaram uma explicação simples para o modo pelo qual são quebradas as moléculas dos reagentes e formadas as moléculas dos produtos de uma reacção: a chamada Teoria de Colisões, que pretendemos explicar com o auxílio da seguinte equação da reacção:

$H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2HI(g)$

De acordo com a Teoria de Colisões, a reacção representada na página anterior processa-se do seguinte modo:

- Uma molécula de H_2 e uma molécula de I_2 aproximam-se com bastante velocidade;
- Em seguida, as duas moléculas chocam violentamente;
- Por fim, as duas moléculas formadas (2HI) afastam-se rapidamente.

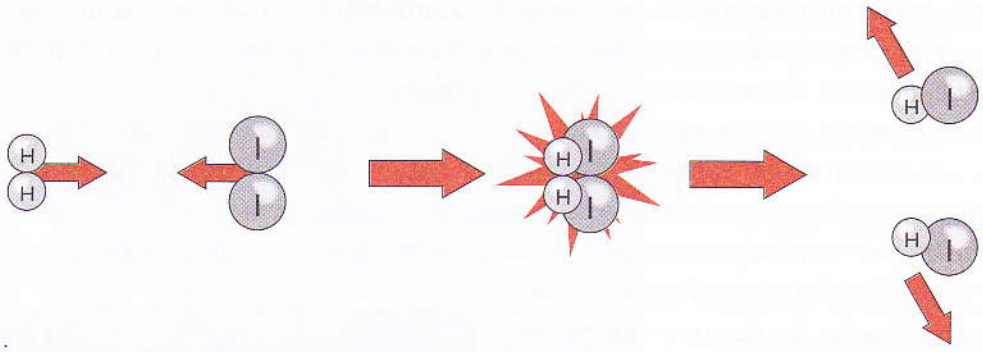


Figura 2: Representação esquemática do decurso da reacção.

De acordo com a Teoria de Colisões, a velocidade da reacção depende dos seguintes factores:

- **Frequência dos choques (colisões) entre as moléculas** – um maior número de choques por segundo implicará um maior número de moléculas a reagir e, consequentemente, maior velocidade da reacção;
- **Energia dos choques** – um choque violento (colisão efectiva) terá maior probabilidade de provocar a reacção química entre as moléculas do que um choque simples, não violento (colisão não efectiva);
- **Orientação apropriada das moléculas no instante do choque** – um choque de frente (colisão frontal) será mais eficaz do que um choque de raspão (colisão não frontal). Este factor depende também do tamanho e do formato das moléculas reagentes.

1.2 Complexo activado e energia de activação

Complexo activado é uma estrutura intermediária entre os reagentes e os produtos, com ligações intermediárias entre as dos reagentes e as dos produtos.

Energia de activação é a energia mínima necessária para a formação do complexo activado.

O complexo activado é formado quando se atinge a energia de activação. Possui entalpia maior que a dos reagentes e dos produtos, sendo bastante instável; o que significa que o complexo é desfeito e dá origem aos produtos da reacção. Observa a Figura 3, onde:

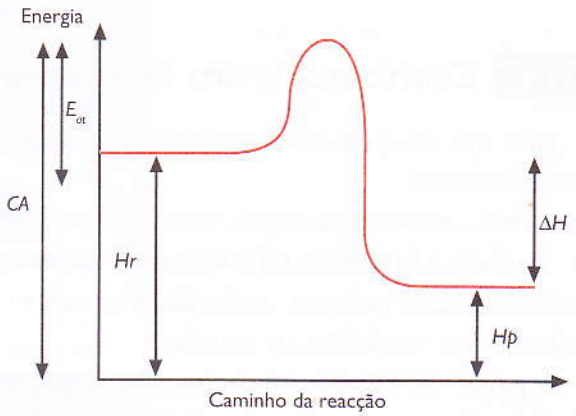


Figura 3: Energia de activação e complexo activado.

CA = Complexo activado; E_{at} = Energia de activação; *Hr* = Entalpia dos reagentes; *Hp* = Entalpia dos produtos; ΔH = Variação de entalpia.

Todos os factores que aumentam a velocidade e o número de choques entre as moléculas irão facilitar e, consequentemente, aumentar a velocidade das reacções químicas. Entre esses factores, destacamos:

- o aumento da temperatura;
- a participação de outras formas de energia, como a luz e a electricidade;
- o aumento da pressão nas reacções entre gases;
- o aumento da concentração dos reagentes que estão em solução, entre outros.

Quanto menor for a energia de activação de uma reacção, maior será a sua velocidade. Uma elevação da temperatura aumenta a velocidade de uma reacção porque aumenta o número de moléculas dos reagentes com energia superior à de activação.

Regra de van't Hoff: Uma elevação de 10 °C duplica a velocidade de uma reacção.

2. Factores que afectam a velocidade de uma reacção química

Este estudo é importante para o sucesso dos processos químicos na indústria, pelo que a escolha das condições de fabrico das diversas substâncias é muito importante.

Para que uma reacção química ocorra é necessário quebrar as ligações químicas de modo a permitir o reagrupamento diferente dos átomos, criando-se novas unidades estruturais e, portanto, novas substâncias – os produtos da reacção.

Os factores que afectam a velocidade de uma reacção química são:

- a natureza dos reagentes;
- a concentração;
- a temperatura;
- a superfície de contacto;
- o catalisador utilizado.

Natureza dos reagentes

Substâncias diferentes podem ou não reagir entre si.

Para que ocorra uma reacção química entre duas ou mais substâncias é necessário que haja afinidade entre elas.

Efeito de concentração

A velocidade de uma reacção química depende das concentrações iniciais dos reagentes, aumentando, em geral, quando a concentração destes também aumenta.

Efeito de temperatura

As substâncias são constituídas por unidades estruturais que se movem com uma velocidade média de agitação e, portanto, com uma energia cinética interna, que é tanto maior quanto mais elevada for a temperatura do sistema onde ocorre a reacção.

Superfície de contacto

A superfície de contacto dos reagentes determina a velocidade de uma reacção química: quanto maior a superfície de contacto dos reagentes, maior será a velocidade da reacção. Por exemplo, uma substância em pó tem maior superfície de contacto que uma substância granulada.

Catalisadores

Os catalisadores são substâncias que não participam na reacção química, mas contribuem para «ultrapassar» rapidamente a «barreira» da energia de activação, aumentando deste modo a velocidade da reacção. A principal função do catalisador é diminuir a energia de activação, facilitando a transformação de reagentes em produtos. Observa a Figura 4, que mostra uma reacção com e sem catalisador.

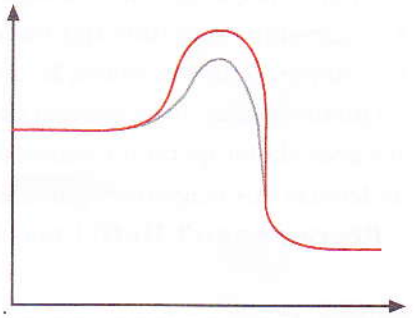


Figura 4: Reacção química com (curva laranja) e sem (curva cinzenta) catalisador.

3. Lei de Velocidade e ordem da reacção

A cinética química aborda o estudo das equações cinéticas sob um ponto de vista puramente matemático. Atribui-se sinal positivo para produtos formados e negativo para reagentes consumidos.

Lei de Velocidade de Ordem Zero – Uma reacção é de ordem zero quando a sua velocidade não depende da concentração dos reagentes. Não são muito comuns reacções deste tipo, pois a maioria das reacções segue leis de primeira ou segunda ordem. A equação geral de uma reacção de ordem zero é:

$-d[M]/dt = k.$

Se integrarmos os dois membros, temos:

$\int -d[M] = \int k \cdot dt$

$-[M] = k \cdot t$

Em $t = 0$, $[M] = [M]^0$, o que nos fornece a Lei de Velocidade integrada para reacções de ordem zero:

$[M] = -k \cdot t + [M]^0$

A forma integrada da Lei de Velocidade mostra que o gráfico da concentração de *M* em função do tempo apresenta uma recta cuja inclinação será a constante de velocidade de ordem zero aparente.

$aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$

$V = k\,[A]^p\,[B]^q$

Onde: p e q são determinados experimentalmente; k = constante de velocidade de reacção; aumenta com a temperatura; p = ordem da reacção em relação a A; q = ordem da reacção em relação a B; $p + q + \ldots$ = ordem da reacção.

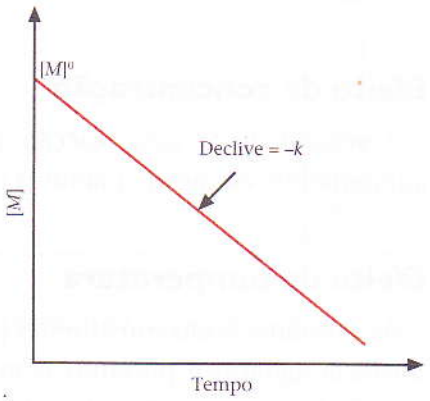


Figura 5: Gráfico da concentração de *M* em função do tempo.

Reagente(s) gasoso(s) – A pressão de um gás é directamente proporcional à sua concentração em mol/ℓ. Por isso, no caso de reagente(s) gasoso(s), a Lei de Velocidade pode ser expressa em termos de pressão.

Para $aA(g) + bB(g) \rightleftharpoons cC + dD$ temos:

$V = k \cdot p_A^p \cdot p_B^q$

O aumento da pressão aumenta a velocidade da reacção. Quando não há reagente gasoso, a pressão não influi na velocidade da reacção.

Reacção elementar é aquela que ocorre numa única etapa. Neste caso, para

$aA + bB + ... \rightleftharpoons$ produtos,

temos:

$V = k\,[A]^a\,[B]^b...$

Tomemos o exemplo da reacção de síntese do amoníaco:

$3H_2(g) + N_2(g) \rightleftharpoons 2\,NH_3(g)$

O estudo **experimental** do sistema formado por hidrogénio mostra haver uma proporcionalidade directa entre:

– a velocidade da reacção e a concentração de hidrogénio: $v = k'\,[H_2]$

– a velocidade da reacção e a concentração do azoto: $v = k'\,[N_3]$

Podemos aglutinar as duas relações numa única equação:

$v = k\,[H_2]\,[N_2]$

Esta equação é a ***equação cinética*** ou ***lei cinética*** desta reacção.

k é uma constante de proporcionalidade característica do sistema de reacção em estudo, chamada ***constante cinética*** ou ***constante de velocidade***. Depende somente da temperatura a que decorre a reacção e é característica do sistema de reacção em estudo.

3.1 Ordem da reacção

Consideremos a reacção geral:

$aA + bB \rightarrow cC + dD$

A equação da velocidade assume a forma:

$Velocidade = k[A]^x[B]^y$

Onde: x, y, k – determinados experimentalmente; x e y – ordem de uma reacção; x é a ordem de A e y é a ordem de B.

A reacção tem ordem global $x + y$.

Chama-se ordem de uma reacção (ordem global) à soma dos valores das potências a que as concentrações de reagentes se encontram elevadas na equação cinética da reacção.

Uma reacção pode ser de ordem zero, 1 (1.ª ordem), 2 (2.ª ordem), etc.

Voltemos à equação cinética da reacção entre o hidrogénio e o azoto:

$V = k\,[H_2]^3 \times [N_2]$

Diz-se que a reacção é de primeira ordem ou ordem 1 em relação à molécula de azoto e de terceira ordem em relação à molécula de hidrogénio, uma vez que na equação cinética as respectivas concentrações estão elevadas respectivamente ao expoente 1 e 3.

Para a reacção do hidrogénio e do azoto, a ordem total de reacção é 4.

Mecanismo de reacção é o conjunto das etapas em que ocorre a reacção. A etapa lenta é a que determina a velocidade da reacção. O mecanismo de uma reacção é proposto com base no estudo da sua velocidade.

3.2 Velocidade da reacção

A velocidade de uma reacção é definida como a variação da concentração de produtos ou de reagentes que ocorrem por unidade de tempo. Determina-se medindo a diminuição da concentração dos reagentes ou o aumento da concentração dos produtos.

Consideremos a seguinte reacção:

$2A \rightarrow B$

Consomem-se duas moles de A por cada mole de B que se forma, ou seja, a velocidade com que A se consome é o dobro da velocidade de formação de B.

Escrevemos a velocidade da reacção como:

$$\text{velocidade} = -\frac{1}{2}\frac{\Delta[A]}{\Delta t} \qquad \text{OU} \qquad \text{velocidade} = \frac{\Delta[B]}{\Delta t}$$

No caso geral, para a reacção: $aA + bB \rightarrow cC + dD$, a velocidade é dada por:

$$\text{velocidade} = -\frac{1}{a}\frac{\Delta[A]}{\Delta t} = -\frac{1}{b}\frac{\Delta[B]}{\Delta t} = \frac{1}{c}\frac{\Delta[C]}{\Delta t} = \frac{1}{d}\frac{\Delta[D]}{\Delta t}$$

3.2.1 Velocidade média de uma reacção

Para determinar a velocidade da reacção é necessário escolher um parâmetro que nos permita controlar facilmente a quantidade de reagentes consumida, bem como a quantidade do produto formado, em intervalos de tempo consecutivos.

Para a reacção: $A \rightleftharpoons B$

$$\text{Velocidade média} = -\frac{\Delta[A]}{\Delta t} = \frac{\Delta[B]}{\Delta t}$$

A **velocidade média** é a razão entre a variação na quantidade de um reagente ou de um produto e o intervalo de tempo no qual ocorreu essa variação. Essa quantidade de reagente ou de produto é expressa geralmente em concentração. Também pode ser expressa em massa, em mol ou mesmo em volume.

$$Vm = \frac{\text{(variação da concentração)}}{\text{(intervalo de tempo)}}$$

Unidade: mol/ℓ/s

Consideremos a reacção:

$Br_2(aq) + HCOOH(aq) \rightarrow 2Br^-(aq) + 2H^+(aq) + CO_2(g)$

A diminuição da concentração de bromo à medida que o tempo passa manifesta-se por uma perda de cor da solução.

3.2.2 Cálculo da velocidade média de uma reacção

Dada a reacção química: $A \rightleftharpoons B$

Para $t = 0$ (início da reacção) há 1,00 mol/ℓ de substância A e a substância B ainda não se formou (não está presente).

Para $t = 40$ min, existem 0,20 mol de substância A e 0,80 mol de substância B.

A velocidade média da reacção depois de 40 min será:

$$\text{Velocidade média} = -\frac{\Delta[A]}{\Delta t} = \frac{\Delta[B]}{\Delta t}$$

$$-\frac{(0{,}20 - 1{,}00)}{40} = \frac{(0{,}80 - 0)}{40} = 0{,}20 \text{ M/min}$$

A velocidade média diminui com o tempo.

3.3 Velocidade instantânea

Velocidade instantânea é a velocidade da reacção num dado instante, ou seja, a variação das concentrações dos reagentes ou dos produtos da reacção num intervalo de tempo tão pequeno que se pode considerar um instante.

Como na prática se torna difícil medir qualquer grandeza característica do sistema reaccional para intervalos de tempo tão pequenos, recorre-se ao método gráfico. Uma forma de obter a velocidade de uma **reacção num determinado** instante é traçar a tangente no ponto correspondente do gráfico de concentração *versus* tempo, como se pode ver na Figura 6:

$C_4H_9Cl(aq) + H_2O(l) \rightarrow C_4H_9OH(aq) + HCl(aq)$

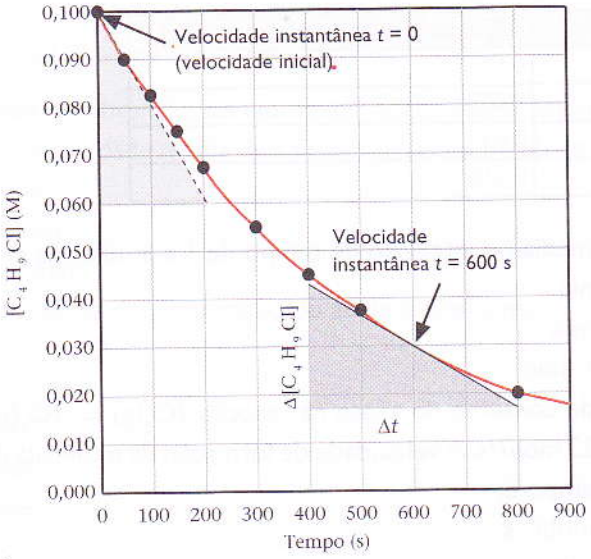


Figura 6: Determinação da velocidade instantânea.

A velocidade instantânea corresponde ao declive da recta tangente à curva do gráfico concentração *vs.* tempo nesse instante.

A velocidade instantânea é diferente da velocidade média.

Exercícios de aplicação

1. Assinala, com X, a opção correcta.

1.1 Para que uma reacção química ocorra é necessário que haja:

a) reagentes e tubos de ensaio. ☐

b) substâncias reagentes com afinidade química e contacto eficaz entre as suas moléculas. ☐

c) choque entre partículas que reagem. ☐

1.2 A Teoria de Colisões afirma que as reacções dependem:

a) das colisões entre as moléculas, da energia e da orientação das colisões. ☐

b) da energia de activação no início da reacção. ☐

c) do complexo activado durante a reacção. ☐

1.3 Os factores que influenciam a velocidade de uma reacção química são:

a) a presença de reagentes. ☐

b) a concentração de reagentes e catalisadores. ☐

c) a temperatura, a concentração, os catalisadores e o estado de divisão das partículas. ☐

1.4 A função de um catalisador é:

a) aumentar a colisão entre os reagentes. ☐

b) diminuir a energia de activação, facilitando a transformação de reagentes em produtos. ☐

c) aumentar a energia de activação e a velocidade da reacção. ☐

1.5 Na reacção de uma solução de ácido clorídrico com ferro produziu-se cloreto de ferro (II) e gás hidrogénio; um químico mediu a concentração molar do ácido clorídrico ao fim de vários minutos de reacção.

$HCl + Fe \rightleftharpoons FeCl_2 + H_2$

Tempo (min)	Concentração (moles por litro)
1	0,115
5	0,060
9	0,033
10	0,010

A velocidade média no intervalo de tempo de 1 a 5 minutos é:

a) 14 mol/$\ell \cdot$min ☐

b) 0,1 mol/$\ell \cdot$min ☐

c) 0,014 mol/$\ell \cdot$min ☐

1.6 A velocidade de consumo do azoto na reacção $2O_3(g) \rightleftharpoons 3O_2(g)$ num dado intervalo de tempo é de 0,23 mol/ℓ/s. A velocidade de formação da molécula de oxigénio nesse mesmo intervalo de tempo é:

a) $3{,}4 \times 10^{-1}$ mol/$\ell \cdot$s ☐

b) 5×10^{-1} mol/$\ell \cdot$s ☐

c) 34×10^{-1} mol/$\ell \cdot$s ☐

1.7 Considerando a ordem da reacção $H_2(g) + Cl_2(g) \rightleftharpoons 2HCl(l)$, sendo a velocidade = $k[H_2]\,[Cl_2]$, trata-se de uma reacção de:

a) primeira ordem. ☐

b) terceira ordem. ☐

c) segunda ordem. ☐

1.8 O monóxido de azoto reage com hidrogénio produzindo azoto e vapor de água de acordo com a seguinte equação:

$2NO(g) + 2H_2(g) \rightleftharpoons N_2(g) + 2H_2O(g)$

Acredita-se que essa reacção ocorra em duas etapas:

$2NO(g) + H_2(g) \rightleftharpoons N_2O(g) + H_2O(g)$ (lenta)

$N_2O(g) + H_2O(g) \rightleftharpoons N_2(g) + H_2O(g)$ (rápida)

1.8.1 De acordo com esse mecanismo, a expressão da velocidade da reacção é:

a) $V = k[NO]^2[H_2]$ ☐

b) $V = k[NO_2]\,[H_2O]$ ☐

c) $V = k[N_2]\,[H_2O]$ ☐

1.9 O bromo molecular existente na água de bromo [Br_2(aq)] reage com uma solução aquosa de ácido fórmico [HCOOH(aq)], de acordo com a equação química:

$Br_2(aq) + HCOOH(aq) \rightleftharpoons 2Br^-(aq) + 2H^+(g) + CO_2(g)$

Sendo a concentração no instante t = 100,0 s igual a $8{,}46 \times 10^{-3}$ mol/ℓ e a concentração em t = 150,0 s igual a $7{,}10 \times 10^{-3}$ mol/ℓ, a velocidade média de consumo do ácido fórmico no intervalo de tempo [100,0 ; 150,0] s, é:

a) $72{,}2 \times 10^{-5}$ mol/$\ell \cdot$s ☐

b) $27{,}0 \times 10^{-5}$ mol/$\ell \cdot$s ☐

c) $2{,}72 \times 10^{-5}$ mol/$\ell \cdot$s ☐

1.10 Traça, em papel milimétrico, a curva que representa a variação da concentração do bromo elementar (Br_2) ao longo do tempo e determina, pelo método da tangente, a velocidade da reacção ao fim de 200,0 s.

[Br_2]	$12{,}0 \times 10^{-3}$	$10{,}1 \times 10^{-3}$	$8{,}5 \times 10^{-3}$	$7{,}1 \times 10^{-3}$	$6{,}0 \times 10^{-3}$	$4{,}2 \times 10^{-3}$	$3{,}5 \times 10^{-3}$
t	0	50	100	150	200	300	350

1.11 Numa experiência de obtenção de hidrogénio fez-se reagir ácido clorídrico diluído com zinco metálico. A velocidade média desta reacção no intervalo de 1 a 5 minutos é igual a:

a) 721,4 mol/ℓ/min. ☐

b) 720,15 mol/ℓ/min. ☐

c) 720,014 mol/ℓ/min. ☐

1.12 Considera a reacção de decomposição do ácido clorofórmico:

$ClCOOH \rightleftharpoons HCl + CO_2$

Esta reacção é de:

a) ordem zero. ☐

b) primeira ordem. ☐

c) segunda ordem. ☐

2. Considera o processo de formação do SO_3 de acordo com a equação:

$S(s) + \frac{3}{2} O_2(g) \rightleftharpoons SO_3(g)$

2.1 Admitindo que o processo é de 1.ª ordem relativamente ao enxofre e de 2.ª ordem relativamente ao oxigénio, indica:

a) a equação de velocidade e a ordem global do processo;

b) as unidades em que vem expressa a constante de velocidade.

Vamos experimentar...

Experiência 1

Cinética química – estado de divisão

Objectivo: Verificar o impacto do estado de divisão das partículas na velocidade da reacção química; calcular a velocidade da reacção a partir da formação do produto e apresentar graficamente o decorrer da reacção química.

Materiais: Balão de Erlenmeyer de 250 ml; papel de filtro; cronómetro; balança analítica; proveta graduada de 25 ml; papel milimétrico; caneta.

Substâncias: Ácido clorídrico 0,4 M; casca de ovo.

Figura 7: Materiais e substâncias a utilizar na experiência.

Procedimentos

Procedimento 1:

- Pesa, num papel de filtro, 1,0 g de casca de ovo (pedaços relativamente grandes). Não te esqueças de subtrair a massa do papel!
- Coloca o balão de Erlenmeyer de 250 ml na balança e ajusta o peso a 0.
- Transfere 25 ml de ácido clorídrico a 0,40 M para o Erlenmeyer (usa uma proveta graduada).
- Introduz 10 g de casca de ovo no balão de Erlenmeyer e arranca instantaneamente o cronómetro.
- Anota a cada 2 minutos a massa da mistura da reacção durante 20 minutos de tempo da reacção. Regista as massas e tempo numa tabela.

Procedimento 2:

- Repete a experiência 1 com a casca de ovo bem triturada.

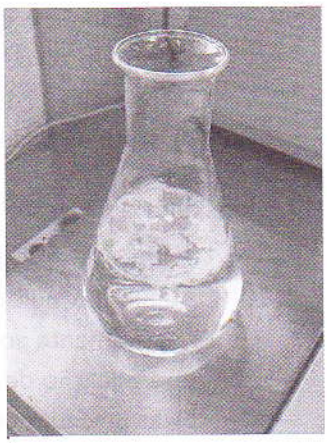


Figura 8: Casca de ovo esmagada a reagir com ácido clorídrico a 0,40 M.

Tratamento dos resultados da experiência

1. Apresenta as tuas observações e as equações da reacção química que ocorrem nesta experiência.

Experiência 2

Condições que influenciam a velocidade de uma reacção química

Objectivo: Mostrar algumas condições que influem na velocidade de uma reacção química.

Materiais: (por grupo de trabalho) 8 tubos de ensaio; pinça para tubos de ensaio; bico de gás ou banho-maria.

Reagentes: Zinco (granulado); 0,5 g de ferro em pó; 0,5 g de limalha de ferro; ácido clorídrico diluído (1:2); ácido acético diluído (1:2); ácido sulfúrico diluído (1:5); ácido sulfúrico diluído (1:10).

Procedimentos

Procedimento 1:

- Colocam-se dois pedaços de zinco em cada um dos dois tubos de ensaio. No primeiro acrescentam-se 2 ml de ácido clorídrico diluído (1:2). No segundo tubo de ensaio acrescentam-se 2 ml de ácido acético diluído (1:2).

O ácido clorídrico reage activamente com o zinco, enquanto o ácido acético reage lentamente. Esta experiência confirma que a velocidade das reacções químicas depende da natureza dos reagentes.

Procedimento 2:

- Coloca-se num tubo de ensaio 0,5 g de ferro em pó. No segundo tubo introduz-se 0,5 g de limalha de ferro. Em cada tubo de ensaio acrescentam-se 2 ml de ácido clorídrico diluído (1:2).

O ácido clorídrico reage mais rapidamente com o pó de ferro do que com a limalha. Esta experiência confirma o facto de que a velocidade das reacções químicas depende da área de superfície de contacto das substâncias. Quanto maior for a área da superfície de contacto, maior será a velocidade da reacção química.

Procedimento 3:

- Em cada um dos dois tubos de ensaio colocam-se dois pedaços de zinco. No primeiro acrescentam-se 2 ml de ácido sulfúrico diluído (1:5). No segundo acrescentam-se 2 ml de ácido sulfúrico diluído (1:10).

No primeiro tubo de ensaio a reacção ocorre mais rapidamente do que no segundo. A experiência confirma que a velocidade das reacções químicas depende da concentração dos reagentes.

Procedimento 4:

- Colocam-se dois pedaços de zinco em cada um dos dois tubos de ensaio. Em cada tubo acrescentam-se 2 ml de ácido sulfúrico diluído (1:10). Aquece-se um dos tubos de ensaio. O outro tubo de ensaio mantém-se à temperatura ambiente.

Sob aquecimento o ácido sulfúrico reage mais activamente do que sem aquecimento. A experiência confirma que a velocidade das reacções químicas depende da temperatura.

Tratamento dos resultados da experiência

1. Apresenta as tuas observações e as equações das reacções químicas que ocorrem nesta experiência.

Vamos experimentar...

Exercícios complementares

1. Numa reacção temos x moles/ℓ de H_2 e y moles/ℓ de O_2. A velocidade da reacção é V_1. Se dobrarmos a concentração de hidrogénio e triplicarmos a de oxigénio, a velocidade passa a V_2.
   Dados: $2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$
   1.1 Qual é a relação V_1/V_2? (Assinala, com X, a opção correcta.)
   a) $V_2 = 12V_1$ ☐
   b) $V_2 = 4V_1$ ☐
   c) $V_2 = 2V_1$ ☐
   d) $V_2 = 24V_1$ ☐
   e) $V_2 = 6V_1$ ☐

2. Em determinada experiência, a reacção de formação de água ocorre com o consumo de 4 mol de oxigénio por minuto. Consequentemente, a velocidade de consumo de hidrogénio é de (assinala, com X, a opção correcta):
   a) 2 mol/minuto. ☐
   b) 4 mol/minuto. ☐
   c) 12 mol/minuto. ☐
   d) 8 mol/minuto. ☐

3. Numa reacção, o complexo activado (assinala, com X, a opção correcta):
   a) é composto estável. ☐
   b) age como catalisador. ☐
   c) forma sempre produtos. ☐
   d) possui mais energia do que os reagentes ou os produtos. ☐
   e) possui menos energia do que os reagentes ou os produtos. ☐

4. Explica por que razão o catalisador altera a velocidade de uma reacção.

5. É incorrecto dizer-se que um catalisador altera (assinala, com X, a opção correcta):
   a) a energia de activação de uma reacção. ☐
   b) a velocidade de uma reacção. ☐
   c) o ΔH da reacção. ☐

6. Assinala, com X, as opções correctas:
   a) A concentração dos reagentes afecta a velocidade de uma reacção porque há alteração no número de colisões efectivas. ☐
   b) A temperatura afecta a velocidade de uma reacção porque muda a energia de activação da reacção. ☐
   c) O catalisador afecta a velocidade de uma reacção porque aumenta o número de moléculas com energia cinética maior ou igual à energia de activação da reacção. ☐
   d) Uma reacção ocorre quando há colisão efectiva entre as moléculas reagentes numa orientação apropriada. ☐

7. A reacção hipotética $2X + 2Y \rightarrow P + Q$ poderá ocorrer segundo o seguinte mecanismo:
   V_1: $X + Y \rightarrow Z + W$
   V_2: $X + Z \rightarrow P$
   V_3: $W + Y \rightarrow Q$
   V_4: (soma): $2X + 2Y \rightarrow P + Q$.
   onde V são as velocidades das reacções expressas em mol/$\ell^{-1} \cdot s^{-1}$.

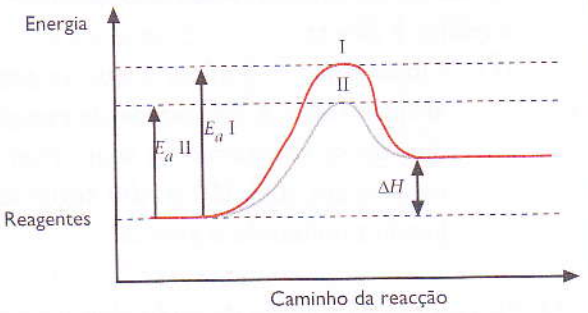
Exercícios complementares

7.1 Admitindo que $V_1 = V_3 > V_2$, a velocidade global, V_4, deverá ser mais próxima de (assinala, com X, a opção correcta):

a) $V_1 + V_2$ ☐
b) $2V_1 + V_2$ ☐
c) V_3 ☐
d) $V_3 - V_2$ ☐
e) V_2 ☐

7.2 Justifica a resposta da questão anterior.

8. No diagrama ao lado estão representados os caminhos de uma reacção na presença e na ausência de um catalisador.



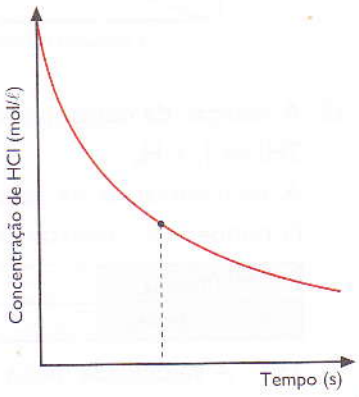
8.1 Com base neste diagrama, é correcto afirmar que (assinala, com X, a opção correcta):

a) A curva II refere-se à reacção catalisada e a curva I refere-se à reacção não catalisada. ☐
b) A adição de um catalisador à reacção diminui o seu valor de ΔH. ☐
c) O complexo activado da curva I apresenta a mesma energia do complexo activado da curva II. ☐
d) A adição do catalisador transforma a reacção endotérmica em exotérmica. ☐

9. Completa de forma que as afirmações sejam verdadeiras:
De acordo com a teoria das colisões, a velocidade da reacção depende...

a) da frequência dos choques (__1__) entre as moléculas: um__2__ número de choques por __3__ implicará um maior número de moléculas a reagir e, consequentemente, maior __4__ da reacção;
b) da __1__ dos choques: um choque violento (colisão efectiva) terá__2__ probabilidade de provocar a reacção química entre as moléculas do que um choque simples, não __3__ (colisão não __4__);
c) da orientação apropriada das moléculas no instante do choque: um choque de __1__ (colisão frontal) será mais eficaz do que um choque de raspão (colisão __2__), este factor depende também do __3__ e do __4__ das moléculas reagentes.

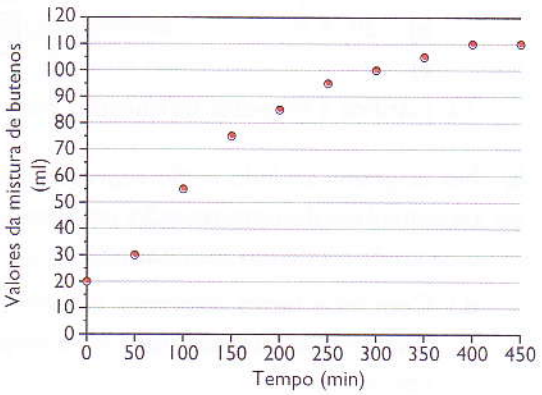
10. Considera a reacção entre o zinco e o ácido clorídrico que forma cloreto de zinco e liberta hidrogénio gasoso, de acordo com a reacção:
$Zn + HCl \rightarrow ZnCl_2 + H_2$.
À medida que decorre o tempo, a concentração de ácido clorídrico vai diminuindo, conforme o gráfico à direita.



10.1 Esboça no gráfico o cálculo da velocidade de reacção no instante t.

Exercícios complementares

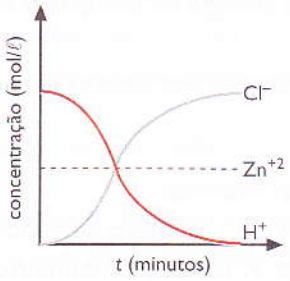
11. O 2-bromobutano (líquido) reage com hidróxido de potássio (em solução de água e álcool) formando o 2-buteno (gasoso) e, em menor proporção, o 1-buteno (gasoso):
$C_4H_9Br + KOH \rightarrow C_4H_8 + KBr + H_2O$.
Numa experiência, 137 g de 2-bromobuteno e excesso de KOH foram aquecidos a 80 °C. A cada 50 s determinou-se o volume da mistura de buteno, nas condições ambientais, obtendo-se o gráfico à direita.



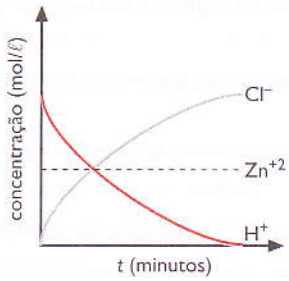
11.1 Observando o gráfico, o que se pode afirmar sobre a velocidade da reacção quando se comparam os seus volumes médios em 100, 250 e 400 segundos? Justifica utilizando o gráfico.

12. Na reacção da solução de ácido clorídrico com zinco metálico ($Zn + HCl \rightarrow ZnCl_2 + H_2$), o gráfico que melhor representa o comportamento das espécies em solução é (assinala, com X, a opção correcta):

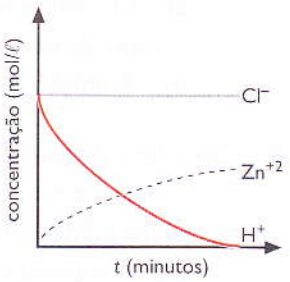
A. ☐



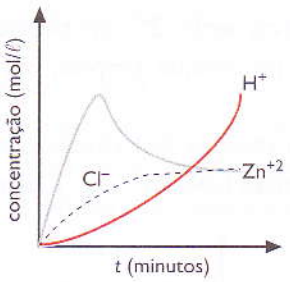
B. ☐



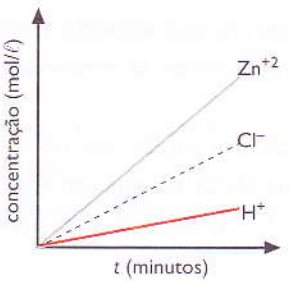
C. ☐



D. ☐



E. ☐



13. A reacção de decomposição de iodeto de hidrogénio é representada pela equação química:
$2HI \rightleftharpoons I_2 + H_2$
A concentração de iodeto de hidrogénio presente no sistema, em função do tempo (a temperatura constante), é:

HI (mol/ℓ)	1	0,625	0,375	0,200	0,120
Tempo (min)	0	10	20	30	40

13.1 A velocidade dessa reacção é constante? Justifica a tua resposta.

Exercícios complementares

14. A combustão do butano é representada pela equação:

$$C_4H_{10} + \frac{13}{2}O_2 \xrightarrow{\Delta} 4CO_2 + 5H_2O$$

14.1 Se houver um consumo de 4 mol de butano a cada 20 minutos de reacção, qual é o número de mol de dióxido de carbono produzido numa hora?

15. Considera a reacção $CaCO_3 \xrightarrow{\Delta} CaO + CO_2$. Foi aquecida uma certa massa de carbonato de cálcio e mediu-se o volume de CO_2 em função do tempo, como mostra a tabela à direita.

Mol de CO_2	Tempo (min)
0	0
20	10
35	20
45	30
50	40
52	50

15.1 Qual é a velocidade média dessa reacção no intervalo de 0 a 10 min?

15.2 E nos restantes intervalos?

16. Indica os quatro factores que afectam a velocidade das reacções químicas.

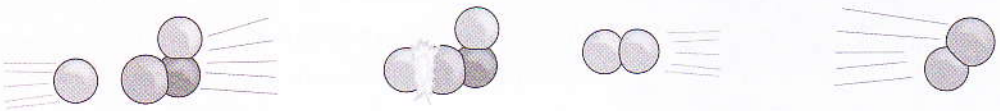
17. Completa:
Numa reacção de ordem zero em relação a um reagente, a alteração da concentração desse reagente __(1)__ velocidade. Numa reacção de primeira ordem em relação a um reagente, se duplicar a concentração __(2)__ da reacção.

18. Indica em qual dos casos a colisão é eficaz.

A. ☐

Depois da colisão

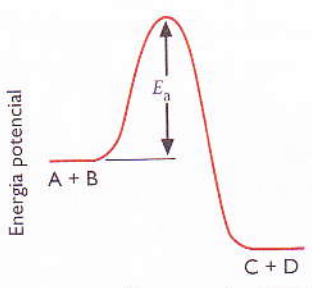
B. ☐



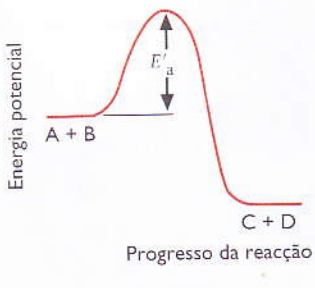
Depois da colisão

19. Indica, justificando, o gráfico que corresponde à reacção catalisada.

A. ☐

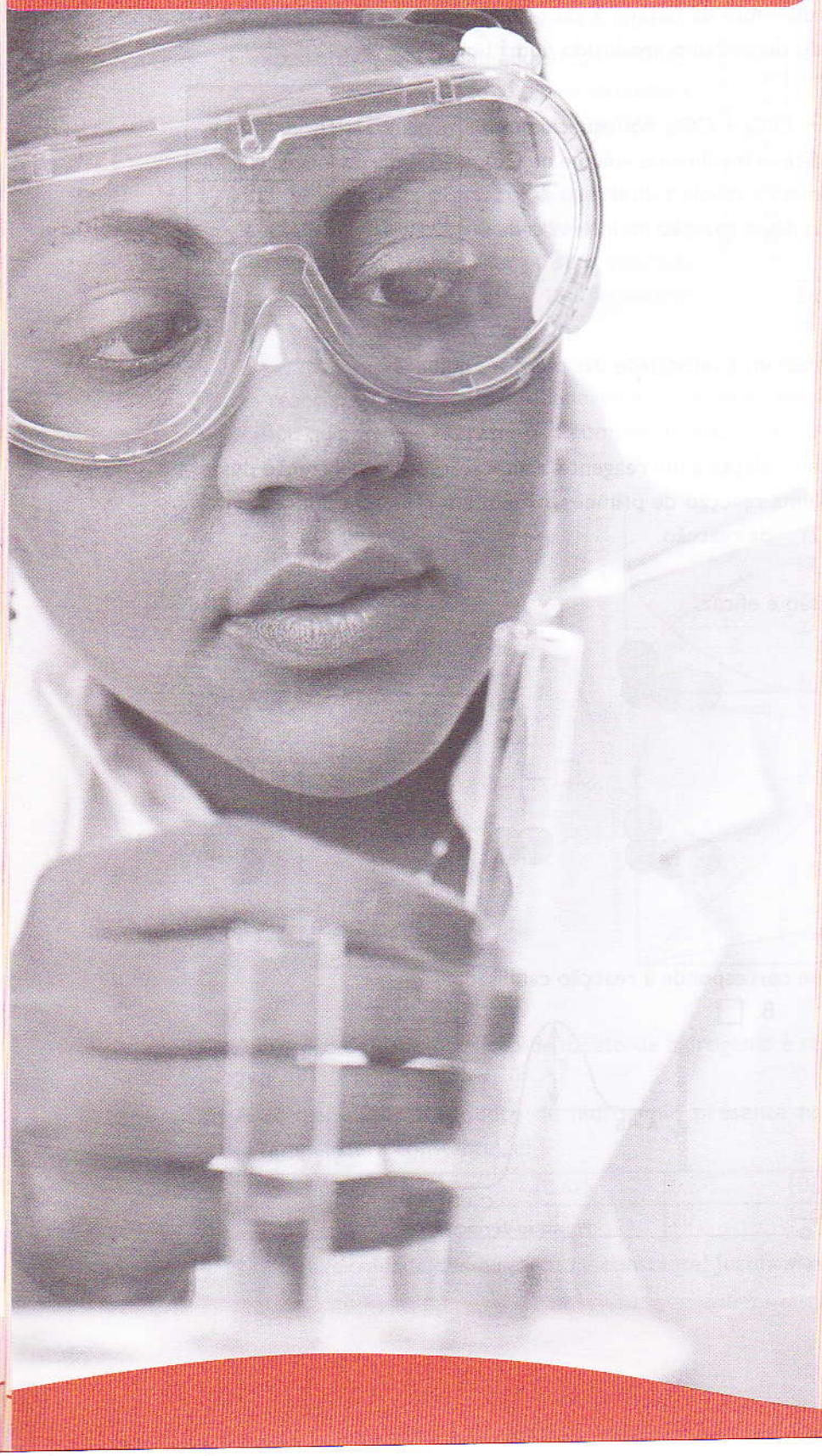


B. ☐



Unidade 2

Equilíbrio químico



No final desta unidade, deverás ser capaz de:

- distinguir uma reacção irreversível de uma reacção reversível;
- descrever as características de um sistema em equilíbrio;
- representar graficamente um sistema em equilíbrio;
- interpretar os gráficos de um sistema em equilíbrio;
- determinar os valores de K_c e K_p num sistema em equilíbrio;
- explicar os factores que afectam os estados de equilíbrio químico;
- efectuar cálculos sobre o rendimento de uma reacção química;
- enunciar e interpretar o Princípio de Le Chatelier.

Introdução

O termo «equilíbrio» é correntemente usado para descrever situações que se podem considerar calmas ou imutáveis. Em mecânica, quando se coloca um vidro em vibração por acção de uma ligeira pancada, o equilíbrio é atingido quando o vidro fica parado. Quando as forças que actuam sobre um corpo se igualam, diz-se que este está em equilíbrio.

A noção de equilíbrio pode alargar-se à noção de fenómenos químicos. Fala-se, então, de equilíbrio químico, que é verificável nas reacções reversíveis. Na aplicação destes conhecimentos deve ter-se em conta a compatibilidade económica e comercial baseada na eficiência e eficácia, o que envolve a integração de uma equipa multidisciplinar que deve incluir ambientalistas físicos, engenheiros químicos e economistas, entre outros.

1. Reacção irreversível e reacção reversível

Reacções irreversíveis são aquelas que decorrem num único sentido e até ao fim, isto é, até ao esgotamento completo de um dos reagentes.

Exemplo: $Zn(g) + 4HNO_3(aq) \rightarrow Zn(NO_3)_2(aq) + 2NO_2\uparrow + 2H_2O(l)$

Com uma quantidade suficiente de ácido nítrico concentrado, a reacção termina somente quando todo o zinco se dissolver. Tentando realizar a reacção no sentido contrário, isto é, fazendo passar o dióxido de azoto através duma solução de nitrato de zinco, a reacção não se processa, o que confirma que a reacção entre o zinco e o ácido nítrico é irreversível.

Reacções reversíveis são aquelas em que os produtos da reacção, no momento em que começam a formar-se, reagem para se transformarem em reagentes. Deste modo, uma reacção reversível é parcial e jamais se completa porque a regeneração é contínua.

Exemplo: $N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$

Criadas as condições favoráveis para o decurso da reacção e, algum tempo depois, fazendo uma análise da mistura gasosa, os resultados mostrarão que no sistema se encontram não só o produto da reacção mas também as substâncias iniciais (reagentes). Colocando o amoníaco nas mesmas condições pode verificar-se que uma parte de amoníaco se decompõe em hidrogénio e azoto, o que confirma que a reacção da síntese do amoníaco é reversível.

O conceito de reversibilidade está ligado à ocorrência simultânea de duas reacções (uma directa e outra inversa), sendo possível pôr duas setas, que simbolizam que a reacção decorre tanto no sentido directo como no inverso.

2. Características de um sistema em equilíbrio

O conceito de equilíbrio químico traduz-se pela igualdade das velocidades das reacções directa e inversa. Deste modo podemos escrever:

$V_{directa} = V_{inversa}$

Atingido o equilíbrio, a concentração das substâncias intervenientes na reacção permanece constante. Por outras palavras, atinge-se o equilíbrio dinâmico, isto é, a quantidade de substâncias que se transformam em produtos é igual à quantidade de substâncias que se convertem em reagentes (em sistemas fechados e mantidos a temperatura constante). As concentrações do estado de equilíbrio chamam-se concentrações do equilíbrio.

Para qualquer reacção reversível podemos escrever:

$$A + B \underset{K_2}{\overset{K_1}{\rightleftharpoons}} C + D$$

$V_1 = K_1[A] \times [B]$ e $V_2 = K_2[C] \times [D]$

No equilíbrio temos:

$V_1 = V_2$

Ou seja:

$K_1[A] \times [B] = K_2[C] \times [D]$

A última expressão permite-nos relacionar a velocidade directa e a inversa o que constitui a **Lei de Equilíbrio ou Lei de Acção das Massas ou Lei de Guldberg e Waage**.

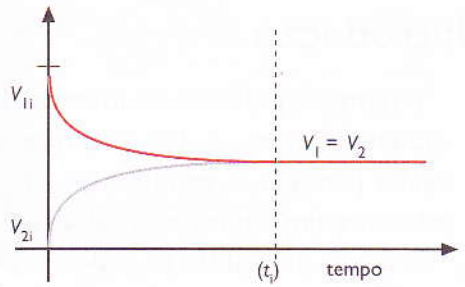


Figura 1: No momento do equilíbrio, as duas velocidades das reacções, directa e inversa, igualam-se: $V_1 = V_2$.

$$\frac{K_1}{K_2} = \frac{[C]_{equilíbrio}\,[D]_{equilíbrio}}{[A]_{equilíbrio}\,[B]_{equilíbrio}} = K_{equilíbrio}$$

A uma dada temperatura, a razão entre as concentrações dos produtos e dos reagentes no equilíbrio, elevados aos respectivos coeficientes estequiométricos, é constante. Essa razão é a constante de equilíbrio ou Lei de Equilíbrio. A ocorrência de uma relação do tipo anterior, para todas as reacções químicas reversíveis, é a Lei de Acção das Massas ou Lei de Guldberg e Waage.

Observações:

1. A expressão da Lei de Guldberg e Waage aplica-se à velocidade num certo instante de tempo, conhecendo-se as concentrações molares naquele instante de tempo. Por outras palavras, estamos a medir uma velocidade instantânea e não uma velocidade média.
2. Para uma dada reacção, a constante de velocidade depende fundamentalmente da temperatura, isto é, mudando a temperatura, muda o valor de K.
3. A etapa mais lenta comanda a velocidade total.

2.1 Interpretação do valor da constante de equilíbrio

Quando o produto das concentrações dos reagentes no equilíbrio é maior que o produto das concentrações dos produtos no equilíbrio, a constante de equilíbrio é menor do que 1 e a reacção é mais extensa no sentido inverso, isto é, o equilíbrio está mais deslocado para a esquerda.

$K_{eq} < 1$

Quando o produto das concentrações dos produtos no equilíbrio é maior que o produto das concentrações dos reagentes no equilíbrio, a constante de equilíbrio é maior do que 1 e a reacção é mais extensa no sentido directo, isto é, o equilíbrio está mais deslocado para a direita.

$K_{eq} > 1$

Quando o produto da concentração dos produtos no equilíbrio é igual ao produto das concentrações dos reagentes no equilíbrio, a constante de equilíbrio é igual a 1 e a reacção decorre com igual extensão nos dois sentidos.

$K_{eq} = 1$

No caso das reacções heterogéneas, a constante de equilíbrio só incorpora a relação entre as concentrações das substâncias **gasosas** ou **aquosas**.

O valor da constante de equilíbrio permite avaliar a tendência das reacções químicas que podem ser **espontâneas** ou **forçadas**. Uma reacção é espontânea, a uma dada temperatura, quando o valor de $K_{eq} > 1$ e é forçada quando o valor de $K_{eq} < 1$.

3. Representação gráfica de um sistema em equilíbrio e sua interpretação

Graficamente podemos representar as três situações de equilíbrio em função das concentrações das seguintes formas:

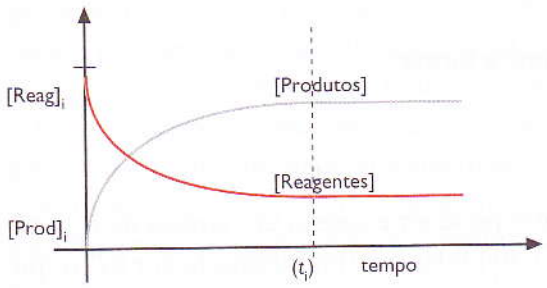


Figura 2: No momento do equilíbrio, [Prod] > [Reag], $K_{eq} > 1$; equilíbrio deslocado para a direita.

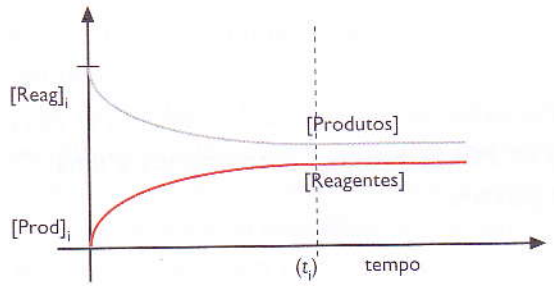


Figura 3: No momento do equilíbrio, [Prod] < [Reag], $K_{eq} < 1$; equilíbrio deslocado para a esquerda.

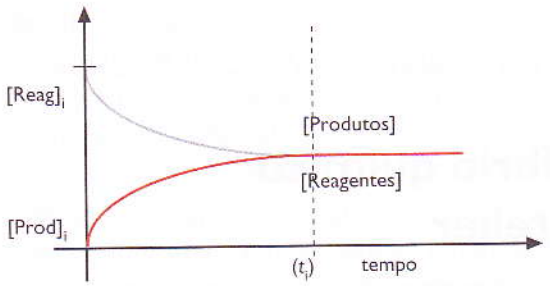


Figura 4: No momento do equilíbrio, [Prod] = [Reag], $K_{eq} = 1$; equilíbrio ao meio.

A velocidade de uma reacção envolvendo gases pode ser expressa em função das pressões parciais dos seus reagentes. As concentrações molares na expressão da constante de equilíbrio são substituídas por pressões parciais das substâncias participantes:

$$K_p = \frac{P_C^c \, P_d^D}{P_a^A \, P_b^B}$$

A pressão parcial de qualquer gás numa mistura de gases é proporcional à sua concentração, como se pode ver pela expressão da pressão parcial do gás A numa mistura:

$$P_A V = n_A RT \text{ ou } P_A = \frac{n_A RT}{V} \text{ sendo } \frac{n_A}{V} = \frac{[A]}{(RT)}$$

Assim, quando na reacção reversível $aA + bB \rightleftarrows cC + dD$ todos os componentes são gases, a expressão do equilíbrio da reacção fica:

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

Esta pode ser escrita em função da pressão, uma vez deduzida da Lei de Dalton:

$P_A V = n_A RT \rightarrow [A] = \frac{P_A}{RT}$

$P_B V = n_B RT \rightarrow [B] = \frac{P_B}{RT}$

$P_C V = n_C RT \rightarrow [C] = \frac{P_C}{RT}$

$P_D V = n_D RT \rightarrow [N] = \frac{P_D}{RT}$

Logo, a expressão da constante de equilíbrio assume a forma:

$$K_c = \left(\frac{P_C}{RT}\right)^c \times \frac{\left(\frac{P_D}{RT}\right)^c}{\left(\frac{P_A}{RT}\right)^A} \times \left(\frac{P_B}{RT}\right)^B$$

Esta expressão mostra que a constante de equilíbrio pode ser expressa em termos de K_p, pois todas as grandezas que aparecem na expressão estão divididas por um mesmo factor RT, o que permite simplificar ainda mais a expressão, ficando:

$$K_p = \frac{(P_C)^c \times (P_D)^d}{(P_A)^A \times (P_B)^B} (RT)^{(c+d)-(a+b)}$$

Exercício de aplicação

1. Ao ser atingido o equilíbrio da reacção $PCl_5(g) \rightleftarrows PCl_3(l) + Cl_2(g)$, encontramos a uma determinada temperatura as seguintes pressões parciais:

   $P(PCl_5)$ = 1 atm

   $P(PCl_3)$= 0,5 atm

   $P(Cl_2)$= 0,5 atm

   1.1 Qual é o valor de K_p?

4. Deslocamento do equilíbrio químico e o Princípio de Le Chatelier

Quando se alteram as condições em que a reacção em equilíbrio decorre, as velocidades directa e inversa variam de forma desigual.

Estabelece-se um novo equilíbrio como consequência da reacção decorrer potencialmente num dos sentidos possíveis. Este processo é conhecido como deslocamento do equilíbrio.

O sentido do deslocamento do equilíbrio é regido pelo Princípio de Le Chatelier, que diz:

«Quando se exerce qualquer acção sobre um sistema que se encontra em equilíbrio, o equilíbrio desloca-se no sentido de eliminar tal acção.»

4.1 Influência da concentração e da pressão

A influência da concentração e da pressão é-nos dada pela expressão de Lei da Acção das Massas para o equilíbrio.

Num sistema em equilíbrio, o aumento da concentração de qualquer dos reagentes ou a diminuição da concentração de algum dos produtos faz evoluir o sistema no sentido da reacção directa, diminuindo a concentração dos reagentes e aumentando a concentração dos produtos;

um aumento da concentração de qualquer dos produtos ou a diminuição da concentração de algum dos reagentes faz evoluir o sistema no sentido da reacção inversa, obrigando a diminuir a concentração dos produtos e a aumentar a concentração dos reagentes.

Um aumento da concentração dos reagentes desloca o equilíbrio no sentido directo. É claro que uma diminuição irá deslocar o equilíbrio no sentido inverso.

Uma demonstração prática do deslocamento do equilíbrio pode ser feita borbulhando dióxido de carbono (presente no nosso sopro) sobre uma solução de bicarbonato de sódio ($NaHCO_3$) rosada pelo indicador fenolftaleína: o CO_2 proveniente do sopro aumenta a concentração do ácido e, consequentemente, a solução perde a coloração.

Relativamente à pressão deve salientar-se que esta só influencia as reacções que decorrem com aumento ou diminuição do volume (reacções nas quais participam gases).

Num sistema em equilíbrio, um aumento da pressão total faz deslocar o equilíbrio de forma a que se processe no sistema uma diminuição de pressão, e um decréscimo na pressão total do sistema fá-lo evoluir de modo a aumentar essa pressão.

Um aumento da pressão irá favorecer a reacção que decorre com diminuição de volume, enquanto uma diminuição da pressão irá favorecer a reacção que decorre com aumento de volume (aumento do número de moles de partículas gasosas).

Se os produtos forem retirados continuamente, o sistema é mantido fora da situação de equilíbrio, o que levará a consumir mais reagentes aumentando o rendimento da reacção. Este é um processo muito útil na prática, quando os produtos da reacção que incluem um gás podem ser condensados ou cristalizados por um líquido no qual sejam muito solúveis, ou se puderem ser precipitados num meio reaccional gasoso ou numa solução.

Por exemplo, quando cal e carvão são aquecidos num forno eléctrico para se obter carboneto de cálcio, de acordo com o equilíbrio:

$CaO(s) + 3C(s) \rightleftarrows CaC_2(s) + CO(g)$

a reacção, a 2000-3000 °C, tem uma constante próxima de 1,0 e é deslocada no sentido da formação do carboneto de cálcio pela remoção contínua do CO(g) do meio reaccional.

Na síntese do amoníaco,

$N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftarrows 2NH_3(g)$,

como o amoníaco é mais solúvel em água do que o hidrogénio e o azoto, o rendimento pode ser melhorado até cerca de 90% retirando o amoníaco do meio reaccional com uma corrente de água.

4.2 Influência da temperatura

Num sistema reactivo em equilíbrio, se a reacção directa for exotérmica, a inversa será endotérmica.

O aumento da temperatura irá favorecer a reacção que é endotérmica, enquanto uma diminuição da temperatura irá favorecer a reacção que é exotérmica. Por exemplo, o efeito do aumento da temperatura sobre uma solução de hidróxido de amónio, rosada pelo indicador fenolftaleína, faz desaparecer a coloração rosada pois dá-se a formação de NH_3 e H_2O o que leva à diminuição de $OH^-(aq)$ e $NH_4^+(aq)$.

- Para uma reacção exotérmica ($\Delta H<0$), o valor da constante de equilíbrio aumenta quando a temperatura diminui e diminui quando a temperatura aumenta.
- Para uma reacção endotérmica ($\Delta H>0$), o valor da constante de equilíbrio aumenta quando a temperatura aumenta e diminui quando a temperatura também diminui.

4.3 Acção dos catalisadores

Os catalisadores são substâncias que alteram a velocidade de uma reacção sem serem consumidos. Influenciam a rapidez do alcance de equilíbrio, mas não o valor da constante de equilíbrio, ou seja, não influenciam o equilíbrio. A sua função é somente a de aumentar as velocidades, de modo que o equilíbrio se atinja mais rapidamente.

4.4 Equilíbrio homogéneo e heterogéneo

Os equilíbrios químicos são classificados em homogéneos – reagentes e produtos que se encontram na mesma fase gasosa ou são aquosos – e heterogéneos – quando há mais de uma fase no sistema em equilíbrio.

Existem três situações de equilíbrio heterogéneo: equilíbrio sólido-vapor, equilíbrio líquido-vapor, equilíbrio nas soluções moleculares.

4.4.1 Equilíbrio sólido-vapor

A concentração dos vapores da naftalina pode ser obtida pela modificação da Lei Geral dos Gases através da medição da sua pressão de vapor:

$P_{(\text{Naftalina})} = CRT;\ C = \frac{n}{v} = \frac{P}{RT}$

Exemplo: A naftalina e os seus vapores saturados:

$C_{10}H_8(s) \rightleftarrows C_{10}H_8(g)$ – (Sublimação)

$K = \frac{[C_{10}H_8(g)]}{[C_{10}H_8(s)]}$; como $[C_{10}H_8(s)]$ = constante

K x $[C_{10}H_8(s)] = [C_{10}H_8(g)]$ e

$K = [C_{10}H_8(g)]$ – Lei de Equilíbrio simplificada

- A pressão do gás em equilíbrio com um sólido puro (ou um líquido) é chamada pressão de vapor ($P_{Vap} = K_p$).
- Qualquer sólido só pode ter uma certa pressão de vapor de equilíbrio a uma dada temperatura.
- Se o vapor à superfície do sólido estiver a uma pressão inferior que K_p, então o sólido irá vaporizar até que se atinja o equilíbrio ($P_{Vap} = P_{Eq} = K_p$).
- Se a pressão de vapor estiver acima de K_p, então o vapor condensará até que se atinja K_p.

A concentração do sólido é uma constante e é independente da sua quantidade. Pode ser calculada com base na massa e na densidade do mesmo:

$V = \frac{m\ (\text{g})}{\rho\ (\text{cm}^3)} = \left(\frac{m}{1000 \times \rho}\right)$ (litros)

$[C_{10}H_{8(s)}] = \frac{n}{V} = \frac{\left(\frac{m}{M}\right)}{\left(\frac{m}{1000 \times \rho}\right)}$ (moles/litro)

4.4.2 Equilíbrio líquido-vapor

A pressão de vapor dos líquidos, à temperatura ambiente, é geralmente muito maior do que a dos sólidos, isto é, K_{eq} deve aumentar.

Exemplo: Vaporização da água

$H_2O(l) \rightleftarrows H_2O(g)$ – (Vaporização)

$K_{eq} = \frac{[H_2O(g)]}{[H_2O(l)]}$; como $[H_2O(l)]$ = constante

$K_{eq} = [H_2O(g)]$ – Lei de Equilíbrio simplificada

- Tal como o sólido, um líquido tem somente uma única pressão de vapor em equilíbrio a uma dada temperatura ($P_{Vap} = K_p$).
- Se o vapor estiver a uma pressão inferior que K_p, então o líquido vaporizará até que $P_{Vap} = K_p$.
- Se o vapor estiver a uma pressão superior que K_p, o vapor irá condensar até que $P_{Vap} = K_p$.
- Como o líquido é um fluido, pode ocorrer um fenómeno adicional denominado ebulição, que consiste na formação do vapor no interior do líquido e acontece quando a pressão total sobre o líquido é inferior a $P_{Vap} = K_p$.
- Um aumento da temperatura leva a um aumento do movimento das partículas e a um aumento da pressão no interior do líquido que pode levar à ebulição.
- O ponto de ebulição normal de um líquido é a temperatura à qual ele entra em ebulição, quando a pressão actuante é exactamente de uma atmosfera.
- Um líquido pode entrar em ebulição a qualquer temperatura, bastando reduzir a pressão total aplicada até um valor abaixo da pressão de vapor de equilíbrio nessa temperatura (exemplo: destilação por acção de vácuo).
- O fenómeno da ebulição não muda o facto de um líquido puro ter apenas uma pressão de vapor de equilíbrio a uma dada temperatura.

4.4.3 Equilíbrio nas soluções moleculares

Uma solução molecular é aquela onde as moléculas dissolvidas mantêm a sua identidade sem sofrer alguma dissociação ou reacção.

Exemplo: solução molecular do iodo

$I_2(s) \rightleftarrows I_2(\text{solução})$

$K_{eq} = [I_2(\text{solução})]$

O valor numérico da constante de equilíbrio depende do líquido (solvente) em que o iodo se encontra dissolvido.

Exemplo: solução molecular do oxigénio na água

$O_2(g)\ (P_{atm}) \rightleftarrows O_2(\text{solução})$

$K_{eq} = \frac{[O_2(\text{solução})]}{P[O_2(g)]}$

O valor de K_{eq} pode ser determinado medindo-se a solubilidade do oxigénio na água.

Substância	$P_{(Vapor)}$ (atm)	Substância	$P_{(Vapor)}$ (atm)
Ácido acético glacial, CH_3COOH	0,00164	Enxofre, $S_8(s)$	$4,87 \times 10^{-8}$
Água, $H_2O(l)$	0,0313	Etanol, $CH_3CH_2OH(l)$	0,0782
Bromo, $Br_2(l)$	0,281	Iodo, $I_2(s)$	$4,06 \times 10^{-4}$
Chumbo, Pb(s)	$4,28 \times 10^{-29}$	Metanol, $CH_3OH(l)$	0,173
Cloreto de metilo, $CH_3Cl(l)$	5,27	Naftaleno, $C_{10}H_8(s)$	$1,05 \times 10^{-4}$
Clorofórmio, $CHCl_3(l)$	0,247	Sódio, Na(s)	$3,40 \times 10^{-14}$

Tabela 1: Pressões de vapor de algumas substâncias puras a 298 K.

O cloreto de metilo tem uma pressão superior a 1 atm a 298 K, isto faz com que entre violentamente em ebulição à temperatura ambiente, o que significa que, para podermos ter esta substância no estado líquido a essa temperatura, o cloreto de metilo tem de ser colocado em recipiente fechado a uma pressão de vapor de 5,7.

Actividade de pesquisa

Elabora um trabalho de investigação onde demonstres a aplicabilidade do equilíbrio químico, por exemplo na produção do ácido sulfúrico ou do amoníaco.

Exercícios de aplicação

1. No sistema $A(g) + 2B(g) = C(g)$, as concentrações de equilíbrio são:
   $[A] = 0{,}06$ mol/ℓ; $[B] = 0{,}12$ mol/ℓ; $[C] = 0{,}216$ mol/ℓ.
   1.1 Determina as concentrações iniciais das substâncias A e B.

2. A uma temperatura constante, misturam-se num recipiente fechado 8 moles de SO_2 e 4 moles de O_2. A reacção reversível decorre com formação de $SO_3(g)$. No momento em que se estabelece o equilíbrio foram apenas consumidos 80% do SO_2 inicial.
   2.1 Escreve a equação acertada da reacção.
   2.2 Determina a constante de equilíbrio.

3. Em que direcção se deslocará o equilíbrio do sistema:
   1) $CO(g) + Cl_2(g) \rightleftarrows COCl_2(g)$
   2) $H_2(g) + I_2(g) \rightleftarrows 2HI(g)$
   se, mantendo a temperatura constante, aumentarmos a pressão da mistura?

4. Em que sentido se deslocam os equilíbrios:
   1) $2CO(g) + O_2(g) \rightleftarrows 2CO_2(g)$; $\Delta_R H = -566$ kJ
   2) $N_2(g) + O_2(g) \rightleftarrows 2NO(g)$; $\Delta_R H = 180$ kJ
   a) Quando se diminui a temperatura?
   b) Quando se aumenta a pressão?

5. Escreve as equações das reacções entre as soluções aquosas das seguintes substâncias:
   a) Solução de ácido clorídrico a reagir com a solução de hidróxido de sódio;
   b) Solução de ácido clorídrico a reagir com a solução de carbonato de sódio;
   c) Solução de ácido clorídrico a reagir com a solução de sulfureto de sódio;
   d) Solução de ácido clorídrico a reagir com a solução de nitrito de sódio.

6. Escreve a equação da reacção entre uma solução de cloreto de alumínio com outra de sulfureto de sódio.

7. A reacção $CO(g) + Cl_2(g) \rightleftarrows COCl_2(g)$ decorre num recipiente fechado a uma temperatura constante em que os reagentes se encontram numa concentração inicial de 0,5 mol/ℓ. Quando se estabelece o equilíbrio resta 50% da quantidade inicial de CO(g).
   7.1 Determina o valor de K_{eq}.

8. Num recipiente fechado faz-se decorrer a reacção $AB(g) \rightleftarrows A(g) + B(g)$. A constante de equilíbrio da reacção é igual a 0,04 mol/ℓ, enquanto a concentração de equilíbrio da substância B é 0,02 mol/ℓ.
   8.1 Determina a concentração inicial da substância AB.

9. Indica com que alterações da concentração dos reagentes se pode fazer deslocar para a direita o equilíbrio $CO_2(g) + C(\text{grafite}) \rightleftarrows 2CO(g)$.

10. Considera o sistema de gases ideais em equilíbrio $aA(g) + bB(g) \rightleftarrows cC(g) + dD(g)$.
    10.1 Escreve as expressões de K_c e K_p.
    10.2 Exprime K_p em função das fracções molares e da pressão do sistema.

11. Das afirmações seguintes assinala as verdadeiras (V) e as falsas (F).
    a) Um sistema químico constituído por gases é necessariamente um sistema homogéneo. ☐
    b) Uma reacção muito rápida é também muito extensa. ☐
    c) Uma reacção num sistema fechado termina quando se gastam todos os reagentes. ☐
    d) A extensão de uma reacção química reflecte a composição do sistema respectivo em equilíbrio. ☐

12. Num recipiente de 1 litro de capacidade introduzem-se 2 mol de X e 1 mol de Y. O equilíbrio é atingido após a reacção de 75% de Y.
    $2X(g) + Y(g) \rightleftarrows X_2Y(g)$
    12.1 As concentrações de X, Y e X_2Y no equilíbrio são respectivamente (assinala, com X, a opção correcta):
    a) 0,25; 0,75; 0,50 ☐
    b) 0,50; 0,75; 0,25 ☐
    c) 0,50; 0,25; 0,75 ☐
    d) 0,75; 0,50; 0,25 ☐
    e) 0,75; 0,25; 0,50 ☐

13. Numa mistura gasosa de Cl_2, SO_2 e SO_2Cl_2 contida num recipiente de 10 dm^3 coexistem em equilíbrio 19,79 g de Cl_2, 17,84 g de SO_2 e 13,50 g de SO_2Cl_2.
    13.1 Calcula o valor da constante de equilíbrio.

14. À temperatura de 425,5 °C efectuou-se um estudo quantitativo de 4 estados do sistema químico, traduzido por: $H_2(g) + I_2(g) \rightleftarrows 2HI(g)$.
    Os resultados obtidos foram:

Estado	$[H_2]$/mol/dm³	$[I_2]$/mol/dm³	[HI]/mol/dm³
1	0,0183	0,0321	1,7670
2	0,0291	0,7021	1,6480
3	0,497	0,4970	3,5300
4	0,1400	0,3467	2,3460

    14.1 Sabendo que no estado 2 o sistema está em equilíbrio, verifica se nos restantes estados também está.

Vamos experimentar...

Experiência 1

Efeito da temperatura sobre o equilíbrio entre uma solução de hidróxido de amónio e os seus iões

Objectivo: Verificar o efeito da temperatura num equilíbrio heterogéneo.

O aquecimento da solução de hidróxido de amónio, rosada pelo indicador fenolftaleína, faz com que o equilíbrio favoreça a formação dos produtos (NH_3 e H_2O), levando ao desaparecimento da coloração rosada, pois a concentração dos iões OH^- e NH_4^+ diminui. Ao colocar-se o tubo aquecido no recipiente com gelo, aos poucos a coloração rosa reaparece, indicando o favorecimento da formação dos reagentes.

Materiais: 1 tubo de ensaio pequeno; 1 bico de Bunsen; 1 mola de madeira; 1 proveta; 1 recipiente com gelo.

Reagentes: $NH_4OH(aq)$; fenolftaleína.

Procedimento:

- Com a proveta, mede 10 ml da solução de hidróxido de amónio e verte-a no tubo de ensaio.
- Junta a esta solução três gotas de fenolftaleína.
- Aquece lentamente o tubo de ensaio no bico de Bunsen.
- De seguida coloca o tubo de ensaio num recipiente com gelo.
- Regista as observações.

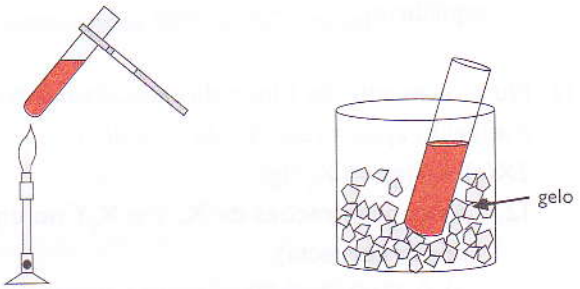


Figura 5: Montagem da experiência.

Tratamento dos resultados da experiência

1. Identifica as reacções directa e inversa como endotérmica ou exotérmica.
2. Em que princípio te apoiaste para interpretar as mudanças de cor?

Experiência 2

Efeito da temperatura sobre o equilíbrio entre o dióxido de azoto (gás castanho) e o tetróxido de diazoto, N_2O_4 (gás incolor)

Objectivo: Verificar o efeito da variação da temperatura no deslocamento num equilíbrio homogéneo.

Sendo o $NO_2(g)$ castanho, e o $N_2O_4(g)$, incolor, o estado de equilíbrio é atingido quando não se verifica a alteração da cor.

Materiais: 2 tubos de ensaio pequenos; 1 bico de Bunsen; 2 molas de madeira; 1 tina com gelo; 1 tina com água quente; 2 balões de Erlenmeyer de 100 ml; 2 rolhas para os balões; 1 proveta.

Reagentes: Aparas de cobre; solução aquosa de ácido nítrico 1,0 mol/ℓ.

Procedimento:

- Com a proveta, mede 10 ml da solução de ácido nítrico e verte-a no tubo de ensaio.
- Repete esta operação para o outro tubo de ensaio.
- Coloca em cada Erlenmeyer uma apara de cobre e um dos tubos dentro do respectivo Erlenmeyer.
- Tapa cada Erlenmeyer com a respectiva rolha.
- Numera os Erlenmeyer e coloca-os nas respectivas tinas.
- Mantendo o Erlenmeyer tapado, verte lentamente a solução de ácido nítrico sobre o cobre nos dois Erlenmeyers.
- Regista as observações.
- Troca os tubos e regista as alterações.

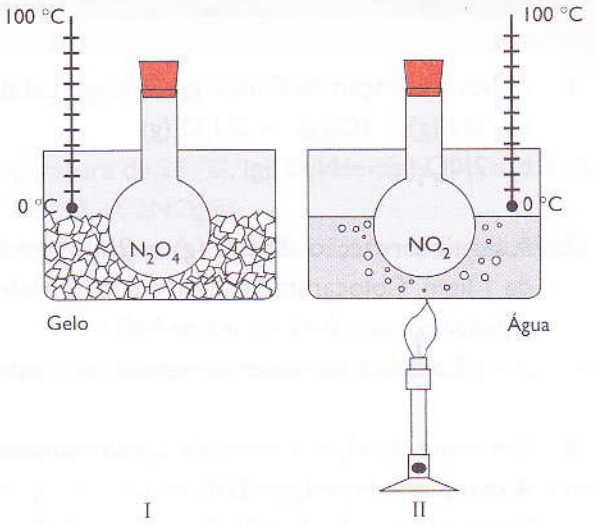


Figura 6: Montagem da experiência.

Tratamento dos resultados da experiência

1. Identifica as reacções 1 e 2 como endotérmica ou exotérmica.
2. Em que princípio te apoiaste para interpretar as mudanças de cor?

Experiência 3

Efeito da concentração no deslocamento do equilíbrio

Objectivo: Verificar o efeito da variação da concentração no deslocamento do equilíbrio.

O estado de equilíbrio é atingido quando não se verifica a alteração da cor.

Materiais: 1 tubo de ensaio pequeno; 1 mola de madeira; 1 proveta; 1 tubo de vidro.

Reagentes: Solução aquosa de bicarbonato de sódio a 1,0 mol/ℓ; fenolftaleína.

Procedimento:

- Com a proveta, mede 10 ml da solução de bicarbonato de sódio e verte-a no tubo de ensaio.
- Junta três gotas de fenolftaleína.
- Borbulha o dióxido de carbono (presente no nosso sopro) sobre a solução de bicarbonato de sódio ($NaHCO_3$).
- Regista as observações.

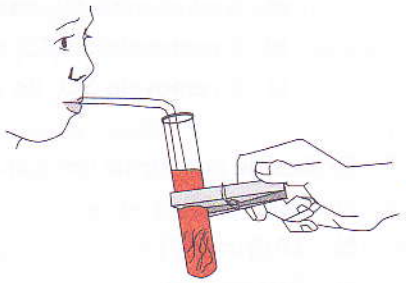


Figura 7: Montagem da experiência.

Tratamento dos resultados da experiência

1. Em que princípio te apoiaste para interpretar as mudanças de cor?

Exercícios complementares

1. Aplica a equação de Gulberg e Waage (Lei de Acção das Massas) às reacções apresentadas:
   a) $2N_2(g) + 3O_2(g) \rightarrow 2N_2O_3(g)$
   b) $2NO_2(g) \rightarrow N_2O_4(g)$

2. A seguinte reacção: $2NOCl(g) \rightleftharpoons 2NO(g) + Cl_2(g)$ foi estudada a 400 °C e a volume constante de 1 litro. Colocaram-se inicialmente 2 moles de NOCl no recipiente. Quando foi atingido o equilíbrio, havia 0,66 moles de NO.
   2.1 Calcula a constante de equilíbrio a esta temperatura.

3. Um mole de H_2 e 1 mole de I_2 são introduzidos num recipiente de 2 litros de capacidade. A reacção é: $H_2 + I_2 \rightleftharpoons 2HI$.
   Para esta reacção $K_c = 55,3$, a uma dada temperatura.
   3.1 Quais são as concentrações depois de atingido o equilíbrio?

4. Considera o seguinte equilíbrio a 230 °C: $2NO(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$
   Numa dada experiência as concentrações de equilíbrio encontradas foram:
   $[NO] = 0,0542$ M; $[O_2] = 0,127$ M e $[NO_2] = 15,5$ M.
   4.1 Calcula a constante de equilíbrio a esta temperatura.

5. Considera o seguinte equilíbrio a 700 °C: $2H_2(g) + S_2(g) \rightleftharpoons 2H_2S(g)$
   Análises mostraram que existiam 2,5 moles de H_2, $1,35 \times 10^{-5}$ moles de S_2 e 9,70 moles de H_2S, num recipiente de 12 litros, quando se atingiu o equilíbrio.
   5.1 Calcula a constante de equilíbrio para esta reacção.

6. Considera o seguinte equilíbrio: $SO_2(g) + Cl_2(g) \rightleftharpoons SO_2Cl_2(g)$
   6.1 Indica como se desloca o equilíbrio quando:
      a) é adicionado Cl_2 ao sistema;
      b) é removido SO_2Cl_2 do sistema;
      c) é removido SO_2 do sistema.

7. Explica de que forma um aumento de pressão afecta os seguintes equilíbrios químicos:
   a) $A(s) \rightleftharpoons 2B(s)$
   b) $2A(l) \rightleftharpoons B(l)$
   c) $A(s) \rightleftharpoons B(g)$
   d) $A(g) \rightleftharpoons B(g)$
   e) $A(g) \rightleftharpoons 2B(g)$

8. Considera os seguintes equilíbrios:
   Energia (calor) + $A \rightleftharpoons 2B$
   $A + B \rightleftharpoons C$ + Energia
   A + Energia $\rightleftharpoons$ B

Exercícios complementares

8.1 Prevê o efeito da temperatura em cada.

9. Num balão com 1 litro de capacidade, à temperatura de 25 °C, introduziu-se N_2O_4, tendo-se estabelecido o seguinte equilíbrio: $N_2O_4(g) + 57\ kJ \rightleftharpoons 2NO_2(g)$
No equilíbrio existem 0,2 moles de dióxido de azoto e o valor da constante de equilíbrio, a 25 °C, é $K_c = 0,1$.
9.1 Calcula a quantidade de N_2O_4 introduzida no balão.
9.2 A constante de equilíbrio para esta reacção à temperatura de 50 °C será superior ou inferior a 0,1? Justifica a tua resposta.

10. Os reagentes A e B de concentrações iniciais iguais a 0,8 mol/ℓ, reagem lentamente de acordo com a equação: $A(g) + B(g) \rightleftharpoons C(g) + D(g) + Calor$
O equilíbrio foi atingido à temperatura de 80 °C, quando a concentração de D é 0,6 mol/ℓ.
10.1 Calcula a constante de equilíbrio.
10.2 Se a temperatura aumentar, o valor da constante de equilíbrio aumenta, diminui ou permanece constante? Justifica a tua resposta.
10.3 Qual o efeito da pressão sobre o equilíbrio?

11. Considera o equilíbrio em solução $A(aq) \rightleftharpoons B(aq)$, para o qual $K_c = 0,1$.
11.1 Se por litro de solução misturarmos 0,1 moles de A e 0,1 moles de B, quais serão as concentrações de A e B depois de atingido o equilíbrio?

12. Assinala, com X, a opção **incorrecta** acerca de um equilíbrio químico:
a) A velocidade da reacção directa é igual à velocidade da reacção inversa. ☐
b) Ambas as reacções (directa e inversa) ocorrem simultaneamente (trata-se de um equilíbrio dinâmico). ☐
c) As características macroscópicas do sistema (desde que fechado) não se alteram. ☐
d) As concentrações de todas as substâncias participantes do equilíbrio devem ser, obrigatoriamente, iguais. ☐
e) Os sistemas deslocam-se espontaneamente para o estado de equilíbrio. ☐

13. Assinala, com X, a opção correcta. Na expressão da constante de equilíbrio da reacção: $H_2(g) + Br_2(g) \rightleftharpoons 2HBr(g)$, estão presentes as concentrações em mol/ℓ das três substâncias envolvidas. Isto porque a reacção:
a) se processa em meio homogéneo. ☐
b) envolve moléculas diatómicas. ☐
c) envolve moléculas covalentes. ☐
d) envolve substâncias simples, como reagentes. ☐
e) se processa sem alteração de pressão, a volume constante. ☐

Exercícios complementares

14. No equilíbrio $2NO + Cl_2 \rightleftharpoons 2NOCl$, o aumento da concentração de NO provocará: (assinala, com X, a opção correcta)
    a) menor produção de NOCl. ☐
    b) aumento da concentração de Cl_2. ☐
    c) deslocamento do equilíbrio para a esquerda. ☐
    d) alteração da constante K_{eq}. ☐
    e) formação de maior número de moléculas NOCl. ☐

15. Assinala, com X, a opção correcta. O equilíbrio $2CO(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2CO_2(g)$ + Calor poderá ser deslocado para a direita efectuando-se:
    a) o processo com catalisador apropriado. ☐
    b) uma diminuição da pressão. ☐
    c) um aumento da concentração de CO_2. ☐
    d) um aquecimento do sistema. ☐
    e) um aumento da concentração de O_2. ☐

16. Para a reacção em equilíbrio $PCl_3(g) + Cl_2(g) \rightleftharpoons PCl_5(g)$, indica qual é o efeito de cada um dos seguintes factores sobre o equilíbrio inicial:
    a) adição de PCl_3;
    b) remoção de Cl_2;
    c) adição de catalisador;
    d) diminuição do volume do recipiente.

17. Na alta atmosfera ou em laboratório, sob acção de radiações electromagnéticas, o ozono é formado por meio da reacção endotérmica: $3O_2 \rightleftarrows 2O_3$.
    17.1 O aumento da temperatura favorece ou dificulta a formação do ozono?
    17.2 E o aumento da pressão?

18. Assinala, com X, a opção correcta. Nas condições ambientes, é exemplo de sistema em estado de equilíbrio uma:
    a) chávena de café bem quente. ☐
    b) garrafa de água mineral gasosa fechada. ☐
    c) chama uniforme de bico de Bunsen. ☐
    d) porção de água a ferver em temperatura constante. ☐
    e) tigela contendo feijão cozido. ☐

19. Um estudante introduziu 0,4 mol de NH_3 gasoso num recipiente fechado de 1,0 l, a 25 °C, e observou as variações de concentração das espécies que participaram no equilíbrio químico: $2NH_3(g) \rightleftharpoons 3N_2(g) + O_2(g)$.

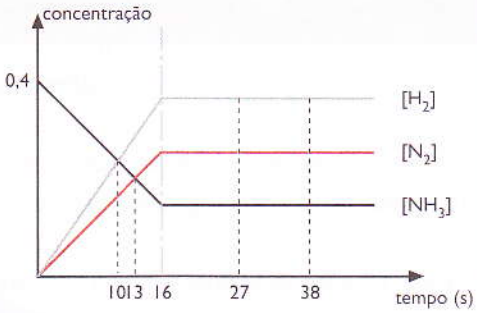
Exercícios complementares

19.1 Com base nessas observações, é correcto afirmar que o equilíbrio é inicialmente estabelecido no tempo de (assinala, com X, a opção correcta):

a) 0 s. ☐ d) 16 s. ☐

b) 10 s. ☐ e) 27 s. ☐

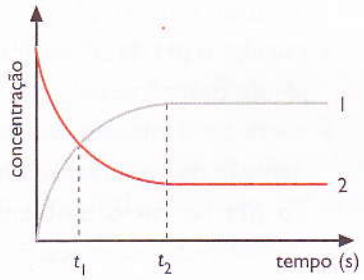
c) 13 s. ☐

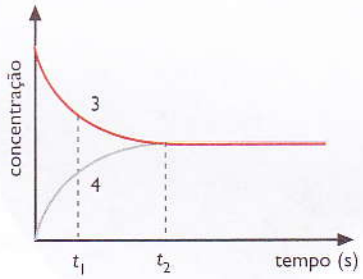


19.2 Indica um instante antes do equilíbrio.

19.3 Indica um instante em que o sistema já esteja em equilíbrio.

20. Os seguintes gráficos representam variáveis de uma reacção química:





20.1 Os gráficos indicam:

a) No instante t_1, a velocidade da reacção directa é igual à da inversa. ☐

b) Após t_2, não ocorre reacção. ☐

c) No instante t_1, a reacção atingiu o equilíbrio. ☐

d) A curva 4 corresponde à velocidade da reacção inversa. ☐

21. As concentrações de equilíbrio para a reacção entre o monóxido de carbono e cloro molecular para formar $COCl_2(g)$ a 740 °C são [CO] = 0,012 M, $[Cl_2]$ = 0,054 M, e $[COCl_2]$ = 0,14 M.

21.1 Calcula as constantes de equilíbrio K_c e K_p.

22. Considera o seguinte equilíbrio a 295 K. A pressão parcial de cada gás é 0,265 atm.

$NH_4HS(s) \rightleftharpoons NH_3(g) + H_2S(g)$

22.1 Calcula K_p e K_c para a reacção.

23. Considera a reacção: $N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$, cujo valor de K_c é $4,6 \times 10^{-3}$.

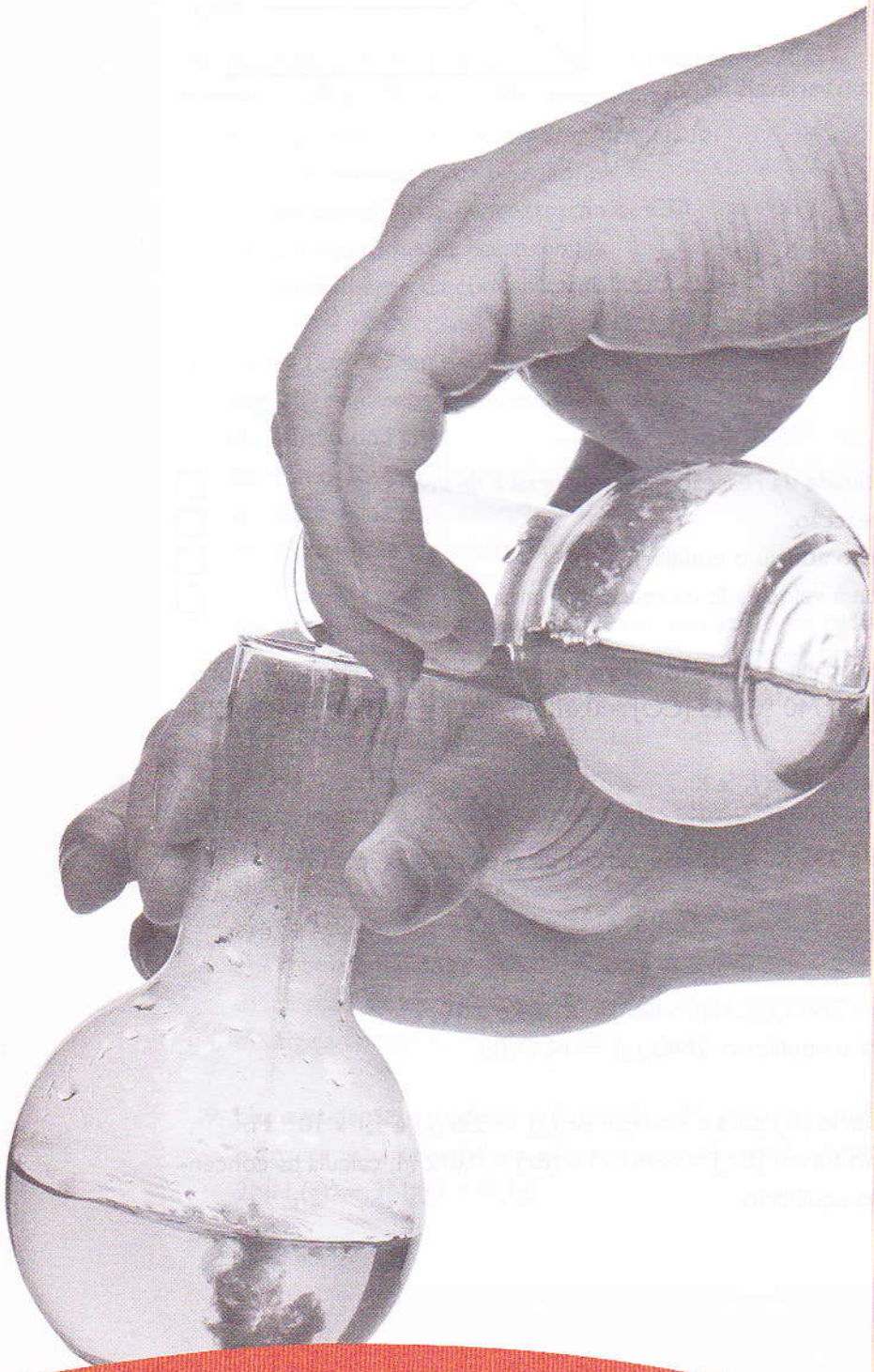
23.1 Calcula o valor de K_{eq} para o equilíbrio: $2NO_2(g) \rightleftharpoons N_2O_4(g)$.

24. A 1280 °C a constante de equilíbrio (K_c) para a reacção $Br_2(g) \rightarrow 2Br(g)$ é $1,1 \times 10^{-3}$ M.

24.1 Se as concentrações iniciais forem $[Br_2]$ = 0,063 M e [Br] = 0,012 M, calcula as concentrações destas espécies no equilíbrio.

Unidade 3

Equilíbrio químico em solução aquosa



No final desta unidade, deverás ser capaz de:

- conhecer o conceito histórico de ácido e base;
- conhecer as constantes de ácido e base e a sua relação com a força do ácido e da base;
- calcular o pH de ácidos fracos e o pH de bases fracas;
- conhecer o impacto dos sistemas-tampão na Natureza e o impacto do pH no meio ambiente, nos organismos e na indústria;
- realizar a experiência de titulação ácido-base;
- conhecer o produto de solubilidade e a sua relação com a solubilidade das substâncias;
- calcular o valor da solubilidade de compostos pouco solúveis;
- calcular o produto de solubilidade.

Introdução

Um dos grandes progressos da história da Química foi a compreensão de que as reacções químicas nem sempre se completam, isto é, nem sempre apresentam rendimento 100%. Os químicos observaram que, em muitos casos, mesmo após tempo suficientemente prolongado (após a mistura dos reagentes) para que a reacção acabe, ainda restam reagentes no sistema. Partindo de uma situação inicial em que há apenas reagentes, um sistema pode convergir para uma situação em que reagentes e produtos existem simultaneamente com concentrações invariáveis ao longo do tempo.

O objectivo deste capítulo é estudar essa situação em que a reacção aparentemente «parou» de acontecer, denominada equilíbrio químico. O conceito de equilíbrio químico é um dos mais importantes da Química e é fundamental que o compreendas.

Equilíbrio iónico é o caso particular dos equilíbrios químicos em que aparecem iões. Os iões estão presentes em todas as soluções aquosas. Por exempo:

- na água do mar existem iões de Ca^{2+} que formam os corais e as carapaças de vários animais marinhos;
- no soro fisiológico há iões de Na^+, numa concentração de 0,9%;
- na poluição atmosférica, partículas de óxidos de enxofre, óxidos de azoto e dióxido de carbono reagem com vapor de água e formam a chuva ácida.

Dos equilíbrios iónicos em solução aquosa, um dos mais importantes é o que ocorre na dissociação de ácidos e bases, como por exemplo:

Ácido cianídrico: $HCN \rightleftharpoons H^+ + CN^-$

Hidróxido de amónio: $NH_4OH \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$

1. Lei de Acção das Massas

Em 1867, Guldberg e Waage estabeleceram a Lei de Acção das Massas, determinando que a velocidade de uma reacção química, a temperatura constante, é proporcional ao produto das concentrações molares das substâncias reagentes.

Para uma reacção do tipo $A(g) + B(g) \rightleftharpoons C(g) + D(g)$, a velocidade da reacção directa é:

$V_1 = k_1 [A] [B]$ **(1)**

em que k_1 é uma constante de proporcionalidade.

De modo similar, a velocidade da reacção inversa é:

$V_2 = k_2 [C] [D]$ **(2)**

No equilíbrio, a velocidade da reacção directa é igual à velocidade da reacção inversa. Então,

$V_1 = V_2$, e

$k_1 [A] \cdot [B] = k_2 [C] \cdot [D]$

$$K_c = \frac{[C] \cdot [D]}{[A] \cdot [B]} \textbf{ (3)}$$

em que K_c é a constante de equilíbrio expressa em concentrações molares.

No caso de uma reacção geral do tipo:

$aA + bB + \rightleftarrows gG + hH + \ldots$

a expressão da constante de equilíbrio, em termos de concentração é:

$$K_c = \frac{[G]^g \cdot [H]^h}{[A]^a \cdot [B]^b} \textbf{ (4)}$$

A equação acima (4) é a expressão matemática da Lei do Equilíbrio Químico e quer dizer: «Quando numa reacção reversível se alcança o equilíbrio, a cada temperatura, o quociente obtido entre o produto das concentrações molares dos produtos da reacção e o produto das concentrações molares dos reagentes, estando cada concentração elevada a uma potência igual ao número de moléculas com que a substância figura na equação da reacção, é constante.» A Lei do Equilíbrio Químico aplica-se a qualquer tipo de equilíbrio.

As características importantes da equação 4 são:

- As concentrações dos produtos aparecem no numerador;
- As concentrações dos reagentes aparecem no denominador;
- A expressão da constante de equilíbrio é escrita a partir da equação estequiométrica, sem esquecer que as concentrações dos sólidos e dos líquidos puros usados como solventes não figuram na expressão;
- O valor da constante K_c depende da reacção e da temperatura e da maneira como se exprimem as concentrações no equilíbrio (em moles/ℓ).

2. Conceito histórico de ácido e base

Desde a Antiguidade que se classificam as substâncias como ácidas ou como básicas (anti-ácidos).

- O vinagre é um dos primeiros ácidos conhecidos (sabor amargo);
- As bases eram conhecidas por serem escorregadias ao tacto e pelas suas propriedades anti-ácidas (seiva de algumas plantas, solução de sabão e muitos produtos de limpeza).

2.1 Teoria de Arrhenius (fim do século XIX)

A Teoria de Arrhenius afirma que, quando uma substância se dissolve em água, divide-se em partículas cada vez menores, que se dispersam na água. Em alguns casos, a divisão origina moléculas (partículas neutras), e a solução não conduz corrente eléctrica; noutros casos, as moléculas dividem-se em partículas ainda menores e capazes de conduzir a corrente eléctrica, chamadas iões.

Assim, de acordo com a Teoria de Arrhenius, quando uma molécula, por exemplo, a sacarose, se dissolve em água, a divisão termina nas moléculas; as partículas dispersas em água são moléculas de sacarose; como estas são neutras, a solução não conduz corrente eléctrica. Quando o cloreto de sódio se dissolve em água, a divisão ocorre até se formarem partículas ainda menores, estas dispersam-se com cargas eléctricas (negativas e positivas), que são os iões de Na^+ e Cl^-; as partículas dispersas na água permitem que a solução conduza corrente eléctrica.

Biografia

Nome: Svante August Arrhenius
(1859-1927)

Foi um químico sueco. Recebeu o Prémio Nobel de Química em 1903, «em reconhecimento dos serviços extraordinários concedidos ao avanço da Química pela sua teoria electrolítica da dissociação». Investigou, em particular, as propriedades condutoras das dissoluções electrolíticas e a velocidade das reacções. Estudou ainda a imunização e dedicou-se à astronomia.

Com o estabelecido pela teoria da dissociação electrolítica de Arrhenius, os ácidos passaram a ser definidos como substâncias que em solução aquosa se dissociam em iões, libertando, como catiões, iões positivos de hidrogénio (H^+). Deste modo, o HCl, o HNO_3 e o H_2SO_4 são ácidos segundo a Teoria de Arrhenius.

Ácido é toda a substância que, contendo hidrogénio, se dissocia em solução aquosa produzindo iões H^+.

Exemplo: $HCl(aq) \rightarrow H^+(aq) + Cl^-(aq)$

Base é toda a substância que em solução aquosa se dissocia, produzindo iões hidróxido (OH^-).

Exemplo: $NaOH(aq) \rightarrow Na^+(aq) + OH^-(aq)$

Esta teoria estava incompleta, pois não explicava:

- o comportamento ácido ou alcalino em soluções não aquosas;
- o comportamento alcalino do amoníaco.

2.2 Teoria de Brönsted-Lowry (cerca de 1920)

Como o próprio nome indica, a teoria de **Brönsted-Lowry** foi desenvolvida, em 1923, pelos químicos Johannes Nicolaus Brönsted (1879-947) e Martin Lowry (1874-1936).

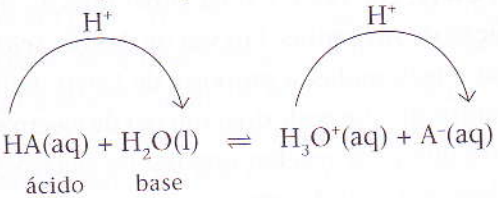
Esta teoria baseia-se na teoria de Arrhenius e permite interpretar muitas reacções em solução aquosa dando resposta a alguns factos que Arrhenius não conseguiu explicar com a sua teoria.

Segundo a teoria de Brönsted-Lowry, um ácido é toda a espécie que cede iões H^+, isto é, protões; a outra espécie que recebe esses protões é uma base.

Assim, o cloreto de hidrogénio é um ácido porque cede um protão a outra espécie, esteja ou não em solução aquosa. O amoníaco é uma base porque recebe um protão de cloreto de hidrogénio transformando-se no ião NH_4^+, existente no cloreto de amónio.

Ácido: espécie que cede iões H^+ (protões)

Base: espécie que recebe iões H^+.



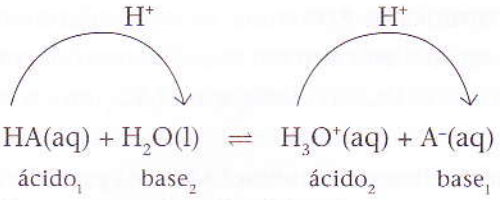
Biografia

Nome: Johannes Nicolaus Brönsted
(1879-1947)

Químico dinamarquês nascido em Varde. Descobriu as propriedades dos ácidos e bases e foi um dos criadores da teoria protónica, também chamada teoria de *Brönsted-Lowry*. Filho de um engenheiro civil, ficou órfão de mãe ao nascer. Estudou no Instituto Politécnico de Copenhaga e obteve o grau de Ph.D (Doutor) na Universidade em 1908. Tornou-se então professor de Química na Universidade de Copenhaga e no Instituto, onde, juntamente com o húngaro György Carl von Hevesy, conseguiu separar isótopos (1921).

2.2.1 Reacção ácido-base

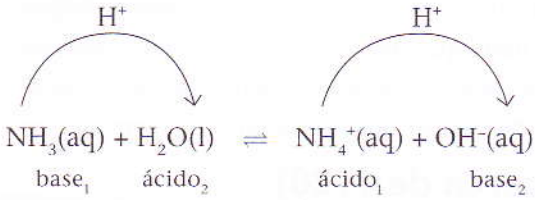
Reacção de transferência de protões entre duas espécies iónicas ou moleculares, originando um novo ácido e uma nova base.



São pares conjugados ácido-base:

- $\frac{HA}{A^-}$
- $\frac{H_3O^+}{H_2O}$

Na seguinte reacção, temos:



São pares conjugados ácido-base:

- NH_4^+ / NH_3
- H_2O / OH^-

Mas, como explicar o comportamento da água?

Substâncias que, como a água, apresentam comportamento ácido ou básico, dependendo da espécie com que reagem, são definidas como anfotéricas ou anfipróticas.

Biografia

Nome: Martin Lowry (1874-1936)

Físico-químico britânico. Notabilizou-se por ter formulado independentemente, ainda que em simultâneo com o colega físico-químico dinamarquês Johannes Nicolaus Brønsted, uma nova teoria ácido-base baseada na doação/recepção de protões. Esta teoria veio a receber o nome de Teoria ácido-base de Brönsted-Lowry.

2.2.2 Reacção de auto-ionização da água

$H_2O(l) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + OH^-(aq)$

A reacção directa é muito pouco extensa, assim a sua constante de equilíbrio, será:

Produto iónico da água: $Kw = [H_3O^+]_{eq} \times [OH^-]_{eq}$

a 25°C $K_w = 1{,}0 \times 10^{-14}$

2.3 Teoria de Lewis

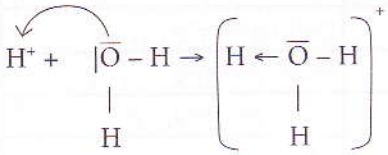
O conceito ácido-base, proposto por **Gilbert N. Lewis**, em 1923, é uma generalização que compreende a definição de Brönsted-Lowry e a definição de Arrhenius. Em vez de definir ácidos e bases em termos de protões ou de outras substâncias relacionadas, a proposta de Lewis define uma base (conhecida como **base de Lewis**) como o composto que pode doar um par de electrões, e um ácido (um **ácido de Lewis**) como um composto que pode receber este par de electrões.

Considera, por exemplo, a seguinte reacção ácido-base em solução aquosa:

$HCl(aq) + NaOH(aq) \rightleftharpoons H_2O(l) + NaCl(aq)$

A definição de Lewis não considera esta reacção como a formação de um sal e água ou a transferência de H^+ do HCl para o OH^-. Em vez disso, considera como ácido o próprio ião H^+, e como base o ião OH^-, que tem um par de electrões não compartilhados. Consequentemente, a reacção ácido-base, de acordo com a definição de Lewis, é a doação do par de electrões do ião OH^- ao ião H^+. Como resultado, forma-se uma ligação covalente entre H^+ e OH^-, que produz água.

Lewis explica a existência do ião H_3O^+, de outro modo:



Ácido: espécie química que aceita partilhar pelo menos um par de electrões.

Exemplo: BF_3.

Base: Espécie química doadora de electrões, para a ligação covalente dativa.

Exemplo: NH_3.

$BF_3 + NH_3 \rightarrow F_3B \leftarrow NH_3$

Biografia

Nome: Gilbert Newton Lewis

(1875-1946)

Foi um químico americano. Estudou na Universidade de Harvard e mais tarde em Leipzig e Göttingen, tendo dirigido o gabinete de pesos e medidas no Laboratório Governamental das Filipinas (1904--1905). De 1907 a 1912 foi Professor de Física e Química no Instituto de Tecnologia de Massachusetts. Em 1912 mudou-se para a Universidade da Califórnia, em Berkeley, onde foi Professor de Química e Reitor até à sua morte.

3. Forças de ácidos e bases

Segundo Brönsted e Lowry, a reacção que ocorre entre um ácido e a água pode esquematizar-se da seguinte forma:

$HA(aq) + H_2O(l) \rightleftarrows H_3O^+(aq) + A^-(aq)$

Aplicando a Lei de Acção das Massas:

$$K_c = \frac{[H_3O^+]_{eq} \times [A^-]_{eq}}{[H_2O]_{eq} \times [HA]_{eq}}$$

Como a $[H_2O]$ é aproximadamente constante,

$K_c \times [H_2O] = K_a$ (Constante de acidez)

$$K_a = \frac{[H_3O^+]_{eq} \times [A^-]_{eq}}{[HA]_{eq}}$$

Quanto maior o valor de K_a, maior será a **extensão da reacção**.

Assim, quanto maior for o valor de K_a, mais forte será o ácido.

Pode comparar-se a força de dois ou mais ácidos com base nas suas constantes de acidez (Tabela 1, na página 46).

Para a reacção:

$HNO_3(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + NO_3^-(aq)$

a Lei de Acção das Massas conduz a um valor muito elevado para K_a, logo a ionização do ácido é uma reacção muito extensa com grau de ionização (α) muito elevado.

Assim, a reacção deve ser traduzida pelo seguinte esquema:

$HNO_3(aq) + H_2O(aq) \rightarrow H_3O^+(aq) + NO_3^-(aq)$

NOTA: **Grau de ionização** é a razão entre o número de moles ionizados e o número de moles iniciais.

A reacção inversa é muito pouco extensa, logo considera-se o anião NO_3^- uma base muito fraca.

Ácidos	Constante de acidez (K_a)	Bases	Constante de basicidade (K_b)
$HClO_4$	grande	ClO_4^-	muito pequena
H_2SO_4	grande	HSO_4^-	muito pequena
HCl	grande	Cl^-	muito pequena
HNO_3	grande	NO_3^-	muito pequena
H_3O^+	55,5	H_2O	$1,8 \times 10^{-16}$
H_2SO_3	$1,2 \times 10^{-2}$	HSO_3^-	$8,3 \times 10^{-13}$
HSO_4^-	$1,2 \times 10^{-2}$	SO_4^{2-}	$8,3 \times 10^{-13}$
H_3PO_4	$7,5 \times 10^{-3}$	$H_2PO_4^-$	$1,3 \times 10^{-12}$
HNO_2	$4,5 \times 10^{-4}$	NO_2^-	$2,2 \times 10^{-11}$
$HCOOH$	$1,8 \times 10^{-4}$	$HCOO^-$	$5,6 \times 10^{-11}$
C_6H_5COOH	$6,3 \times 10^{-5}$	$C_6H_5COO^-$	$1,6 \times 10^{-10}$
CH_3COOH	$1,8 \times 10^{-5}$	CH_3COO^-	$5,6 \times 10^{-10}$
C_2H_5COOH	$1,3 \times 10^{-5}$	$C_2H_5COO^-$	$7,7 \times 10^{-10}$
H_2CO_3	$4,2 \times 10^{-7}$	HCO_3^-	$2,4 \times 10^{-8}$
H_2S	$1,0 \times 10^{-7}$	HS^-	$1,0 \times 10^{-7}$
$H_2PO_4^-$	$6,2 \times 10^{-8}$	HPO_4^{2-}	$1,6 \times 10^{-7}$
HSO_3^-	$6,2 \times 10^{-8}$	SO_3^{2-}	$1,6 \times 10^{-7}$
$HOCl$	$3,5 \times 10^{-8}$	ClO^-	$2,9 \times 10^{-7}$
NH_4^+	$5,6 \times 10^{-10}$	NH_3	$1,8 \times 10^{-5}$
HCN	$4,0 \times 10^{-10}$	CN^-	$2,5 \times 10^{-5}$
$C_2H_5NH_3^+$	$2,3 \times 10^{-11}$	$C_2H_5NH_2$	$4,3 \times 10^{-4}$
$CH_3NH_3^+$	$2,0 \times 10^{-11}$	CH_3NH_2	$5,0 \times 10^{-4}$
HCO_3^-	$4,8 \times 10^{-11}$	CO_3^{2-}	$2,1 \times 10^{-4}$
HPO_4^{2-}	$3,6 \times 10^{-13}$	PO_4^{3-}	$2,8 \times 10^{-2}$
H_2O	$1,8 \times 10^{-16}$	OH^-	55,5
HS^-	$1,0 \times 10^{-19}$	S^{2-}	$1,0 \times 10^{5}$
NH_3	muito pequena	NH_2^-	grande

Tabela 1: Constantes de ionização de ácidos e bases a 25 °C.

Se o valor de K_a (HA) for elevado, então o valor de K_b (A^-) é muito baixo.

No caso da reacção do ácido acético e água:

$CH_3COOH(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + CH_3COO^-(aq)$

K_a $(CH_3COOH) = 1,8 \times 10^{-5}$ (a 25 °C) → ácido fraco

Se um ácido é fraco, a sua base conjugada tem uma força relativa. Podemos afirmar que:

K_b $(CH_3COOH) > K_b$ (NO_3^-)

No caso das bases:

$B(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons HB^+(aq) + OH^-(aq)$

sendo a constante de basicidade, K_b:

$$K_b = \frac{[HB^+]_{eq} \times [OH^-]_{eq}}{[B]_{eq}}$$

3.1 Relação entre K_a e K_b

Para um ácido de fórmula geral HA, temos:

$HA(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + A^-(aq)$

$$K_a = \frac{[H_3O^+]_{eq} \times [A^-]_{eq}}{[HA]_{eq}}$$

Para a sua base conjugada A^-, temos:

$A^-(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons HA(aq) + OH^-(aq)$

Sendo a constante de basicidade, K_b:

$$K_b = \frac{[HA]_{eq} \times [OH^-]_{eq}}{[A^-]_{eq}}$$

então teremos:

$$K_a \times K_b = \frac{[H_3O^+] \times [A^-]}{[HA]} \times \frac{[HA] \times [OH^-]}{[A^-]}$$

Simplificando:

$K_a \times K_b = [H_3O^+] \times [OH^-]$

$K_w = K_a \times K_b$

a 25 °C $K_w = 1{,}0 \times 10^{-14}$

3.2 Ácidos polipróticos

Alguns ácidos, como por exemplo o ácido sulfídrico (H_2S) e o ácido sulfúrico (H_2SO_4), têm a capacidade de ceder mais do que um protão, H^+, genericamente:

$H_2A(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + HA^-(aq)\ K_{a1}$

$HA^-(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + A_2^-(aq)\ K_{a2}$

sendo $K_{a1} >>> K_{a2}$

Na maior parte dos ácidos polipróticos podemos desprezar a segunda protólise, pois esta é muito pouco extensa.

O ácido sulfúrico constitui uma excepção:

$H_2SO_4(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + HSO_4^-(aq)\ K_{a1}$ muito elevada

$HSO_4^-(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + SO_4^-(aq)\ K_{a2} = 1{,}2 \times 10^{-2}$ (a 25 °C)

Neste caso, a segunda protólise tem uma constante de equilíbrio superior a muitos ácidos monopróticos.

Assim, em cálculos de pH é sempre de considerar a protólise do anião hidrogenosulfato.

Quanto mais forte for o ácido, maior será a sua dissociação, e maior será o valor da constante de ionização K_a. Pelo valor de K_a podemos prever a força de um ácido. Estes valores sugerem uma maneira de classificar os ácidos e as suas respectivas bases conjugadas. Os valores de K_a e K_b são tabelados.

Força do ácido	K_a	Força da base conjugada	K_b
Forte	> 1	Muito fraca	$< 10^{-16}$
Fraca	1 para 10^{-16}	Fraca	10^{-16} para 1
Muito fraca	$< 10^{-16}$	Forte	> 1

Tabela 2: Relação entre os valores de K_a e K_b com a força dos ácidos e das bases, respectivamente.

Água pura a 25 °C: $[H^+] = [OH^-] = 10^{-7}$ mol/ℓ = pH = 7 e pOH = 7
Solução ácida: $[H^+] > 10^{-7}$ mol/ℓ e $[OH^-] < 10^{-7}$ mol/ℓ = pH < 7 e pOH > 7 (25°C)
Solução básica: $[OH^-] > 10^{-7}$ mol/ℓ e $[H^+] < 10^{-7}$ mol/ℓ = pOH < 7 e pH > 7 (25°C)
Quanto menor é o pH, mais ácida e menos básica é a solução.
Quanto maior é o pH, menos ácida e mais básica é a solução.

4. Indicadores ácido-base

Para identificar ácidos e bases são usadas substâncias que apresentam cores diferentes em soluções aquosas, dependendo do pH do meio, os chamados indicadores ácido-base. Robert Boyle usava, já no século XVII, o xarope de violetas com esse objectivo. A tintura de tornesol é vermelha em meio ácido e azul em meio básico.

Biografia

Nome: Robert Boyle (1627-1691)

Foi um químico e físico de origem anglo-irlandesa.

É, por vezes, chamado Pai da Química moderna.

Estas substâncias, no passado obtidas por extracção de corantes naturais, contêm, nas suas estruturas moleculares, grupos especiais de átomos que lhes conferem cor (grupos cromóferos). Estes grupos, na sua maioria associados à presença de ligações duplas, são muitas vezes deslocados devido a um reagrupamento interno que ocorre de acordo com as mudanças de pH da solução. Deste modo, a arranjos diferentes na molécula correspondem estruturas que conferem cores diferentes.

Dado que, na sua maioria, as moléculas dos indicadores apresentam estruturas complexas, representa-se, para simplificar, um indicador ácido por H_{Ind}. Na solução aquosa do indicador estará presente o equilíbrio:

$$\underset{\text{cor 1}}{H_{Ind}} + H_2O \rightleftharpoons \underset{\text{cor 2}}{Ind^-} + H_3O^+$$

Se a espécie ácida, H_{ind}, apresentar cor 1 diferente da da espécie básica, Ind^- (cor 2), o indicador exibirá diferentes cores na solução, conforme predominar uma ou outra espécie, de acordo com o deslocamento do equilíbrio, em função do pH do meio.

Para o caso de indicador básico, há que ter em conta o equilíbrio:

$$\underset{\text{cor a}}{Ind^-} + H_2O \rightleftharpoons \underset{\text{cor b}}{H_{ind}} + OH^-$$

relativamente ao qual é aplicado o raciocínio anterior.

4.1 Indicadores e seus «pontos de viragem»

Na tabela seguinte estão representados alguns dos indicadores de pH mais comuns num laboratório. Os indicadores normalmente exibem cores intermédias correspondentes a valores de pH dentro do intervalo de mudança. Por exemplo, a fenolftaleína é incolor se o pH estiver abaixo de 8,2 e muda de cor entre pH 8,2 e 10. O intervalo de mudança pode variar ligeiramente, dependendo da concentração do indicador e da temperatura a que é usado.

Indicador	Cor a pH baixo	Intervalo de pH de mudança de cor (aproximado)	Cor a pH alto
Azul de Tornesol	vermelho	1,0 – 6,9	azul-arroxeado
Azul de Timol (primeira transição)	vermelho	1,2 – 2,8	amarelo
2,4–Dinitrofenol	incolor	2,8 – 4,0	amarelo
Azul de Bromofenol	amarelo	3,0 – 4,6	violeta
Vermelho do Congo	azul	3,0 – 5,2	vermelho
Laranja de Metilo	vermelho	3,1 – 4,4	amarelo
Azul de Timol (segunda transição)	amarelo	8,0 – 9,6	azul
Fenolftaleína	incolor	8,2 – 10,0	rosa-carmim

Tabela 3: Indicadores ácido-base (adaptado de www.pt.wikpedia.com).

4.2 Soluções naturais de indicadores

Os sumos de alguns vegetais e outras plantas podem funcionar como indicadores de pH, ou seja, de quão ácida ou básica é uma substância. Por exemplo, ao cozinhar uma couve vermelha até ficar macia, se adicionado o sumo libertado a um ácido, tal como o vinagre, o mesmo tornar-se-á vermelho. Já numa base, como a amónia, o sumo tende a tornar-se azul ou verde. Outros vegetais, como a beterraba, podem realizar o mesmo processo.

Figura 1: Couve-roxa como indicador de pH.

Algumas soluções de substâncias naturais, especialmente as originárias de plantas, comportam-se como soluções de indicadores de pH:

- **Solução aquosa de chá preto:** A sua solução aquosa é avermelhada/amarelada, adquirindo cor amarelo-pálida em contacto com soluções ácidas e cor acastanhada em contacto com soluções básicas.
- **Solução aquosa de beterraba:** A sua solução aquosa adquire cor vermelha em contacto com soluções ácidas e cor roxa em contacto com soluções básicas.
- **Solução aquosa dos rabanetes:** A sua solução aquosa adquire cor vermelha em contacto com soluções ácidas e cor acastanhada em contacto com soluções básicas.
- **Solução aquosa da pêra:** A sua solução aquosa adquire cor vermelha em contacto com soluções ácidas e cor verde-seco em contacto com soluções básicas.
- **Solução aquosa do chá de couve roxa:** A sua solução aquosa adquire cor vermelha em contacto com soluções ácidas e cor verde ou azul em contacto com soluções básicas.

Figura 2: O chá preto também é usado como indicador de pH.

4.3 Cálculo do pH

Para exemplificar como se calcula o pH, resolvamos os seguintes exercícios:

1. Qual o pH de uma solução de HCl de concentração igual a 10^{-5} mol/ℓ.

   Resolução:

   $pH = -\log [10^{-5}]$

   $pH = 5$

2. Qual é o pH de uma solução 0,0075 M de HCl?

   Resolução:

   Calcula-se o pH usando a expressão: $pH = -\log[H^+]$, onde $[H^+]$ é a concentração de iões hidrogénio. A concentração de HCl é 0,0075 mol/ℓ. Na dissociação: $HCl \rightarrow H^+ + Cl^-$ vemos que a concentração de H^+ será também de 0,0075 mol/ℓ, pois o HCl está completamente dissociado. Então, aplicando a fórmula do pH: $pH = -\log 0{,}0075$ $pH = 2{,}12$.

   2.1 Qual é a concentração de iões hidróxido nesta solução?

   Resolução:

   Para calcular a concentração de iões hidróxido ($[OH^-]$), usamos a expressão do pOH:

   $pOH = 14 - pH$

   $pOH = 14 - 2{,}12 = 11{,}88$

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

   $[OH^-] = 10(-11{,}88)$

   $[OH^-] = 1{,}32 \times 10^{-11}$ mol/ℓ

3. Calcula o pH de uma solução de 50 ml de ácido acético (HAc) 0,1 M.

   Resolução:

	$HAc(aq)$	+	$H_2O(l)$	$\rightleftharpoons$	$H_3O^+(aq)$	+	$Ac^-(aq)$
Molaridade inicial	0,1				0		0
Variação	$-x$				$+x$		$+x$
Molaridade em equilíbrio	$0{,}1 - x$				$+x$		$+x$

$[HAc]_{equilíbrio} = 0{,}1 - x \approx 0{,}1$: uma vez que o ácido é fraco, o equilíbrio está pouco deslocado da esquerda para a direita, sendo o valor de x pequeno quando comparado com a molaridade inicial.

$K_a = 1{,}8 \times 10^{-5} = \frac{x^2}{0{,}1}$

$x = [H_3O^+] = 1{,}34 \times 10^{-3}$ mol/ℓ

$pH = -\log [H_3O^+]$

$pH = -\log 1{,}34 \times 10^{-3}$

$pH = 2{,}87$

4.4 Solução-tampão

Uma solução tamponada resiste a uma mudança no pH quando ácidos ou bases são adicionados ou quando ocorre uma diluição. O tampão consiste numa mistura de um ácido e da sua base conjugada. É preciso ter quantidades comparáveis de ácido e base conjugados (digamos com um factor de 10) para exercer uma acção tamponante significativa.

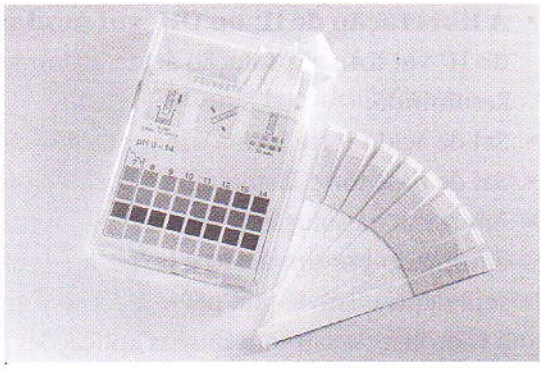


Figura 3: Indicador de pH.

A importância dos tampões em todas as áreas da ciência é imensa. Os bioquímicos estão particularmente interessados nos tampões porque o funcionamento apropriado de qualquer sistema biológico depende do pH.

O sangue é um exemplo de solução reguladora. O pH normal do sangue humano é 7,4. A experiência mostra com clareza que a adição de pequenas quantidades de ácido forte, ou base forte, ao sangue, por exemplo 0,01 mol por litro de sangue, leva a uma alteração do pH de apenas 0,1 unidades de pH. Para se ter uma comparação, se adicionarmos 0,01 mol de HCl a 1,0 l de água pura, o pH cai de 7 para 2, enquanto a adição de 0,01 mol de NaOH a 1,0 l de água eleva o pH de 7 a 12. O sangue e muitos outros líquidos corporais estão tamponados, isto é, têm o pH resistente a modificações pela adição de ácido ou de base forte.

Em geral, para se ter uma solução-tampão são necessárias duas espécies químicas, uma delas (um ácido) capaz de reagir com os iões OH^- adicionados, e outra (uma base) capaz de consumir iões H_3O^+ adicionados. A exigência extra é a de o ácido e a base não reagirem entre si. Por isso, prepara-se comummente um tampão pela mistura de quantidades aproximadamente iguais de um par ácido-base conjugados:

- um ácido fraco e a sua base conjugada (por exemplo, ácido acético e o ião acetato);
- uma base fraca e o seu ácido conjugado (por exemplo, amónia e ião amónio).

4.5 Hidrólise de sais

A hidrólise de um sal é a reacção entre o sal a água que produz o ácido e a base correspondentes. Esquematicamente, pode ser representada como se segue:

Sal + Água $\rightleftharpoons$ Ácido + Base

O processo é reversível, o que justifica o seu estudo entre os equilíbrios químicos.

Considerando que:

- um sal é sempre iónico;
- a água é predominantemente molecular;
- um ácido ou base forte é predominantemente iónico;
- um ácido ou base fraca é predominantemente molecular,

verificando o que acontece na hidrólise de um sal de base fraca e ácido forte, como o NH_4Cl:

$NH_4^+ + Cl^- + H_2O \rightleftharpoons H^+ + Cl^- + NH_4OH$

$NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons H^+ + NH_4OH$

chegamos a três conclusões importantes:

- **A substância que sofre hidrólise não é o sal todo, mas apenas o ião correspondente ao ácido ou à base fracos.** No exemplo acima, a substância que sofreu a hidrólise foi o ião NH_4^+, ião correspondente à base NH_4OH (neste caso é fraca).
- **O ião que hidrolisa liberta da água o ião de carga eléctrica de sinal igual (H^+ ou OH^-).** No exemplo acima, hidrolisou-se o ião positivo NH_4^+, que libertou da água o ião também positivo, H^+.

- **A libertação de H^+ ou OH^- vai mudar o pH da solução**. No exemplo acima, a libertação do H^+ vai tornar a solução ácida, diminuindo o seu pH.

Resumindo:

- Sal de ácido forte forma uma solução ácida;
- Sal de base forte forma uma solução básica;
- Em geral, na solução predomina sempre o carácter do mais forte. Logicamente, quando o sal é formado por um ácido e uma base igualmente fortes ou igualmente fracos, a solução final será neutra, isto é, terá pH = 7, como a água pura.

A hidrólise de sais tem muitas aplicações práticas. Um exemplo comum é o do bicarbonato de sódio, presente em medicamentos usados para combater a azia (acidez estomacal). A solução de $NaHCO_3$ é básica devido à hidrólise do anião HCO_3^-:

$$HCO_3^- + H_2O \rightleftharpoons H_2CO_3 + OH^-$$

Quando se ingere o medicamento, os iões OH^- são neutralizados pelo excesso de H^+ que existe no estômago. Em consequência, o equilíbrio acima desloca-se para a direita e o H_2CO_3 formado decompõe-se, segundo a equação:

$$H_2CO_3 \rightarrow H_2O + CO_2$$

É o CO_2 liberto que provoca o arroto, após a ingestão do medicamento.

4.6 Grau de ionização

A quantidade de iões presentes numa solução pode ser verificada pela condutividade eléctrica dessa solução, o que pode ser feito por meio de uma montagem como a da Figura 4. Se a quantidade de iões for alta, haverá muitos iões em solução, logo a luz da lâmpada será intensa; caso contrário, se a quantidade de iões for baixa, haverá poucos iões em solução e a luz da lâmpada será fraca.

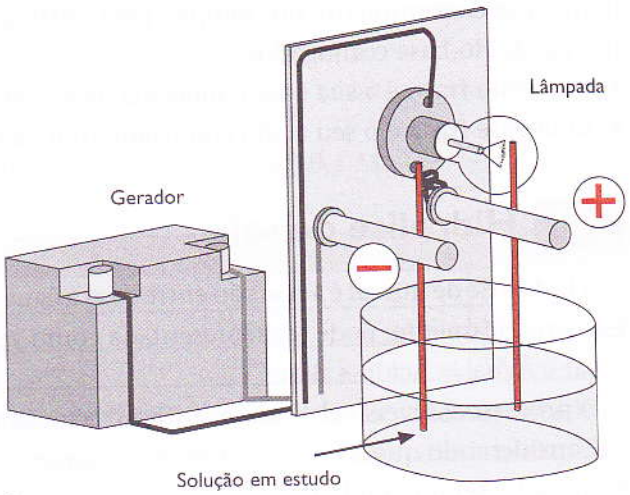


Figura 4: Montagem para a determinação da condutividade eléctrica.

Como em qualquer equilíbrio, aqui também serão definidos um **grau de ionização** (α) e uma **constante de equilíbrio** (K_c), que agora recebem nomes particulares:

α – grau de ionização;

K_c – constante de ionização, também representada por K_i (ou K_a, no caso dos ácidos, ou ainda K_b, no caso das bases).

O grau de ionização segue a definição geral:

$$x = \frac{\text{(Quantidade de moles dissociados)}}{\text{(Quantidade inicial de moles)}}$$

Soluções igualmente concentradas de ácidos fortes e fracos têm concentrações em iões H_3O^+ diferentes. Quanto maior é a concentração de iões H_3O^+, mais forte é o ácido.

Podemos definir uma grandeza – **grau de dissociação** – que nos indique percentualmente a relação entre o número de moléculas de soluto dissociadas e o número de moléculas de soluto que se dissolveram.

4.6.1 Lei de Ostwald

Quanto maior for a diluição de uma solução, menor será a sua concentração e maior será o seu grau de ionização (α).

$K_a = M \cdot \alpha$

K_a = constante de ionização.

M = concentração molar do ácido.

α = grau de ionização do ácido.

Biografia

Nome: Friedrich Wilhelm Ostwald
(1853-1932)

Químico alemão nascido na Letónia, considerado o pai da Físico-Química. Recebeu o Prémio Nobel de Química em 1909 pelo seu trabalho sobre catálise. Também desenvolveu um processo de produção de ácido nítrico por oxidação do amoníaco.

4.6.2 Efeito do ião comum

Quando adicionado a um ácido (HA), um sal com o **mesmo anião (A^-)** produz:

- diminuição do grau de ionização de HA;
- diminuição da $[H^+]$, portanto aumento do pH da solução.

O ião comum não altera a constante de ionização do ácido.

Quando adicionado a uma base (BOH), **um sal com o mesmo catião (B^+)** produz:

- diminuição do grau de ionização de BOH;
- diminuição da $[OH^-]$, portanto diminuição do pH da solução.

O ião comum não altera a constante de ionização da base.

Exemplo 1: Determina a constante de ionização de um ácido HA, sabendo que está 3% ionizado numa solução 0,4 M.

Resolução:

Dados: $K_a = ?$ $M = 0,4$ M $\alpha = 0,03$

$K_a = M \cdot \alpha^2$

$K_a = 4 \times 10^{-1} \times (3 \times 10^{-2})^2$

$K_a = 4 \times 10^{-1} \times 9 \times 10^{-4}$

$K_a = 36 \times 10^{-5}$

$K_a = 3,6 \times 10^{-6}$

Exemplo 2: O ácido acético numa solução 0,010 mol/ℓ apresenta um grau de dissociação 4,1%. Qual é a concentração de iões H_3O^+ deste ácido?

Resolução:

Dados: $\alpha = 4,1\ \%$, $M = 0,010\ mol/\ell^{-1}$, $[H_3O^+] = ?$

$$4,1\% = \frac{n}{0,010\ mol/\ell}$$

$n = 4,1 \times 10^{-4}\ mol/\ell^{-1}$ número de moles dissociados

$HAc + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + Ac^-$

Significa que, por cada mole de ácido acético dissociado, se origina 1 mol de iões H_3O^+. Logo: $[H_3O^+] = 4,1 \times 10^{-4} \cdot mol/\ell$

Exemplo 3: Calcula a constante de hidrólise do cloreto de amónio, sabendo que, em solução de 0,001 M deste sal, 10% está hidrolisado. Calcula também o pH da solução.

Resolução:

1. Cálculo da constante de hidrólise:
   Considerando que a dissociação $NH_4Cl \rightarrow NH_4^+ + Cl^-$ é completa, concluímos que 0,001 mol/ℓ de NH_4Cl produzirá 0,001 mol/ℓ de NH_4^+ e 0,001 mol/ℓ de Cl^-. Como a hidrólise é um equilíbrio como outro qualquer, podemos empregar a tabela usual, em que somente o ião NH_4^+, por ser correspondente a ácido fraco, irá hidrolisar-se em 10%, ou seja, $\alpha = 0{,}10$:

	NH_4^+	+ H_2O ⇌	NH_4OH	+ H^+
Molaridade inicial	$0{,}001 \times \alpha$		0	0
Hidrolisam-se $\alpha = 0{,}10$	$0{,}001 \times 0{,}1 = 0{,}0001$		0,0001	0,0001
Molaridade em equilíbrio	$0{,}001 - 0{,}0001 = 0{,}0009$		0,0001	0,0001

Tabela 4: Cálculo da constante de hidrólise.

Nota que a coluna de H_2O foi deixada em branco, pois a $[H_2O]$ não aparece na expressão da constante de hidrólise:

$$K_h = \frac{[NH_4OH] \times [H^+]}{[NH_4^+]}$$

$$K_h = \frac{0{,}0001 \times 0{,}0001}{0{,}0009}$$

$$K_h = 1{,}11 \times 10^{-5}$$

2. Cálculo do pH da solução:
   Da tabela acima, tiramos: $[H^+] = 0{,}0001$ mol/ℓ ; $[H^+] = 10^{-4}$ mol/ℓ
   Logo: $pH = -\log [H^+] = -\log 10^{-4}$
   $pH = 4$

5. Equilíbrio em soluções saturadas de sais pouco solúveis

5.1 Soluções saturadas e solubilidade

Quando a uma determinada temperatura se adiciona sucessivamente um sal a água, é eventualmente atingido um ponto a partir do qual não se dissolverá mais sólido. Estabelece-se, assim, um equilíbrio dinâmico entre a solução e o excesso de soluto. A solução nestas condições diz-se **saturada**.

A quantidade máxima de sal que é possível dissolver num solvente, com vista à obtenção de 1 litro de solução saturada, define a **solubilidade** do composto; é, pois, a concentração do soluto na solução saturada.

Assim, para se obter 1 litro de solução aquosa saturada de NaCl, à temperatura ambiente, ter-se-á de dissolver aproximadamente 350 g, ou seja, cerca de 6 moles.

Os valores de solubilidade das substâncias são valores tabelados e, em geral, a solubilidade de uma substância aumenta com a temperatura.

5.2 Produto de solubilidade

Os ácidos comuns (ácidos de Arrhenius) são quase todos solúveis em água. As bases comuns (bases de Arrhrenius), com a excepção das bases de metais alcalinos e do hidróxido de amónio, são quase todas insolúveis em água. No que se refere aos sais comuns, a sua solubilidade varia muito, existindo desde **sais extremamente solúveis** (como, por exemplo, o $AgNO_3$, do qual podemos dissolver 1,22 grama por litro de água a 0 °C), até sais que são **praticamente insolúveis** (como, por exemplo, o $BaSO_4$, do qual só podemos dissolver 0,009 grama por litro de água a 0 °C).

A solubilidade de uma substância num determinado solvente pode ser medida pelo chamado **grau de solubilidade**, como vimos anteriormente.

Outra forma de se medir a solubilidade de uma substância é pelo chamado **produto de solubilidade**, representado por K_{ps}, K_s, e que decorre da constante de equilíbrio, já estudada no início deste capítulo. O K_s é representado por uma fórmula matemática, como nos exemplos a seguir:

Para o sulfato de cálcio: $CaSO_4 \rightleftharpoons Ca^{2+} + SO_4^{2-}$ $\quad K_{ps} = [Ca^{2+}] \cdot [SO_4^{2-}]$

Para o hidróxido de alumínio: $Al(OH)_3 \rightleftharpoons Al^{3+} + 3[OH^-]$ $\quad K_{ps} = [Al^{3+}] \cdot [OH^-]^3$

Para o sulfeto de bismuto: $Bi_2S_3 \rightleftharpoons 2Bi^{3+} + 3S^{2-}$ $\quad K_{ps} = [Bi^{3+}]^2 \cdot [S^{2-}]^3$

O produto de solubilidade (K_{ps}) é o produto das concentrações em mol/ℓ dos iões existentes numa solução saturada, estando cada concentração elevada à potência igual ao coeficiente do ião na equação de dissociação iónica correspondente.

Exemplo 1: A solubilidade de fosfato de cálcio em água pura é $7{,}14 \times 10^{-7}$ mol/ℓ. Qual é o produto de solubilidade deste sal?

Resolução:

$Ca_3(PO_4)_2(s) \rightleftharpoons 3Ca^{2+}(aq) + 2PO_4^{3-}(aq)$

$K_s = [Ca^{2+}]_e^3 \, [PO_4^{3-}]_e^2$

Como cada mole de fosfato de cálcio que se dissolve produz 3 moles de Ca^{2+} e 2 moles de PO_4^{3-}, resulta:

$[Ca^{2+}]_e = 3S$

$[PO_4^{3-}] = 2S$

$K_s = (3S)^3 \times (2S)^2$

$K_s = 108S^5$

Logo:

$K_s = 108 \times (7{,}14 \times 10^{-7})^5$

$K_s = 2{,}0 \times 10^{-29}$

Exemplo 5: Calcula a solubilidade de cloreto de prata em água pura, sabendo que $K_s = 1{,}8 \times 10^{-10}$

Resolução:

$AgCl(s) \rightleftharpoons Ag^+(aq) + Cl^-(aq)$

$[Cl^-]_e = [Ag^+]_e = S$

$K_s = [Cl^-]_e \times [Ag^+]_e$

$K_s = 1{,}8 \times 10^{-10}$

Logo:

$S \times S = S^2$

$S = 1{,}3 \times 10^{-3}$ mol/ℓ

Exercícios de aplicação

1. Considera as substâncias seguintes:
   - água pura: pH = 7
   - vinagre: pH = 3
   - café: pH = 5
   - sabão em pó: pH = 9
   - soda cáustica: pH = 10

   Indica:

   a) as que são ácidas; b) as que são básicas.

2. Considera a reacção genérica: $3A(aq) + 2B(aq) \rightleftharpoons 2C(aq)$

   Sabendo que no equilibrio existem 0,4 mol/ℓ do reagente A, cuja concentração inicial era de 1,0 mol/ℓ, calcula o valor de K_{eq}.

3. Uma mistura de 0,500 mol N_2 ℓ^{-1} e 0,800 mol H_2 ℓ^{-1} num recipiente reage e alcança o equilíbrio. No equilíbrio, a concentração de amónio é 0,150 mol ℓ^{-1}.

   $N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$

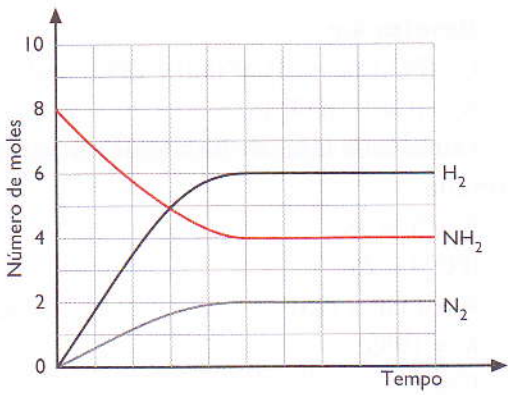
   A constante de equilíbrio deste sistema é (assinala, com X, a opção correcta):

   a) 0,278. ☐
   b) 0,03. ☐
   c) 2,78. ☐

4. São colocadas 8,0 moles de amónio num recipiente fechado de 5,0 litros de capacidade. Acima de 450 °C, estabelece-se, após algum tempo, o equilíbrio:

   $2NH_3 \rightleftharpoons 3H_2(g) + N_2(g)$

   Sabendo que a variação do número de moles dos participantes está registada no gráfico à direita, podemos afirmar que, nestas condições, a constante de equilíbrio (K_c) é igual a (assinala, com X, a opção correcta):



   a) 2,16. ☐ b) 5,4. ☐ c) 1,08. ☐

5. Num recipiente de reacção a 45 °C e 10 atm foram colocados 1,0 mol de N_2 e 3,0 mol de H_2. O equilíbrio que se estabelece pode ser representado pela equação:

   $N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$

   A composição da mistura no estado de equilíbrio é (assinala, com X, a opção correcta):

	N_2	H_2	NH_3	
a)	0,96 mol	2,88 mol	0,08 mol	☐
b)	1,0 mol	3,0 mol	0,08 mol	☐
c)	0,96 mol	2,92 mol	0,16 mol	☐

6. A uma dada temperatura, a solubilidade do sulfato de prata em água é $2,0 \times 10^{-2}$ mol/ℓ. O valor da solubilidade (K_{PS}) desse sal à mesma temperatura é (assinala, com X, a opção correcta):
   a) $K_{PS} = 3,0 \times 10^{-6}$ ☐
   b) $K_{PS} = 4,0 \times 10^{-7}$ ☐
   c) $K_{PS} = 3,2 \times 10^{-5}$ ☐

7. Uma solução saturada de base, representada por $X(OH)_2$, cuja reacção de equilíbrio é: $X(OH)_2 \rightleftharpoons X^{2+}(aq) + 2OH^-(aq)$ tem um pH = 10 a 25 °C. O produto de solubilidade (K_{PS}) da base é (assinala, com X, a opção correcta):
   a) 6×10^{-13} ☐
   b) 5×10^{-5} ☐
   c) 2×10^{-13} ☐

8. Dissolvem-se 2,00 g de ácido benzóico ($C_6H_5CO_2H$) e 2,00 g de benzoato de sódio ($NaC_6H_5CO_2$) em água suficiente para ter 1,0 litro de solução.
   $K_a = 6,3 \cdot 10^{-5}$.
   O pH da solução é (assinala, com X, a opção correcta):
   a) pH = 3,90 ☐
   b) pH = 4,30 ☐
   c) pH = 6,20 ☐

9. O pH de uma solução-tampão constituída por 0,01 M de NH_3 e 0,050 M de NH_4Cl, com $K_a = 1,8 \times 10^{-5}$, é (assinala, com X, a opção correcta):
   a) pH = 8,60 ☐
   b) pH = 7,80 ☐
   c) pH = 9,56 ☐

10. Uma solução aquosa contém 0,700 g de NaOH e tem o volume de 485 ml. O seu pOH é (assinala, com X, a opção correcta):
    a) pOH = 2,50 ☐
    b) pOH = 1,44 ☐
    c) pOH = 3,20 ☐

11. Borbulha-se HCl gasoso (0,002 mol) em 5 × 102 ml de água para se obter uma solução aquosa de HCl. As concentrações dos iões OH^- e H^+ são, respectivamente (assinala, com X, a opção correcta):
    a) 0,4 M e 2,5 M ☐
    b) $2,5 \times 10^{-12}$ M e 4×10^{-3} M ☐
    c) 3×10^{-6} M e 6×10^{-5} M ☐

Tema gerador

O pH e o meio ambiente – importância de sistemas-tampão na Natureza, no organismo e na indústria

Uma solução-tampão mantém o pH aproximadamente constante quando a ela são adicionados iões H^+ ou iões OH^-.

As soluções-tampão têm grande importância biológica.

Exemplos: $\frac{HCO_3^-}{H_2CO_3}$ e $\frac{HPO_4^{2-}}{H_2PO_4^-}$, responsáveis pela manutenção do pH do sangue.

- Sais de ácidos fracos e bases fortes (como o NaCN) em solução aquosa sofrem hidrólise do anião.

  A solução aquosa é básica:

  $A^- + H_2O \rightleftharpoons HA + OH$
- Sais de ácidos fortes e bases fracas (como o NH_4Cl) em solução aquosa sofrem hidrólise do catião.

  A solução aquosa é ácida:

  $B^+ + H_2O \rightleftharpoons BOH + H$
- Sais de ácidos fracos e bases fracas (como o CH_3COONH_4) em solução aquosa sofrem hidrólise do **anião** e do **catião**.

  A solução aquosa será ácida se o K_a for maior do que o K_b; no caso de o K_a ser menor do que o Kb, a solução aquosa será básica.
- Aniões de ácidos fortes e catiões de bases fortes não sofrem hidrólise. Portanto, os sais de ácidos fortes e bases fortes (como o NaCl) não sofrem hidrólise e a solução aquosa é neutra.

Actividades

No quadro das soluções aquosas, ácidas ou básicas, tem grande importância a existência de soluções-tampão, isto é, soluções cujo pH se mantém praticamente inalterável face à adição de pequenas quantidades de ácido ou de base.

Este tipo de soluções desempenha um papel fundamental em várias situações do nosso dia-a-dia, nos organismos vivos (plantas e animais), incluindo o Homem, nos solos, em processos industriais, etc.

Em processos industriais, as soluções-tampão são usadas para controlar o pH de banhos para preparação de depósitos electrolíticos, no fabrico de corantes e de banhos fotográficos.

As soluções-tampão são também vastamente utilizadas em análise química na criação de condições experimentais que servem para a determinação selectiva de espécies químicas. É o caso, por exemplo, da determinação de iões metálicos por complexação com EDTA (etilenodiaminotetraacetato), uma substância que é usada para formar complexos metálicos e sua determinação.

No domínio biológico, há sistemas que definem muitos valores de pH mantidos constantes pela acção-tampão dos seus constituintes (Tabela 5, na página seguinte).

Meio	pH
Suco gástrico	1,6 – 1,8
Sumo de laranja	2,6 – 4,4
Vinagre	3,0
Tomate	4,3
Urina	4,8 – 7,5
Saliva	6,35 – 6,85
Leite	6,6 – 6,9
Sangue humano	7,35 – 7,45
Lágrimas	7,4
Clara de ovo	8,0

Tabela 5: Valores de pH de alguns produtos comuns.

O pH do sangue humano mantém-se entre 7,35 e 7,45, apesar de variarem as condições do dióxido de carbono e, portanto, do ácido carbónico nele dissolvidos. O tampão do sangue consiste numa mistura de fosfatos, hidrogenocarbonatos e proteínas.

As culturas bacteriológicas desenvolvem-se a pH constante, pelo que o seu crescimento em laboratório para fins de investigação científica terá de ser conduzido em meio tamponado.

O pH dos oceanos situa-se entre 7,3 e 8,4 sendo tamponado pelos equilíbrios heterogéneos de caolinite e anortite.

Com esta pequena explanação verificaste que, de facto, o pH e os sistemas-tampão desempenham um papel fundamental na Natureza.

Agora procura obter informações para responder às questões que se seguem:

1. Os solos agrícolas possuem diferentes valores de pH, e é por isso que determinadas culturas se adaptam bem num solo e não no outro. Com ajuda do teu Professor, procura determinar o pH do solo do jardim ou horta da tua escola um dia antes e depois de chover. Compara os resultados obtidos na primeira medição e na segunda e comenta esses valores.

   Para realizar a experiência acima retira uma certa quantidade de solo a 10 cm de profundidade e coloca num copo de Becker. Em seguida introduz água destilada e agita. Filtra a mistura do solo e da água destilada para outro copo de Becker. No fim, com ajuda de um papel indicador ou medidor de pH, determina o pH do solo.
2. Dá exemplos de processos industriais que requerem a manutenção de pH no processo de produção.

Figura 5: O pH do solo de uma horta é alterado depois de chover sobre ele.

Vamos experimentar...

Experiência 1

Titulação de um ácido forte e uma base forte

Objectivo: Observar o decurso de uma reacção ácido-base entre um ácido forte e uma base forte com fundamento na experiência e na respectiva curva de titulação.

Materiais: Balão de Erlenmeyer de 250 ml; pipeta de 10 ml; bureta de 25 ml; medidor de pH.

Substâncias: Ácido clorídrico (0,1 M); hidróxido de sódio; azul de bromotimol (indicador).

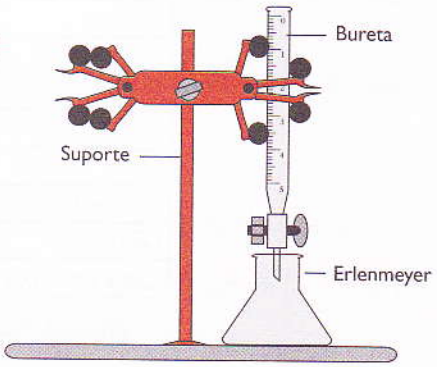


Figura 6: Montagem da experiência.

Procedimento:

- Enche uma bureta de 250 ml com a solução de HCl (c = 0,1 mol/ℓ).
- Transfere para um balão de Erlenmeyer, e por intermédio de uma pipeta, 20,0 ml da solução de NaOH anteriormente preparada (adiciona uma gota do indicador).

Tratamento dos resultados da experiência

1. Efectua três vezes a titulação de 0,1 M HCl com NaOH e calcula o valor médio e o erro relativo.
   - V_1: ___ ml • V_2: ___ ml • V_3: ___ ml • V_M: ___ ml • Erro relativo: ___%
2. Determina a concentração de NaOH.
3. Esboça a respectiva curva de titulação.

Experiência 2

Titulação de um ácido fraco com uma base forte

Objectivo: Observar o decurso de uma reacção ácido-base entre um ácido fraco e uma base forte com fundamento na experiência e na respectiva curva de titulação.

Materiais: Balão de Erlenmeyer de 250 ml; pipeta de 10 ml; bureta de 25 ml; medidor de pH.

Substâncias: Ácido acético (0,1 M); hidróxido de potássio; fenolftaleína (indicador).

Procedimento:

- Enche uma bureta de 25,0 ml com a solução de CH_3COOH (c = 0,1 mol/ℓ).
- Transfere para um balão de Erlenmeyer, e por intermédio de uma pipeta, 20,0 ml da solução de KOH anteriormente preparada (adiciona uma gota do indicador).

Tratamento dos resultados da experiência

1. Efectua três vezes a titulação de 0,1 M de CH_3COOH com KOH e calcula o valor médio e o erro relativo.
   - V_1: ___ ml • V_2: ___ ml • V_3: ___ ml • V_M: ___ ml • Erro relativo: ___%
2. Determina a concentração de KOH.
3. Esboça a respectiva curva de titulação e justifica.

Exercícios complementares

1. Na expressão da constante de equilíbrio da reacção $H_2(g) + Br_2(g) \rightleftharpoons 2HBr(g)$ estão presentes as concentrações em mol/ℓ das três substâncias envolvidas.
   1.1 Isto porque a reacção (assinala, com X, a opção correcta):
   a) envolve substâncias simples, como reagentes. ☐
   b) envolve moléculas diatómicas. ☐
   c) envolve moléculas covalentes. ☐
   d) se processa em meio homogéneo. ☐
   e) se processa sem alteração de pressão, a volume constante. ☐

2. Foi aquecido a 250 °C um recipiente de 12 litros contendo certa quantidade de PCl_5. Sabe-se que, no equilíbrio, o recipiente contém 0,21 mol de PCl_5, 0,32 mol de PCl_3 e 0,32 mol de Cl_2.
   2.1 Calcula a constante de equilíbrio para a dissociação térmica do PCl_5 em mol/litro.

3. Um mol de hidrogénio é misturado com um mol de iodo num recipiente de um litro a 500 °C, onde se estabelece o equilíbrio: $H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2HI(g)$.
   3.1 Se o valor da constante de equilíbrio (K_c) for 49, a concentração de HI no equilíbrio em mol/litro valerá (assinala, com X, a opção correcta):
   a) 1/9 ☐ d) 7/9 ☐
   b) 14/9 ☐ e) 11/9 ☐
   c) 2/9 ☐

4. A seguinte reacção: $2NOCl(g) \rightleftharpoons 2NO(g) + Cl_2(g)$ foi estudada a 462 °C e a volume constante de 1 l. Colocaram-se, inicialmente, 2 moles de NOCl no recipiente. Quando foi atingido o equilíbrio, havia 0,66 moles de NO.
   4.1 Calcula a constante de equilíbrio a esta temperatura.

5. Indica os pares ácido-base conjugados na ionização do ácido hipocloroso (HClO).

6. Numa solução de HClO 0,010 mol/ℓ, qual é a concentração de iões H_3O^+?
   $K_a = 3{,}7 \times 10^{-8}$ (a 25 °C)

7. Escreve as equações que traduzem as duas ionizações do H_2S e indica, justificando, qual é a espécie anfotérica.

8. Calcula o pH de uma solução aquosa 0,010 mol/ℓ, a 25 °C, de:
   a) HNO_3 (ácido forte).
   b) HCN ($K_a = 4{,}8 \times 10^{-10}$).
   c) CH_3COOH ($\alpha = 4{,}1\%$).
   d) NaOH (electrólito forte).

Exercícios complementares

9. O produto iónico da água a 60 °C é $1,0 \times 10^{-13}$.

9.1 O valor de pH da água, a essa temperatura, é (assinala, com X, a opção correcta):

a) 6,5 ☐ d) 6,0 ☐

b) 7 ☐ e) 7,5 ☐

c) 5,5 ☐

10. Uma solução aquosa 0,010 mol/dm_3 de ácido fórmico, HCOOH, tem, a uma determinada temperatura, pH = 3,0.

10.1 A reacção do ácido fórmico com água e os pares conjugados ácido-base são (assinala, com X, a opção correcta):

a) $HCOOH(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons HCOO^+(aq) + H_3O^-(aq)$ ☐
$HCOOH/HCOO^-$
H_3O^+/H_2O

b) $HCOOH(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons HCOO^-(aq) + H_3O^+(aq)$ ☐
$HCOOH/HCOO^-$
H_3O^+/H_2O

c) $HCOOH(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons HCOO^-(aq) + H_3O^+(aq)$ ☐
$HCOO^-/H_3O^+$
$HCOOH/H_2O$

d) $HCOO^-(aq) + H_3O^+(aq) \rightleftharpoons HCOOH(aq) + H_2O(l)$ ☐
$HCOOH/HCOO^-$
H_3O^+/H_2O

10.2 O ácido fórmico é um ácido forte? Justifica, calculando o valor da sua constante de acidez, à temperatura referida.

10.3 Adicionando uma base forte a uma solução aquosa de ácido fórmico, o seu grau de ionização vai aumentando. Quando o pH da solução for igual a 7,0 será mais abundante o ácido fórmico ou a sua base conjugada? Justifica.

11. O carácter químico de uma solução aquosa de acetato de amónio é (assinala, com X, a opção correcta):
(a 25 °C: K_b $(NH_3) = 1,8 \cdot 10^{-5}$, K_a $(CH_3COOH) = 1,8 \cdot 10^{-5}$, $K_w = 1,0 \times 10^{-14}$)

a) Ácido. ☐ b) Básico. ☐ c) Neutro. ☐

12. Titulou-se 45 ml de uma solução aquosa de ácido nítrico, tendo sido atingido o ponto de equivalência quando se gastaram 15 ml de uma solução de KOH 0,020 mol/ℓ.

12.1 A concentração do ácido é (assinala, com X, a opção correcta):

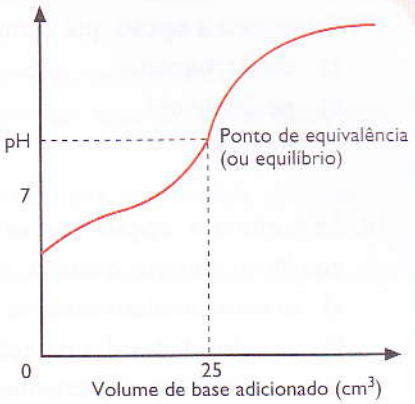
a) 9×10^{-3} mol/ℓ ☐ d) $6,7 \times 10^{-5}$ mol/ℓ ☐

b) $8,7 \times 10^{-3}$ mol/ℓ ☐ e) $6,7 \times 10^{-1}$ mol/ℓ ☐

c) $5,7 \times 10^{-3}$ mol/ℓ ☐

Exercícios complementares

13. Numa titulação ácido-base, adicionou-se uma solução alcalina 0,100 mol/ℓ a 25 ml de uma solução ácida 0,100 mol/ℓ. A variação do pH nessa titulação é representada pelo gráfico à direita.



13.1 Indica qual dos pares a), b) ou c), poderá corresponder ao gráfico (assinala, com X, a opção correcta).

a) ácido nítrico; amónia ☐
b) ácido clorídrico; hidróxido de potássio ☐
c) ácido acético; hidróxido de sódio ☐

13.2 Que indicador escolherias, de entre os apresentados na tabela seguinte, para detectar o termo da titulação?

Indicador	Intervalo de pH de mudança de cor (aproximado)
Azul de Tornesol	1,0 – 6,9
Azul de Timol (primeira transição)	1,2 – 2,8
2,4–Dinitrofenol	2,8 – 4,0
Azul de Bromofenol	3,0 – 4,6
Vermelho do Congo	3,0 – 5,2
Laranja de Metilo	3,1 – 4,4
Azul de Timol (segunda transição)	8,0 – 9,6
Fenolftaleína	8,2 – 10,0

14. O valor de K_s do oxalato de prata ($Ag_2C_2O_4$), a uma temperatura em que a solubilidade é $3,3 \times 10^{-3}$ g/100 ml, é (assinala, com X, a opção correcta):

a) $5,2 \times 10^{-12}$ ☐ c) $5,2 \times 10^{-13}$ ☐
b) $6,2 \times 10^{-12}$ ☐ d) $5,2 \times 10^{-17}$ ☐

15. O valor de K_s do fosfato de chumbo, a uma temperatura em que a solubilidade é $1,4 \times 10^{-5}$ g/100 ml, é (assinala, com X, a opção correcta):

a) $1,7 \times 10^{-30}$ ☐ c) $1,7 \times 10^{-33}$ ☐
b) $2,7 \times 10^{-32}$ ☐ d) $1,7 \times \times 10^{-32}$ ☐

16. Selecciona a opção correcta (assinala com X):

a) A base conjugada de um ácido forte é uma base forte. ☐
b) A base conjugada de um ácido fraco é uma base forte. ☐
c) Um ácido e a sua base conjugada reagem para formar sal e água. ☐
d) O ácido H_2O funciona como a sua própria base conjugada. ☐

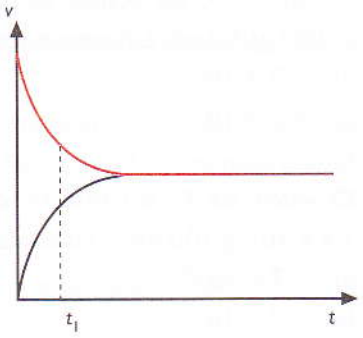
Exercícios complementares

17. Selecciona a opção que completa a frase «Ag^+ é um ácido...» (assinala com X):
    a) de Arrhenius. ☐
    b) de Brönsted. ☐
    c) de Lewis. ☐
    d) nas três teorias. ☐
    e) Ag^+ não é um ácido. ☐

18. Selecciona a opção correcta para completar a frase «Uma reacção química atinge o equilíbrio químico quando...» (assinala com X):
    a) ocorre simultaneamente nos sentidos directo e inverso. ☐
    b) as velocidades das reacções directa e inversa são iguais. ☐
    c) os reagentes são totalmente consumidos. ☐
    d) a temperatura do sistema é igual à do ambiente. ☐
    e) a razão entre as concentrações de reagentes e produtos é unitária. ☐

19. Assinala, com X, a opção falsa acerca de um equilíbrio químico numa dada temperatura.
    a) Ambas as reacções directa e inversa continuam a ocorrer a velocidades iguais. ☐
    b) Todas as reacções reversíveis caminham espontaneamente para o equilíbrio e assim permanecem, a menos que um factor modifique tal situação. ☐
    c) O equilíbrio existe num sistema fechado e a energia armazenada é a menor possível, daí o equilíbrio ser procurado espontaneamente. ☐
    d) As concentrações de todas as substâncias presentes no equilíbrio não variam mais. ☐
    e) São iguais as concentrações de cada substância presente no equilíbrio. ☐

20. O gráfico à direita representa a evolução de um sistema onde uma reacção reversível ocorre até atingir o equilíbrio:

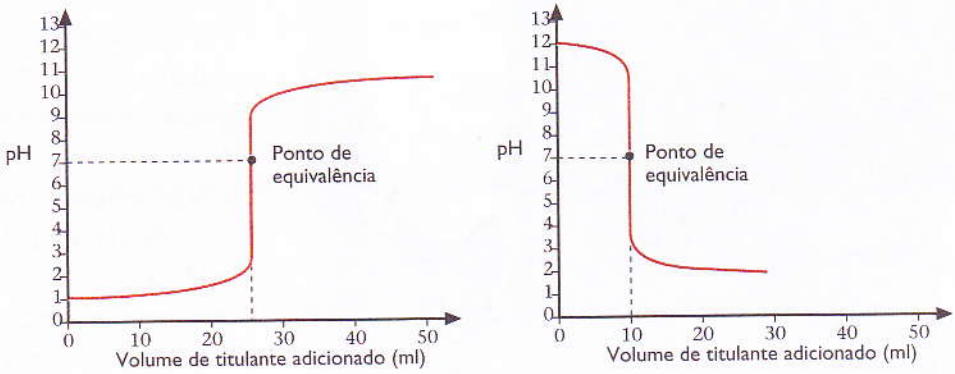


    20.1 Sobre o ponto t_1, neste gráfico, pode afirmar-se que indica (assinala, com X, as opções correctas):
    a) uma situação anterior ao equilíbrio, pois as velocidades das reacções directa e inversa são iguais. ☐
    b) um instante no qual o sistema já alcançou o equilíbrio. ☐
    c) uma situação na qual as concentrações de reagentes e produtos são necessariamente iguais. ☐
    d) uma situação anterior ao equilíbrio, pois a velocidade da reacção directa está a diminuir e a velocidade da reacção inversa está a aumentar. ☐
    e) um instante no qual o produto das concentrações dos reagentes é igual ao produto das concentrações dos produtos. ☐

Exercícios complementares

21. Completa as frases:
Da dissolução de um sal, em que apenas um dos iões se hidrolisa, pode resultar:
- **solução** __(1)__, quando o sal dissolvido é neutro, nenhum dos iões sofre hidrólise, pelo que $[H_3O^+]$ __(2)__ $[OH^-]$.
- **solução** __(3)__, quando o sal, por dissociação, origina um ião que se hidrolisa, originando iões H_3O^+, pelo que $[H_3O^+]$ __(4)__ $[OH^-]$.
- **solução** __(5)__, quando o sal, por dissociação, origina um ião que se hidrolisa, originando iões OH^-, pelo que $[H_3O^+]$ __(6)__ $[OH^-]$.

22. Observa as seguintes curvas de titulação:



22.1 De que tipo de titulação se trata?
22.2 Identifica o titulante e o titulado em cada uma das curvas.

23. Numa solução de NaOH, $[OH^-] = 2{,}9 \times 10^{-4}$ M.
23.1 Calcula o pH da solução.

24. Calcula o pH de uma solução de ácido nitroso (HNO_2) 0,050 M. ($K_a = 4{,}5 \times 10^{-4}$)

25. Identifica os pares ácido-base conjugados na reacção seguinte:
$NH_3(aq) + HF \rightleftharpoons NH_4^+(aq) + F^-(aq)$

26. A solubilidade molar do sulfato de prata é de $1{,}5 \times 10^{-2}$ mol/ℓ.
26.1 Calcula o produto de solubilidade do sal.

Unidade 4

Reacções redox. Electroquímica

No final desta unidade, deverás ser capaz de:

- definir os conceitos de oxidação, redução, semiequação, agente redutor, par conjugado redox;
- conhecer as regras de determinação do número de oxidação;
- deduzir uma reacção redox a partir de um enunciado indicando o oxidante e o redutor;
- acertar equações redox pelo método da variação do número de oxidação;
- relacionar as reacções redox com processos de transformação de energia;
- distinguir electrólise da electroquímica;
- interpretar o funcionamento da pilha de Daniel;
- efectuar cálculos da força electromotriz (f.e.m.) de uma pilha;
- conhecer o funcionamento das pilhas e baterias comerciais;
- distinguir electrólise ígnea da aquosa;
- escrever as equações das reacções de electrólise;
- conhecer as aplicações da eléctrolise no quotidiano;
- efectuar cálculos usando a Lei de Faraday.

Introdução

As reacções redox estão associadas a fenómenos de oxidação e redução.

O conceito de oxidação apareceu, pela primeira vez, associado à reacção com oxigénio, com a formação de óxidos.

O termo «redução» implicava perda de oxigénio.

Estes conceitos, característicos do século XVIII, época do estudo das combustões, mostraram-se posteriormente incompletos. Por exemplo, há oxidações com produção de óxidos que apresentam características diferentes da combustão, como é o caso da formação da ferrugem a partir do ferro em atmosfera húmida. Por outro lado, verifica-se que a reacção típica de combustão no ar (reacção vigorosa, com produção de chama e calor) pode ocorrer no seio de outra atmosfera que não o ar. O sódio, nomeadamente, arde numa atmosfera de cloro gasoso com as características da combustão.

O termo «oxidação» evoluiu e hoje é usado de uma forma mais ampla, conservando, no entanto, o termo «redução» um carácter antagónico relativamente à oxidação.

1. Reacções redox

Numa reacção química, sempre que ocorre perda de electrões por um elemento, haverá um outro elemento a receber esses electrões. Portanto, não há oxidação (perda de electrões) sem redução (ganho de electrões), daí as reacções serem designadas por óxido-redução, oxi-redução ou redox.

As reacções redox têm uma grande importância nos sistemas biológicos. A fotossíntese, a respiração, a digestão, são exemplos de reacções redox. Na tecnologia, a importância das reacções redox é grande; toda a indústria metalúrgica se baseia nos processos redox, pelos quais os metais são obtidos a partir dos seus compostos naturais.

1.1 Número de oxidação

Para descrever os vários estados de oxidação de um elemento, nos compostos em que possa ser parte constituinte, criou-se o conceito de **número de oxidação (Nox)**.

O Nox de um átomo define-se como sendo o número de electrões que esse átomo perderia ou ganharia, relativamente ao estado fundamental, se cada ligação estabelecida correspondesse a uma transferência total, para o átomo mais electronegativo do par de electrões nela envolvido. O número de oxidação positivo corresponde a electrões perdidos e o negativo corresponde a electrões ganhos.

1.2 Auto-oxidação-redução

Nas reacções redox, os átomos que ganham electrões e os átomos que perdem electrões são, normalmente, de espécies diferentes. Mas nem sempre isso acontece: quando são átomos iguais ou até espécies químicas que simultaneamente se oxidam e se reduzem diz-se que houve auto-oxidação-redução ou dismutação.

Exemplo: O cloro numa solução aquosa de hidróxido de sódio

$$Cl_2 + 2OH^- \rightarrow ClO^- + Cl^- + H_2O$$

Nox 0 −2 +1 +1 −2 −1

O átomo de cloro ganhou 1 electrão (oxidante) ao passar para o ião Cl^-, mas também perdeu um electrão (redutor) ao passar para a espécie ClO^-, ou seja, sofreu uma dismutação.

O significado de alguns termos relativos à oxi-redução pode ser resumido na tabela seguinte:

Termo	Variação do número de oxidação	Variação do número de electrões
Oxidação	Aumenta	Perde de electrões
Redução	Diminui	Ganha electrões
Agente oxidante	Diminui	Recebe electrões
Agente redutor	Aumenta	Fornece electrões
Substância oxidada	Aumenta	Perde electrões
Substância reduzida	Diminui	Ganha electrões

1.3 Pares redox conjugados

Numa dada reacção, um átomo que perde electrões dá origem a uma nova espécie química, capaz de aceitar electrões, regenerando assim a espécie inicial. Deste modo, se um átomo de zinco perde dois electrões,

$$Zn(s) \rightarrow Zn^{2+}(aq) + 2e^-$$

o ião zinco resultante é capaz de receber, por sua vez, dois electrões e originar, de novo, o átomo de zinco.

Do mesmo modo, em condições apropriadas:

- O ião NO_3^- origina a molécula de dióxido de azoto, NO_2;
- O ião permanganato MnO_4^- origina o ião manganésio, Mn^{2+}.

Pares de substâncias como:

- Zn/Zn^{2+}
- Mn^{2+}/MnO_4^-
- NO_2/NO_3^-

em que cada uma se pode formar a partir da outra, ganhando ou perdendo electrões, dizem-se **pares redox conjugados**.

Os pares conjugados de ácido-base diferiam num protão; os pares redox conjugados diferem em um ou mais electrões.

Os pares redox conjugados não são constituídos só por átomos simples: podem ser formados por moléculas e iões poliatómicos em que um dos átomos tem estados de oxidação diferentes.

2. Regra de determinação do número de oxidação

No geral, é cómodo para a determinação dos números de oxidação seguir algumas regras:

- O estado de oxidação dos elementos em qualquer forma alotrópica é zero.
- Num composto, a soma dos números de oxidação de todos os átomos é:
  - zero numa molécula neutra;
  - igual à carga do ião num composto iónico.
- Na generalidade dos compostos atribui-se valor −2 ao Nox do oxigénio.
- No peróxido de hidrogénio, o oxigénio tem Nox −1.

- Em combinação com o flúor (porque este é mais electronegativo), o oxigénio tem Nox +2.
- Os metais dos grupos I, II e III têm Nox +1, +2 e +3, respectivamente.
- O hidrogénio apresenta geralmente Nox +1; constituem excepção os hidretos em que o Nox é –1.

3. Acerto de reacções redox pelo método de ião electrão

O método de ião electrão é também chamado método das semiequações, por envolver equações de oxidação e redução onde os dois processos decorrem separadamente.

O método requer que se comece pela forma iónica da equação por acertar e pode ocorrer em meio ácido ou básico.

Em meio ácido

O dicromato de potássio, $K_2Cr_2O_7$, em meio ácido, H_2SO_4, converte o iodeto de potássio, KI, em iodo, I_2, formando-se também sulfato de crómio (III), $Cr_2(SO_4)_3$, e sulfato de potássio, K_2SO_4 segundo a equação:

$K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 + KI \rightarrow Cr_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + I_2 + H_2O$

Nox do crómio em $K_2Cr_2O_7$ é +6 e em $Cr_2(SO_4)_3$ é +3

Nox do iodo em KI é –1 e em I_2 é 0

Para fazer o acerto, seguem-se os passos:

1. Escrever a equação iónica das espécies em que o Nox variou.
   $Cr_2O_7^{2-} + I^- \rightarrow 2Cr^{3+} + I_2$
2. Escrever separadamente as semiequações de oxidação e de redução.
   Oxidação: $I^- \rightarrow I_2$
   Redução: $Cr_2O_7^{2-} \rightarrow 2Cr^{3+}$
3. Acertar as equações de oxidação e de redução separadamente.
   – Acertar o número de átomos do oxidante
   Redução: $Cr_2O_7^{2-} \rightarrow 2Cr^{3+}$
   – Acertar o oxigénio: como a reacção decorre em meio ácido, adicionamos água no membro com deficiência de oxigénio.
   Redução: $Cr_2O_7^{2-} \rightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$
   – Acertar o hidrogénio: adicionar iões H^+ ao membro com deficiência de hidrogénio.
   Redução: $Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ \rightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$
   (Nota: Se a reacção decorrer em meio básico ou alcalino, adicionamos OH^- para ajustar o oxigénio e água para ajustar o hidrogénio.)
   – Acertar o número de electrões e somar as duas semiequações.
   Oxidação: $2I^- \rightarrow I_2 + 2e^-$ (× 3)
   Redução: $Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \rightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$ (× 1)
   $Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- + 6I^- \rightarrow 3\,I_2 + 2Cr^{3+} + 7H_2O + 6e^-$
4. Escrever a equação molecular e acertar.
   $K_2Cr_2O_7 + 7H_2SO_4 + 6KI \rightarrow Cr_2(SO_4)_3 + 4K_2SO_4 + 3I_2 + 7H_2O$

Em meio básico

O dióxido de manganês, MnO_2, reduz em meio alcalino, NaOH, o nitrato de sódio, $NaNO_3$, resultando daí o permanganato de sódio, $NaMnO_4$, e o nitrito de sódio, $NaNO_2$.

$MnO_2 + NaNO_3 + NaOH \rightarrow NaMnO_4 + NaNO_2 + H_2O$

Oxidação: $MnO_2 + 4OH^- \rightarrow MnO_4^- + 2H_2O + 3e^-$ (× 2)

Redução: $NO_3^- + H_2O + 2e^- \rightarrow NO_2^- + 2OH^-$ (x 3)

$2MnO_2 + NO_3^- + 8OH^- + 3H_2O + 6e^- \rightarrow MnO_4^- + 4H_2O + 3NO_2^- + 6OH^- + 6e^-$

4. Acerto de equações pelo método da variação dos números de oxidação

O acerto é feito através das variações sofridas pelos Nox que, somadas, terão de dar zero; obtém-se a igualdade de carga nos dois membros adicionando ao membro conveniente iões $H^+(aq)$, se a reacção ocorre em meio ácido e iões $OH^-(aq)$, se a reacção ocorre em meio alcalino.

Exemplo: Oxidação do cobre pelo ião sulfato, em solução ácida.

Para fazer o acerto, seguem-se os passos:

1. Escrita dos reagentes e produtos.
   $Cu(s) + SO_4^{2-}(aq) \rightarrow Cu^{2+}(aq) + SO_2(g)$
2. Cálculo e anotação dos números de oxidação dos átomos intervenientes.
   $Cu(s) + SO_4^{2-}(aq) \rightarrow Cu^{2+}(aq) + SO_2(g)$
   0 +6 +2 +4
3. Variação do número de oxidação do cobre: +2.
   Variação do número de oxidação do enxofre: –2.
   Na equação tem, então, de figurar um átomo de cobre por cada ião sulfato:
   $Cu(s) + SO_4^{2-}(aq) \rightarrow Cu^{2+}(aq) + SO_2(g)$
4. Acerto da carga eléctrica, por adição de iões $H^+(aq)$.
   $Cu(s) + SO_4^{2-}(aq) + 4H^+(aq) \rightarrow Cu^{2+}(aq) + SO_2(g)$
5. Acerto do número de átomos de hidrogénio, por adição de moléculas de água ao membro conveniente.
   $Cu(s) + SO_4^{2-}(aq) + 4H^+(aq) \rightarrow Cu^{2+}(aq) + SO_2(g) + 2H_2O(l)$

5. Electroquímica

Uma das contribuições mais familiares da electroquímica para o nosso dia-a-dia é a «bateria» usada no *laptop*, nos veículos eléctricos, etc.

A electroquímica é o ramo da Química que estuda a relação entre a reacção química e a corrente eléctrica.

A electricidade é uma forma de energia potencial ou cinética associada a cargas eléctricas ou correntes eléctricas. As cargas eléctricas, a nível das partículas elementares, são devidas, respectivamente, aos protões e electrões. A nível atómico, dizemos que um corpo ou um átomo está carregado negativamente quando tem excesso de electrões, e que está carregado positivamente quando apresenta deficiência de electrões. Quando as cargas eléctricas se movimentam em determinado sentido temos uma corrente eléctrica.

Todos os corpos ou substâncias são capazes de conduzir cargas eléctricas, em maior ou menor grau, e sob formas diferentes.

Do ponto de vista da capacidade de conduzir corrente eléctrica, as substâncias classificam-se em:

- condutores;
- isolantes (também chamados não condutores ou dieléctricos).

Um condutor é uma substância que oferece pouca resistência à passagem da corrente eléctrica (Cu, Ag, metais em geral, soluções iónicas).

Um isolante oferece grande resistência à passagem da corrente eléctrica (vidro, porcelana, borracha, etc.)

5.1 Classificação dos condutores

Conforme o tipo de cargas que se movimentam nos condutores, estes podem ser classificados em:

- condutores de 1.ª espécie;
- condutores de 2.ª espécie;
- condutores de 3.ª espécie.

Um condutor de primeira espécie é aquele que tem electrões livres. Não possui excesso de electrões mas os electrões estão ligados muito fracamente. É o que ocorre nos metais que apresentam electrões com uma grande mobilidade dentro do retículo cristalino, que são responsáveis pela chamada ligação metálica.

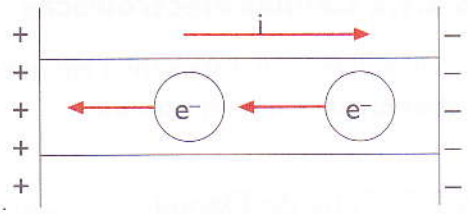


Figura 1: Condutor de 1.ª espécie.

São condutores de segunda espécie os electrólitos, isto é, substâncias que, dissolvidas ou fundidas, se apresentam dissociadas em iões positivos (catiões) e negativos (aniões). Os catiões migram em direcção ao pólo negativo (cátodo) onde, eventualmente, são neutralizados pela captura de um ou mais electrões; os aniões migram em direcção ao pólo positivo (ânodo) onde são neutralizados após deixarem aí um ou mais electrões.

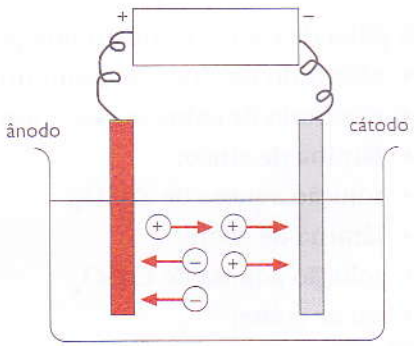


Figura 2: Condutor de 2.ª espécie.

Os condutores de terceira espécie são gases rarefeitos e ionizados. Um gás rarefeito ioniza-se quando submetido a um forte campo eléctrico, podendo conduzir cargas sob a forma de electrões (raios catódicos) e iões (raios canais).

A classificação dos corpos em condutores e isolantes é clássica.

Actualmente, esta classificação inclui também os supercondutores, os semicondutores e os electrólitos sólidos. Na electroquímica interessa-nos falar principalmente dos condutores de 2.ª espécie (electrólitos).

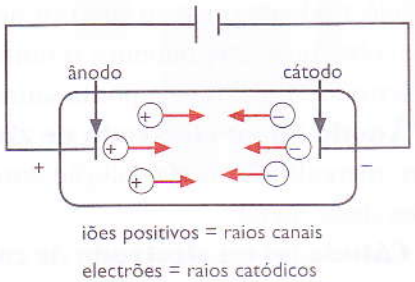


Figura 3: Condutor de 3.ª espécie.

5.2 Células químicas

Células químicas são sistemas ou dispositivos em que uma reacção química é usada para produzir corrente eléctrica, ou sistemas, ou dispositivos em que uma corrente eléctrica é usada para produzir reacção química.

5.2.1 Tipos de células químicas

5.2.1.1 Células galvânicas

São sistemas ou dispositivos em que a partir da reacção química se produz a corrente eléctrica, que também tomam o nome de fontes químicas da energia eléctrica (FQEE). Na prática, costumam chamar-se células galvânicas somente as FQEE em que ocorrem reacções praticamente irreversíveis. Estas FQEE, normalmente, não se podem recarregar: elas são predestinadas para ser utilizadas só uma única vez (de uma vez ou várias vezes).

Exemplo: Pilha de Daniel, pilha seca, pilhas alcalinas, etc.

5.2.1.2 Células electrolíticas

São sistemas ou dispositivos em que a partir da corrente eléctrica se produz reacção química.
Exemplo: Cubas electrolíticas.

5.2.2 Pilha de Daniel

5.2.2.1 Constituição

A pilha de Daniel é constituída por:

- eléctrodo de zinco ou semipilha de zinco;
- eléctrodo de cobre ou semipilha de cobre;
- lâmina de zinco;
- solução aquosa de $ZnSO_4$;
- lâmina de cobre;
- solução aquosa de $CuSO_4$;
- fio de cobre;
- ponte salina.

Ao recipiente que contém a solução de $ZnSO_4$ e a lâmina de zinco metálico daremos o nome de eléctrodo de zinco ou ânodo e, ao outro recipiente, que contém a solução de $CuSO_4$ e a lâmina de cobre metálico, daremos o nome de eléctrodo de cobre ou cátodo. O conjunto desses dois eléctrodos, ligados pela ponte salina e pelo fio exterior, constitui uma pilha.

Ânodo (–) ou eléctrodo de zinco: é formado por uma barra ou lâmina de zinco metálico, Zn, mergulhada numa solução aquosa de um sal de zinco, sulfato de zinco, $ZnSO_4$, contendo iões desse metal.

Cátodo (+) ou eléctrodo de cobre: é formado por uma barra ou lâmina de cobre metálico, Cu, mergulhada numa solução aquosa de um sal de cobre, sulfato de cobre II, $CuSO_4$, contendo iões desse metal.

As duas lâminas metálicas são ligadas por um fio condutor, formando um circuito externo, no qual um amperímetro detecta a passagem de corrente eléctrica.

Completa-se o circuito ligando-se as duas soluções por uma ponte salina que pode ser porosa (porcelana) ou um tubo de vidro contendo gelatina saturada com um sal (KNO_3).

5.2.2.2 Funcionamento

Ao ligar os dois eléctrodos, o zinco metálico deixa dois electrões na lâmina de zinco e passa a solução. Então a lâmina de zinco carrega-se de electrões e diminui de massa.

Os iões de Cu^{2+} migram para a lâmina de cobre metálico, da qual recebem dois electrões e depois depositam como cobre metálico. Por isso, empobrece em electrões e aumenta de massa.

Durante o funcionamento, os electrões percorrem o circuito externo, isto é, do eléctrodo de zinco para o eléctrodo de cobre, do ânodo para o cátodo.

A ponte salina tem a função de manter constante a concentração dos iões positivos e negativos, durante o funcionamento da pilha. Ela permite a passagem dos catiões Zn^{2+} em excesso em direcção ao cátodo e dos aniões SO_4^{2-} em direcção ao ânodo.

5.2.2.3 Equações dos eléctrodos

Ânodo: Oxidação: $Zn^0 \rightarrow Zn^{2+} + 2e^-$
Cátodo: Redução: $Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu^0$
Reacção global: $Zn^0 + Cu^{2+} \rightarrow Zn^{2+} + Cu^0$

5.2.2.4 Representação ou anotação duma pilha

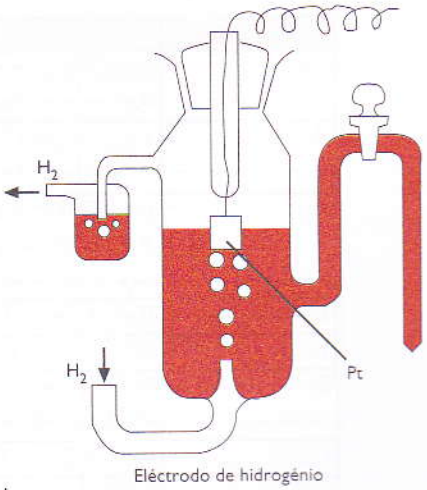
Zn^0/Zn^{2+}	Cu^{2+}/Cu^0
Ânodo	Cátodo
Emissor e^-	Receptor e^-

5.2.3 Eléctrodo do hidrogénio

A determinação do potencial dos elementos e seus iões é feita em relação ao eléctrodo do hidrogénio cujo potencial, por convenção, é zero. No eléctrodo de hidrogénio temos uma placa de platina mergulhada numa solução ácida. Um tubo traz hidrogénio que borbulha sobre a placa de platina. As moléculas de hidrogénio ficam adsorvidas na superfície da platina e tudo se passa como se tivéssemos uma placa de hidrogénio mergulhada numa solução contendo iões H^+ (solução ácida).

Nas chamadas condições-padrão ou condições normais, a concentração de H^+ deve ser de 1 mol/ℓ; o gás deve borbulhar à pressão de 1 atm e a temperatura do conjunto deve ser de 25 °C.

Representa-se este eléctrodo por:
$Pt|H_2(g)$ (atm) $|H^+(1{,}00)$.



Eléctrodo de hidrogénio

Figura 4: Esquema do eléctrodo de hidrogénio.

5.2.4 Potencial-padrão ou normal

Construindo uma pilha com eléctrodo de zinco e eléctrodo de hidrogénio, ao fecharmos o circuito, os electrões fluem para a placa de platina, onde estarão em contacto iões H^+, electrões e H_2.

A única reacção que envolve H^+ e H_2 e que é capaz de consumir os electrões é a seguinte:

$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$

No eléctrodo de zinco temos:

$Zn^0 \rightarrow Zn^{2+} + 2e^-$

A reacção total seria:

$Zn^0 + 2H^+ \rightarrow Zn^{2+} + H_2$

Medindo a diferença de potencial (ddp) entre os dois eléctrodos, em condições-padrão, obteremos 0,7618 V, isto é:

$E_{Zn|Zn^{2+}} - E_{H_2|H^+} = 0{,}7618$ V

Uma vez que

$E_{H2|H^+} = 0$, logo,

$E_{Zn|Zn^{2+}} = 0{,}7618$ V

Como a reacção que ocorreu é de oxidação no eléctrodo de zinco, podemos afirmar que o Potencial-padrão de oxidação do eléctrodo de zinco $Zn|Zn^{2+}$ é de 0,7618 V.

Façamos mais uma medição, construindo uma pilha com o eléctrodo de $Cu|Cu^{2+}$ e o eléctrodo de $H_2|H^+$:

$Cu|Cu^{2+}||H_2|H^+(Pt)$ em condições-padrão.

Sobre a placa de cobre teremos a reacção:

$Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu^0$

Os electrões devem provir do eléctrodo de hidrogénio:

$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$

O voltímetro acusa, para a diferença de potencial, o valor:

$E_{Cu|Cu^{2+}} - E_{H_2|H^+} = 0{,}337$ V

Portanto, o potencial-padrão de redução do eléctrodo de $Cu|Cu^{2+}$ é de 0,337 V.

Não é usual tabelar separadamente os potenciais de oxidação e de redução. Por convenção faz-se a tabela dos potenciais de redução.

Elemento	Processo electródico	φ°,V
Ag	$[Ag(CN)_2]^- + e^- = Ag + 2CN$	−0,29
	$Ag^+ + e^- = Ag$	0,80
Al	$AlO_2^- + 2H_2O + 3e^- = Al + 4OH^-$	−2,35
	$Al + 3e^- = Al$	−1,66
Au	$[Au(CN)_2] + e^- = Au + 2CN^-$	−0,61
	$Au^+ + 3e^- = Au$	1,50
	$Au^+ + e^- = Au$	1,69
Ba	$Ba^{2+} + 2e^- = Ba$	−2,90
Bi	$Bi^{3+} + 3e^- = Bi$	0,21
Br	$Br_2(l) + 2e^- = 2Br^-$	1,07
	$HOBr + H^+ + 2e^- = Br^- + H_2O$	1,34
Ca	$Ca^{2+} + 2e^- = Ca$	−2,87
Cd	$Cd^{2+} + 2e^- = Cd$	−0,40
Cl	$Cl_{2_{(}} + 2e^- = 2Cl^-$	1,36
		1,49

Elemento	Processo electródico	φ°/V
Co	$Co^{2+} + 2e^- = Co$	−0,28
	$Co^{3+} + e^- = Co^{2+}$	1,81
Cr	$Co^{3+} + 3e^- = Cr$	−0,74
	$CrO_4^{2-} + 4H_2O + 3e^- = Cr(OH)_3 + 5OH^-$	−0,13
	$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- = 2Cr^{3+} + 7H_2O$	1,33
Cu	$[Cu(CN)_2]^- + e^- = Cu + 2CN^-$	−0,43
	$Cu^{2+} + e^- = Cu^+$	0,15
	$Cu^{2+} + 2e^- = Cu$	0,34
	$Cu^+ + e^- = Cu$	0,52
F	$F_2 + 2e^- = Fe$	2,87
Fe	$Fe^{2+} + 2e^- = Fe$	−0,44
	$Fe^{3+} + 3e^- = Fe$	−0,04
	$[Fe(CN)_6]^{3-} + e^- = [Fe(CN)_6]^{4-}$	0,36
	$Fe^{3+} + e^- = Fe^{2+}$	0,77
H	$H_2 + 2e^- = 2H^-$	−2,25
	$2H^+ + 2e^- = H_2$	0,000
Hg	$Hg_2^{2+} + 2e^- = 2Hg$	0,79
	$Hg^{2+} + 2e^- = Hg$	0,85
	$2Hg^{2+} + 2e^- = Hg_2^{2+}$	0,92
I	$I_2(c) + 2e^- = 2I^-$	0,54
	$2IO_3^- + 12H^+ + 10e^- = I^2(c) + 6H_2O$	1,19
K	$K^+ + e^- = K$	−2,92
Li	$Li^+ + e^- = Li$	−3,04
Mg	$Mg^{2+} + 2e^- = Mg$	−2,36
Mn	$MnO_4^- + MnO_4^{3-}$	0,56
	$MnO_4^- + 2H_2O + 3e^- = MnO_2 + 4OH^-$	0,60
	$MnO_2 + 4H^+ + 2e^- = Mn^{2+} + 2H_2O$	1,23
	$MnO_2^- + 8H^+ + 5e^- = Mn^{2+} + 4H_2O$	1,51
Na	$Na^+ + e^- = Na$	−2,71
Ni	$Ni^{2+} + 2e^- = Ni$	−0,25
O	$O_2 + 2H_2O + 4e^- = 4OH^-$	0,40
	$O_2 + 2H^+ + 2e^- = H_2O_2$	0,68
	$O_2 + 4H^+ + 4e^- = 2H_2O$	1,23
	$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- = 2H_2O$	1,78
P	$H^3PO^4 + 2H^+ + 2e^- = H_2PO_3 + H_2O$	−0,28
Pb	$Pb^{2+} + 2e^- = Pb$	−0,13
	$Pb^{4+} + 2e^- = Pb^{2+}$	1,69
Pt	$Pt^{2+} + 2e^- = Pt$	1,14
S	$S + 2H^+ + 2e^- = H_2S$	0,17
	$S_2O_8^{2-} + 2e^- = 2SO_4^{2-}$	2,01
Se	$Se + 2H^- + 2e^- = H_2Se$	−0,40
Sn	$Sn^{2+} + 2e^- = Sn$	−0,14
	$Sn^{4+} + 2e^- = Sn^{2+}$	0,15
Te	$Te + 2H^+ + 2e^- = H_2Te$	−0,72
Zn	$ZnO_2^{2-} + 2H_2O + 2e^- = Zn + 4OH^-$	−1,22
	$Zn^{2+} + 2e^- = Zn$	−0,76

Tabela 1: Potenciais de redução padrão φ° nas soluções aquosas a 25 °C.

5.2.5 Pilha seca

Em princípio, qualquer reacção de oxidação-redução pode produzir energia eléctrica. Porém, o número de reacções que na prática se aplicam nas fontes químicas não é grande, uma vez que não é qualquer reacção de oxidação-redução que permite criar uma pilha galvânica e que possui as propriedades tecnicamente valiosas (uma f.e.m. elevada e praticamente constante, a possibilidade de obter correntes elevadas, uma conservação prolongada, etc.). Além disso, muitas reacções de oxidação-redução exigem um gasto de substâncias dispendiosas.

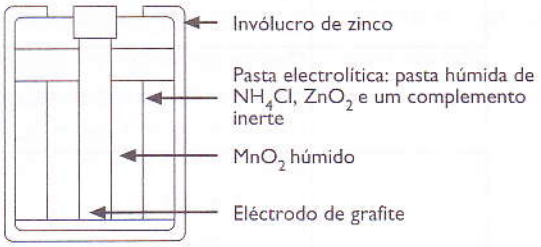


Figura 5: Esquema simplificado de uma pilha seca.

A pilha seca é formada por um eléctrodo central de grafite rodeado por MnO_2, e por uma pasta humedecida de cloreto de amónio e cloreto de zinco, sendo o zinco o eléctrodo negativo.

No eléctrodo negativo a semi-reacção é de oxidação:

$Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^-$

e no positivo é de redução:

$2MnO_2(s) + 2NH_4^+ + 2e^- \rightarrow Mn_2O_3(s) + 2NH_3 + 2H_2O$

A reacção total é:

$Zn + 2MnO_2(s) + 2NH_4^+ \rightarrow Mn_2O_3(s) + 2NH_3 + 2H_2O + Zn^{2+}$

Ocorrem outras reacções secundárias que não contribuem para o potencial.

O termo pilha seca é impróprio, uma vez que o funcionamento da pilha exige um elevado grau de humidade interna.

As pilhas secas são usadas em rádios de transístor, em alguns tipos de calculadoras, em lanternas, etc. As melhores marcas são blindadas para evitar vazamentos prejudiciais aos aparelhos e instrumentos em que são usadas.

Estas são pilhas primárias: uma vez gastas, restam duas alternativas – abastecê-las com mais produtos químicos (o que não se faz) ou deitá-las fora e comprar novas (o que se faz).

5.2.6 Acumulador de chumbo

As FQEE em que decorrem as reacções praticamente reversíveis têm o nome de acumuladores. Estes podem ser recarregados e utilizados várias vezes, como, por exemplo, o acumulador de chumbo usado nos automóveis com o nome de bateria. A célula de chumbo-ácido de uma bateria de automóvel contém muitas grades que servem como eléctrodos, os quais têm uma alta densidade de potência para permitir o arranque dos motores.

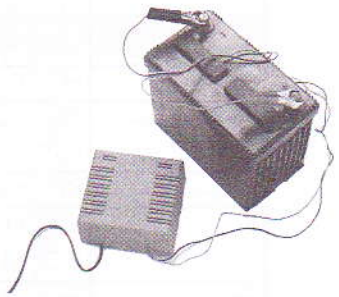


Figura 6: Acumulador de chumbo ou bateria.

Na bateria, o eléctrodo negativo (pólo negativo) é o chumbo e o eléctrodo positivo (pólo positivo) é o PbO_2 impregnado de chumbo. A solução em que os eléctrodos estão mergulhados é de ácido sulfúrico a 20%, com densidade de aproximadamente 1,15 g/cm^3.

No eléctrodo negativo o chumbo dissolve-se de acordo com a semi-reacção:

$Pb^0 + SO_4^{2-} \rightarrow PbSO_4 + 2e^-$

No eléctrodo positivo os electrões reduzem o Pb^{4+} a Pb^{2+}:

$Pb^{4+} + 2e^- \rightarrow Pb^{2+}$

O Pb^{4+} é proveniente do equilíbrio:

$PbO_2 + 2H_2O \rightarrow Pb^{4+} + 4OH^-$

Os iões Pb^{2+} reagem com SO_4^{2-} formando o $PbSO_4$ insolúvel que precipita, e os iões OH^- formados equilibram-se com os H^+ em excesso, devido à retirada do SO_4^{2-}, formando H_2O.

A reacção total no acumulador de chumbo na descarga é:

$Pb + PbO_2 + H_2SO_4 \rightarrow 2PbSO_4 + 2H_2O$

Sendo sólidos, o Pb, o PbO_2 e o $PbSO_4$, a ddp do acumulador de chumbo depende apenas da concentração do H_2SO_4, ou seja, da densidade.

Na descarga consome-se H_2SO_4 e a densidade deve baixar. O papel fundamental do H_2SO_4 é fechar o circuito e formar um composto insolúvel, o $PbSO_4$, que evita a dissolução da placa. Por isso não se devem usar ácidos que formam sais solúveis de chumbo.

Pela carga, o H_2SO_4 é regenerado, pois ocorre a reacção inversa:

$2PbSO_4 + 2H_2O \rightarrow Pb + PbO_2 + H_2SO_4$

Os acumuladores devem estar sempre completamente cheios, de forma que a solução ácida cubra os bordos superiores das placas. As partes das placas que se encontram acima do ácido ficam sujeitas a estragar-se quando secas, além de não participarem na reacção química que armazena energia eléctrica.

Os acumuladores de chumbo, mais conhecidos por baterias, por serem constituídos por uma associação de pilhas, são geralmente de 6 V ou 12 V. Como o potencial para a reacção de carga é de aproximadamente 2 V, numa bateria de 6 V devem ter-se 3 elementos (pilhas) ligados em série, e numa bateria de 12 V têm-se 6 elementos (pilhas) ligados em série.

6. Electrólise: células electrolíticas

A electrólise é a decomposição de uma substância pela passagem de corrente eléctrica, assim como o estudo dos efeitos provocados pela passagem da corrente eléctrica através de uma solução electrolítica ou de um electrólito fundido.

Na electrólise, as reacções redox não são espontâneas (f.e.m. < 0).

Numa electrólise, usa-se uma bateria ou pilha geradora de corrente contínua, dois eléctrodos e uma cuba electrolítica. Ao ligar-se o circuito, as partículas negativas em solução (aniões) são atraídas para o eléctrodo positivo – ânodo, onde entregam os seus electrões, descarregando-se. As partículas positivas em solução (catiões) são atraídas para o eléctrodo negativo – cátodo, onde recebem electrões, descarregando-se. Os electrões fluem do eléctrodo positivo para o eléctrodo negativo. No entanto, os eléctrodos são geralmente inertes, feitos de grafite ou de platina.

Na electrólise, como também nas pilhas, ocorrem separadamente duas reacções.

Célula química	Electrolítica	Galvânica
Reacções redox	Ânodo – oxidação	Ânodo – oxidação
	Cátodo – redução	Cátodo – redução
Polaridade	Ânodo – pólo positivo	Ânodo – pólo negativo
	Cátodo – pólo negativo	Cátodo – pólo positivo
Função	Produção de reacções	Produção de corrente
f.e.m.	f.e.m. > 0	f.e.m. < 0
Espontaneidade	Não espontânea	Espontânea

Tabela 2: Comparação entre células galvânicas e electrolíticas.

6.1 Electrólise da água

A água é um electrólito fraco e, por esta razão, é difícil a electrólise da água pura. Entretanto, se dissolvermos ácido, base ou sal na água, esta torna-se condutora e pode ocorrer a electrólise.

Consideremos a electrólise da água em meio básico.

Se considerarmos a água dissociada:

$2H_2O \rightleftharpoons 2H^+ + 2OH^-$

poderíamos ter as seguintes semi-reacções junto aos eléctrodos:

$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$ no eléctrodo negativo (cátodo);

$2OH^- \rightarrow H_2O + \frac{1}{2}O_2 + 2e^-$ no eléctrodo positivo (ânodo).

Somando as duas semi-reacções ficamos com:

$H_2O \rightarrow H_2 + \frac{1}{2}O_2$.

Esta é a forma simplificada que é satisfatória para efeito de aplicação das Leis de Faraday à electrólise.

6.2 Electrólise de soluções aquosas

Os produtos da electrólise de soluções aquosas dependem do soluto, da sua concentração e da ddp aplicada aos eléctrodos.

6.2.1 Electrólise de ácidos

A electrólise do ácido acético (existente no vinagre) liberta O_2 e H_2. No caso do ácido sulfúrico diluído teríamos os mesmos produtos:

Semi-reacção catódica: $2H^+ + 2e^- \rightarrow 2H \rightarrow H_2$

Semi-reacção anódica: $SO_4^{2-} \rightarrow SO_4 + 2e^-$

Como o SO_4 não pode existir livremente (sem carga), reage com a água dando oxigénio no ânodo, regenerando o ácido sulfúrico, de modo que a semi-reacção anódica é:

$SO_4 + H_2O \rightarrow H_2SO_4 + \frac{1}{2}O_2$.

A electrólise de soluções diluídas de ácidos oxigenados é, portanto, igual à da água: H_2 no cátodo e O_2 no ânodo.

Na electrólise de um ácido há sempre desprendimento de hidrogénio no cátodo; no entanto, esse desprendimento não é exclusivo dos ácidos, ocorrendo também na electrólise de outros compostos.

6.2.2 Electrólise de bases

Para NaOH, por exemplo, poderíamos imaginar a possibilidade da semi-reacção catódica.

$Na^+ + e^- \rightarrow Na^0$: se ela ocorresse em água, o Na reagiria com a mesma, de acordo com a semi-reacção catódica:

$Na^0 + H_2O \rightarrow + \frac{1}{2}H_2 + NaOH$

Teremos, assim, libertação de H_2 no cátodo, isto é, a mesma situação da semi-reacção catódica total obtida pela soma das duas semi-reacções catódicas descritas:

$2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^-$

Esta última é a que ocorre. Esta reacção está multiplicada por dois para balanceamento com a semi-reacção anódica que envolve a perda de dois electrões:

$2OH^- \rightarrow H_2O + \frac{1}{2}O_2 + 2e^-$

A soma das duas semi-reacções é a reacção total de electrólise:

Semi-reacção catódica: $2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^-$

Semi-reacção anódica: $2OH^- \rightarrow H_2O + \frac{1}{2}O_2 + 2e^-$

Reacção total: $H_2O \rightarrow H_2 + \frac{1}{2}O_2$

6.2.3 Electrólise de sais

6.2.3.1 Electrólise de NaCl (em solução aquosa)

Neste caso podemos imaginar as seguintes semi-reacções nos eléctrodos:

Cátodo $Na^+ + e^- \rightarrow Na^0$

Ânodo $Cl^- \rightarrow \frac{1}{2}Cl_2 + e^-$

Na realidade apenas ocorre a segunda destas semi-reacções.

A primeira não ocorre porque, por motivos energéticos, tem preferência a semi-reacção:

$2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^-$

As semi-reacções que ocorrem são, portanto:

Catódica: $2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^-$

Anódica: $Cl^- \rightarrow \frac{1}{2}Cl_2 + e^-$

Total: $2Cl^- + 2H_2O + \rightarrow Cl_2 + H_2 + 2OH^-$

Permanecem na solução os iões Na^+ e OH^-, o que equivale a uma solução de NaOH.

Os produtos da electrólise do NaCl aquoso são, portanto, H_2, NaOH e Cl_2.

A electrólise da solução aquosa do cloreto de sódio é de grande importância prática, pois por meio de reacções subsequentes pode obter-se ácido clorídrico, hipocloritos, cloratos, etc.

6.2.3.2 Electrólise de $CuSO_4$

A electrólise de $CuSO_4$ em meio ácido tem grande importância industrial, devido ao seu emprego na purificação do cobre. O cátodo é um fio de cobre puro e o ânodo uma barra de cobre impuro proveniente da metalurgia do cobre. Com o decorrer da electrólise, o ânodo desgasta-se e o cátodo aumenta, já que o cobre da barra (ânodo) passa para o fio (cátodo). As impurezas depositam-se no fundo do ânodo, constituindo a lama anódica. As semi-reacções que ocorrem são:

Catódica: $Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$

Anódica: $SO_4^{2-} \rightarrow SO_4 + 2e^-$

Total: $Cu^{2+} + SO_4^{2-} \rightarrow Cu + SO_4$

Como o SO_4 sem carga não pode existir livremente, teremos no ânodo a semi-reacção:

$SO_4 + 2H_2O \rightarrow H_2SO_4 + \frac{1}{2}O_2$

Na prática, no cátodo ocorre a deposição de cobre e no ânodo a libertação do oxigénio.

A operação de purificação do cobre pelo processo electrolítico permite obter cobre de elevada pureza (99,99%). A lama anódica de uma tonelada de cobre metalúrgico contém ainda 10 a 100 g de ouro e 1 g de platina.

6.2.3.3 Electrólise simultânea de sais de metais

Em misturas de electrólitos, por exemplo, soluções de diversos sais metálicos, é possível depositar simultaneamente dois metais, ajustando as concentrações dos iões e a voltagem aplicada desde que os metais não estejam muito afastados na tabela de potenciais de oxidação. De certo modo, seria uma maneira de possibilitar o revestimento electrolítico por ligas metálicas.

6.3 Electrólises ígneas ou de substâncias iónicas fundidas

Estas electrólises são realizadas na ausência de água. Aquece-se o electrólito até à fusão. As substâncias iónicas conduzem a corrente eléctrica no estado líquido, isto é, sofrem dissociação iónica ao serem fundidas.

Exemplo: Electrólise ígnea de cloreto de sódio.

O sal, NaCl, aquecido a 800 °C funde-se. Então, teremos no recipiente catiões Na^+ e aniões Cl^- livres.

Dissociação iónica: $2NaCl \rightarrow 2Na^+ + 2Cl^-$

Ligando o circuito, os iões Na^+ são atraídos para o cátodo e os iões Cl^- para o ânodo, onde descarregam.

As semiequações são:

Cátodo (–): $2Na^+ + 2e^- \rightarrow 2Na$

Ânodo (+): $2Cl^- \rightarrow Cl_2 + 2e^-$

Global: $2NaCl \rightarrow 2Na(s) + Cl_2(g)$

Assim, à medida que se processa a electrólise forma-se sódio metálico no cátodo e liberta-se cloro no ânodo.

6.4 Electrólises aquosas

Nas electrólises em solução aquosa deve considerar-se a presença dos iões H^+ e OH^- devido à ionização da água, os quais, apesar de estarem presentes em pequena quantidade, influem sensivelmente sobre os produtos a ser obtidos na electrólise.

Ionização da água: $H_2O \rightleftarrows H^+ + OH^-$

Qualquer que seja a electrólise aquosa, teremos sempre a presença dos iões H^+ e OH^- junto aos iões da substância em questão. Com base na série dos potenciais verifica-se que o elemento de maior potencial de oxidação (menor potencial de redução) é o mais electropositivo, isto é, tem maior tendência para perder electrões. Logo, será mais difícil para este receber electrões e se descarregar. Assim, entre dois catiões, irá ter prioridade de descarga o de **menor potencial de oxidação ou o de maior potencial de redução**.

Ordem de descarga dos principais catiões

Au^+, Au^{3+}, Pt^{2+}, ... Zn^{2+}, Mn^{2+}, **H^+**, Al^{3+}, Be^{2+}, Mg^{2+}, Na^+, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}, K^+, Rb^+, Li^+, Cs^+

Observa que esta série corresponde à série de reactividade dos metais, apenas com mudança da posição do hidrogénio. Segundo a série, o catião H^+ tem prioridade de descarga em relação aos catiões de metais alcalinos, alcalino-terrosos e Al^{3+}.

Ordem de descarga dos principais aniões

S^{2-}, I^-, Br^-, Cl^-, **OH^-**, F^-, aniões oxigenados

Portanto, o anião OH^- tem prioridade de descarga em relação aos aniões F^- e aos aniões oxigenados.

Observações:

- Dizer que um ião descarrega depois de H^+ ou OH^- significa dizer que aquele ião não sofre electrólise em solução aquosa. Isso porque, se houver água, haverá iões H^+ e OH^-.
- Os iões H^+ descarregam antes apenas em relação aos catiões alcalinos, alcalino-terrosos e Al^{3+}. Isso deve-se a um fenómeno de sobrevoltagem. Tal fenómeno baseia-se, em linhas gerais, num aumento do potencial de descarga dos iões H^+, devido à formação de moléculas do gás H_2.
- Estas moléculas estariam a dificultar a descarga dos catiões H^+, fazendo com que a voltagem necessária para tanto sofra um acréscimo.
- O ião fluoreto não descarrega em solução aquosa, devido ao seu baixo potencial de oxidação, o que dificulta bastante a sua oxidação.

Quem descarrega antes: Cl^- ou Br^-?

A descarga de um anião está directamente relacionada com o seu potencial de oxidação (E^0). Quanto maior for o potencial de oxidação, mais fácil será a reacção no sentido em que está escrita.

$2Cl^- \rightleftarrows Cl_2 + 2e^-$ $\quad E^0 = -1{,}36$ V

$2Br^- \rightleftarrows Br_2 + 2e^-$ $\quad E^0 = -1{,}09$ V (maior)

O ião Br^- apresenta maior potencial de oxidação. Por isso, a sua reacção de oxidação é mais fácil do que a do Cl^-.

Generalizando: Ocorrendo uma disputa entre dois aniões, descarregará em primeiro lugar aquele que possuir o maior potencial de oxidação.

E, em relação aos catiões, quem descarrega antes: Na^+ ou Ag^+?

Os catiões sofrem um processo de redução. Logo, quanto menor for o potencial de oxidação, mais fácil será a redução do catião.

$Na^0 \rightleftarrows Na^+ + e^-$ $\quad E^0 = +2{,}71$ V (maior)

$Ag^0 \rightleftarrows Ag^+ + e^-$ $\quad E^0 = -0{,}80$ V

Comparando as duas semi-reacções temos: para a prata, o processo para a direita (oxidação) é mais difícil, o que equivale a dizer que será mais fácil o processo para a esquerda (redução).

Generalizando: Ocorrendo uma disputa entre dois catiões, descarregará em primeiro lugar aquele que possuir o menor potencial de oxidação.

Descarga do catião H^+ e do anião OH^-

Descarga do catião H^+

$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$

Descarga do anião OH^-

$2OH^- \rightarrow H_2O + \frac{1}{2}O_2 + 2e^-$

6.4.1 Exemplos de electrólise aquosa

Exemplo 1: Electrólise aquosa de cloreto de sódio

Formação de iões

Ionização da água: $H_2O \leftrightarrow H^+ + OH^-$

Dissociação do sal: $2NaCl \rightarrow 2Na^+ + Cl^-$

Então temos:

Catiões	Na^+	H^+
Aniões	Cl^-	OH^-

Qual é o catião que descarrega antes?

Vendo a lista da prioridade de descarga, observa-se que o catião H^+ descarrega antes.

Qual é o anião que descarrega antes?

O anião Cl^- é não-oxigenado. Logo, descarrega antes do OH^-.

Descarga no cátodo:

Os catiões H^+ têm prioridade de descarga em relação aos catiões Na^+:

$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2\uparrow$

Descarga no ânodo:

Os aniões Cl^- têm prioridade de descarga em relação aos aniões OH^-:

$2Cl^- \rightarrow Cl_2 + 2e^-$

Haverá, portanto, desprendimento de gás hidrogénio no cátodo e gás cloro no ânodo. Permanece hidróxido de sódio em solução, segundo a equação:

$$2NaCl + 2H_2O \rightarrow H_2\uparrow + Cl_2\uparrow + \underbrace{2Na^+ + 2OH^-}_{\text{Hidróxido de sódio}}$$

Exemplo 2: Electrólise aquosa de sulfato de sódio (Na_2SO_4)

Formação de iões

$H_2O \leftrightarrow H^+ + OH^-$

$Na_2SO_4 \rightarrow 2Na^+ + SO_4^{2-}$

Cátodo: $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2\uparrow$

Ânodo: $2OH^- \rightarrow H_2O + \frac{1}{2}O_2 + 2e^-$

$2H_2O \rightarrow H_2O + H_2\uparrow + \frac{1}{2}O_2$

$2H_2O \rightarrow H_2\uparrow + \frac{1}{2}O_2\uparrow$

Observação: na realidade, o que acontece é a decomposição da água.

6.5 Electrólise quantitativa (Leis de Faraday)

O processo da electrólise foi estudado de forma quantitativa, pela primeira vez, nos anos trinta do século XIX, pelo notável físico e químico inglês Michael Faraday (1791-1867). A maior parte dos seus trabalhos foi dedicada à electricidade: estabeleceu as leis da electrólise e descobriu o fenómeno da indução electromagnética. Foi o primeiro a obter alguns gases (cloro, amoníaco, etc.) e descobriu o benzeno e o isobutileno.

As Leis de Michael Faraday procuram relacionar a massa formada nos eléctrodos com a carga que atravessa a solução e com os equivalentes-grama das substâncias nos eléctrodos.

1.ª Lei de Faraday: A massa da substância reduzida ou oxidada (transferida, dissolvida, depositada, libertada) num eléctrodo é directamente proporcional à carga que atravessa a solução.

Esta lei tem como base o conteúdo do fenómeno da electrólise. Na superfície de contacto do metal com a solução decorre um processo electroquímicoe há interacção dos iões ou moléculas do electrólito com os electrões do metal, de modo que a formação electrolítica da substância é o resultado deste processo. A quantidade de substância formada num eléctrodo será sempre proporcional ao número de electrões que passam pelo circuito, isto é, à quantidade de electricidade.

Podemos expressar matematicamente esta lei escrevendo:

$m = K_1 Q$

em que: m = massa formada no eléctrodo; K_1 = constante de proporcionalidade; Q = carga (Coulomb).

No entanto, sabe-se que:

$Q = it$,

em que: i = intensidade da corrente (Ampère); t = tempo (segundos).

Então, escreve-se:

$m = K_1 it$

Por outro lado, existe uma relação entre as cargas e a massa formada que diz que 96 500 Coulomb formarão sempre 1 equivalente-grama em qualquer eléctrodo.

À quantidade de 96 500 Coulomb dá-se o nome de Faraday (F).

1 F = 96 500 Coulomb

A carga de 1 Faraday é transportada por 1 mol de electrões ($6{,}02 \times 10^{23}\ e^-$).

2.ª Lei de Faraday: Massas de diferentes substâncias reduzidas ou oxidadas (transferidas, dissolvidas, depositadas, libertadas) por uma mesma quantidade de electricidade são proporcionais às massas dos seus equivalentes-grama.

Suponhamos, por exemplo, que uma corrente eléctrica passa sucessivamente através das soluções de ácido clorídrico, nitrato de prata, cloreto de cobre (II) e cloreto de estanho (IV) durante um determinado período de tempo. Determinam-se as quantidades dos produtos da electrólise que se formam. Verifica-se que, durante o tempo em que se liberta 1 g de hidrogénio da solução do ácido clorídrico, das soluções restantes libertam-se as seguintes massas de metais:

	Electrólito		
	$AgNO_3$	$CuCl_2$	$SnCl_4$
Massa de metal depositado em g	107,9	1,8	29,7
Massa atómica de metal	107,87	63,55	118,69

Comparando as massas depositadas dos metais com as massas atómicas dos mesmos metais, chegamos à conclusão que se liberta 1 mole dos átomos de prata, $\frac{1}{2}$ mole dos átomos de cobre e $\frac{1}{4}$ mole dos átomos de estanho, isto é o mesmo que dizer que as quantidades de substâncias que se formam no cátodo são iguais aos seus equivalentes. A medição da quantidade de substâncias libertadas no ânodo também conduz ao mesmo resultado.

Podemos, então, escrever:

$m = K_2 E$

em que: m = massa formada no eléctrodo; K_2 = constante de proporcionalidade; E = equivalente-grama da substância produzida no eléctrodo.

Resumindo as duas leis, teremos:

$m = K_1 Q$

$m = K_2 E$

Quando uma grandeza é proporcional a duas outras, também é proporcional ao produto das duas grandezas.

Então:

$m = k\,E\,Q$ **(1)**

Quando $m = E$, $Q = 96\,500$,

$E = K \cdot E\,96\,500$

$K = \frac{1}{96\,500}$

Substituindo em (1), temos:

$m = \frac{E \cdot Q}{96\,500}$ ou $m = \frac{E \cdot i \cdot t}{96\,500}$

Se $E = \frac{M}{Z}$, em que: M = massa de 1 mole; Z = módulo da valência ou carga do ião, então:

$m = \frac{Q \cdot M}{96\,500 \cdot Z}$ ou $m = \frac{i \cdot t \cdot M}{96\,500 \cdot Z}$

6.6 Aplicações da electrólise

No laboratório

A electrólise é aplicada em análise química, na determinação da quantidade de iões metálicos numa certa solução, electrolisando-os e determinando o seu peso final depositado no cátodo.

Na indústria

A electrólise tem uma grande importância na indústria metalúrgica e química e na galvanotecnia. Na indústria metalúrgica são obtidos os metais por electrólise a partir de compostos fundidos e de soluções aquosas e realiza-se também a refinação electrolítica, a purificação dos metais de impurezas nocivas e a extracção de componentes valiosos:

- A electrólise é aplicada na produção de elementos químicos de alta reactividade como sódio, potássio, cálcio, magnésio, alumínio, flúor, cloro, etc.;
- É aplicada também na produção de compostos de grande importância industrial como por exemplo o peróxido de hidrogénio, o hidróxido de sódio, etc.;
- É aplicada na purificação de metais como por exemplo o cobre, o zinco, o chumbo, etc.;
- É também aplicada nos processos de galvanização que levam ao revestimento da peça que se pretende proteger: depois de limpa e desengordurada, a peça é mergulhada numa solução do sal do metal com que se pretende cobri-la e ligam-na como cátodo ao circuito de corrente contínua. À medida que passa a corrente, deposita-se uma camada do metal protector nas peças como por exemplo na niquelação, cromação, prateação, etc.

Exercícios de aplicação

1. Desenha o diagrama da pilha de Daniel.
   1.1 Descreve o funcionamento da pilha.

2. Define o conceito «reacções espontâneas».

3. Quando o cobre e a prata estão em contacto com as soluções dos respectivos iões podem ocorrer as seguintes semiequações:

$Cu^{2+}(aq) + 2e^- \; Cu(s)$ $\quad E^0 = +0{,}34$ V

$Ag^+(aq) + e^- \; Ag(s)$ $\quad E^0 = +0{,}80$ V

Ao fechar-se o circuito ligando a prata e o cobre por um fio condutor dá-se, espontaneamente, uma reacção redox.

3.1 Qual é o redutor e qual é o oxidante? Justifica.

3.2 Escreve a equação global da reacção.

4. Numa solução aquosa do ião brometo fez-se borbulhar cloro. Por outro lado, adicionou-se água do bromo a uma solução do ião cloreto.

$E^0\left(\frac{Br^-}{Br_2}\right) = +1{,}07$ V $\qquad E^0 = \left(\frac{Cl_2}{Cl^-}\right) = +1{,}36$ V

4.1 Haverá formação de bromo na primeira solução?

4.2 Libertar-se-á cloro na segunda solução?

5. Tem-se à disposição duas colheres metálicas, uma de alumínio e outra de ferro, para agitar uma solução aquosa de nitrato de crómio (III). Qual das duas colheres utilizarias? Justifica a resposta.

$E^0 \frac{Al}{Al^{3+}} = -1{,}67$ V $\qquad E^0 \frac{Fe}{Fe^{2+}} = -0{,}44$ V $\qquad E^0 \frac{Cr}{Cr^{3+}} = -0{,}74$ V

6. Define os seguintes conceitos:

a) Eléctrodo ou semipilha;

b) Ânodo e cátodo.

7. Com os pares redox seguintes, Pb/Pb^{2+} e Cu/Cu^{2+}, pode construir-se uma célula galvânica.

7.1 Escreve as equações das reacções do ânodo, cátodo e global.

7.2 Faz o diagrama da célula.

7.3 Calcula a f.e.m. desta pilha.

8. A decomposição por electrólise de uma determinada substância ocorre de acordo com a seguinte equação: $X^{3+} + 3e^- \rightarrow X$.

8.1 Usando uma corrente constante de 1,39 A, a massa obtida foi de 0,01 g. Quantos segundos foram gastos na decomposição de X? (peso atómico de X = 30)

9. Calcula o número de electrões que transporta a carga de 96 500 Coulomb.

10. Quando uma corrente de 48 250 ampéres atravessa uma solução aquosa de sulfato de zinco forma-se no ânodo 1,12 litros de um gás.

10.1 Indica as equações das reacções anódica, catódica e total da célula.

10.2 Qual é a massa do metal zinco que se deposita?

10.3 Quanto tempo durará a electrólise?

11. Quantos Faraday, Coulomb e Ampères são necessários para depositar 1,0 gramas de ferro a partir de iões de ferro (II) durante 1 minuto?

Vamos experimentar...

Experiência 1

Construção de uma bateria

Objectivo: Construção de uma bateria, através da associação de três pilhas em série. Será utilizada uma lâmpada para detectar a corrente eléctrica gerada.

Materiais e reagentes: solução de sulfato de cobre 1 mol/ℓ; solução de sulfato de zinco 1 mol/ℓ; água destilada; 3 placas de cobre; 3 placas de zinco; 3 pedaços de fio de cobre; 1 lâmpada de 2,5 V; 2 vidros de relógio (ou pratos); filtro de papel (para coar café) ou pano; palha-de-aço.

Procedimento:

- Prepara 3 eléctrodos de cobre e 3 eléctrodos de zinco, na forma de placas (observa a figura).
- Limpa os eléctrodos de cobre e de zinco com uma palha-de-aço.
- Recorta 6 placas do papel de filtro (ou pano), pouco maiores que as placas de cobre e de zinco.
- Coloca um pouco da solução de sulfato de cobre num dos vidros de relógio (ou prato) e um pouco da solução de sulfato de zinco no outro.
- Embebe 3 das placas de papel de filtro numa das soluções e as 3 placas restantes na outra solução.

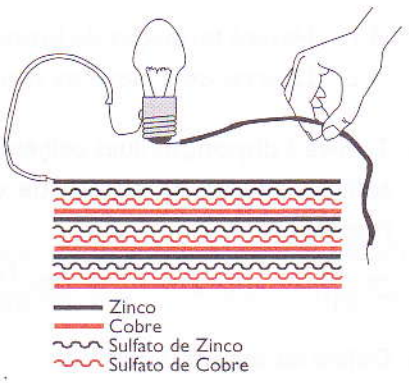


Figura 7: Montagem da experiência.

- Monta a bateria, intercalando os eléctrodos e as placas de papel de filtro (ou pano) embebidos, começando por colocar uma placa de cobre, papel de filtro embebido em sulfato de cobre, papel de filtro embebido em sulfato de zinco, placa de zinco, novamente uma placa de cobre e assim sucessivamente.
- Fecha o circuito conforme indicado na figura e observa o acendimento da lâmpada.

Nota: Caso disponhas de um voltímetro, mede a diferença de potencial das pilhas e da bateria.

Tratamento dos resultados da experiência

Pilhas são dispositivos nos quais a energia química é convertida em energia eléctrica, através de reacções de oxi-redução. Assim, como as reacções de oxidação e de redução ocorrem simultaneamente, uma pilha contém um eléctrodo onde ocorre a oxidação (ânodo) e outro onde ocorre a redução (cátodo). Nesta experiência, usam-se pilhas de Daniel, que são compostas de um ânodo de zinco e de um cátodo de cobre. As reacções químicas que ocorrem são:

no ânodo: $Zn(s) \rightarrow Zn^{2+}(aq) + 2e^-$ $\quad E^0 = +0,76$ V

no cátodo: $Cu^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Cu(s)$ $\quad E^0 = +0,34$ V

Portanto, a diferença de Potencial-padrão (ddp) desta pilha é de 1,10 V. No circuito externo, os electrões fluem do ânodo (Zn) para o cátodo (Cu).

Uma bateria é definida como sendo um dispositivo resultante da associação em série de duas ou mais pilhas. A diferença de potencial de uma bateria é igual à soma das ddp das pilhas que a compõem.

Observação: Esta bateria foi construída com apenas três pilhas. Para conseguir voltagens maiores podem acrescentar-se mais pilhas, seguindo sempre a sequência de montagem do procedimento, ocorrendo um aumento de cerca de 1,1 V para cada pilha acrescentada.

1. Se a solução de sulfato de cobre for substituída por uma de sulfato de sódio, a bateria irá funcionar?
2. E se a solução de sulfato de zinco for substituída por sulfato de sódio?
3. Justifica as duas respostas anteriores.
4. Se uma das soluções for substituída por água, a bateria irá funcionar?

Experiência 2

Electrólise

Objectivo: Verificar o comportamento de certas substâncias quando submetidas à passagem de corrente eléctrica contínua através das suas soluções.

Materiais e reagentes: tubo em «U» ou copo de Becker de 250 ml; fonte de corrente contínua ou 3 pilhas grandes; suporte universal; suspensão de amido; solução a 5% de iodeto de potássio (KI); solução de fenolftaleína.

Procedimento:

- Monta a aparelhagem de acordo com a figura. O tubo em «U» pode ser substituído por um copo de Becker de 250 ml e as pilhas podem ser substituídas por uma fonte de corrente contínua. No caso de serem usadas pilhas, coloca uma folha de papel de filtro em cima da placa metálica do suporte.
- Deita solução de iodeto de potássio no tubo em «U» de forma que os fios fiquem imersos na mesma.
- Adiciona, junto a cada fio imerso na solução, 3 a 5 gotas de suspensão de amido e 3 a 5 gotas de fenolftaleína.
- Liga a corrente.

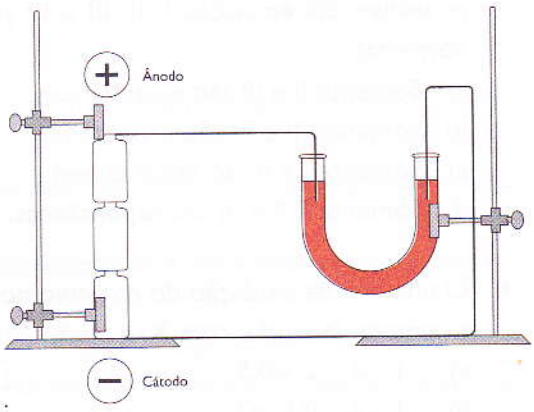


Figura 8: Montagem da experiência.

Reacções envolvidas:

$2KI \rightarrow 2K^+ + 2I^-$

$2I^- - 2e^- \rightarrow I_2$

$2H_2O \rightarrow 2H^+ + 2OH^-$

$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2\uparrow$

$2KI + 2H_2O \rightarrow \underbrace{2K^+ + 2OH^-}_{2KOH} + H_2\uparrow + I_2$

Tratamento dos resultados da experiência

Há libertação de I_2 no ânodo (o amido identifica o I_2 dando coloração azul ou castanha).

Há libertação de H_2 e formação de KOH no cátodo (fenolftaleína + bases = coloração vermelha).

1. Explica o aparecimento das cores.
2. O que se deve fazer para niquelar ou cromar uma peça metálica?

Exercícios complementares

1. A imersão de um fio de cobre num recipiente contendo solução aquosa de cloreto de mercúrio II provoca, passado algum tempo, o aparecimento de gotículas de um líquido de brilho metálico no fundo do recipiente, e a solução que era inicialmente incolor adquire coloração azul.
   1.1 Explica o que aconteceu do ponto de vista químico.
   1.2 Escreve a reacção do processo, identificando os produtos formados.

2. Deixando funcionar uma pilha formada por uma barra de chumbo imersa numa solução de $Pb(NO_3)_2$ e uma barra de zinco imersa numa solução de $Zn(NO_3)_2$, separadas por uma parede porosa, após algum tempo a barra de zinco vai-se desgastando e a de chumbo ficando mais espessa.
   2.1 Qual é o sentido do fluxo de electrões no fio metálico?

3. São dadas as seguintes semi-reacções com os respectivos potenciais de eléctrodos:
   $Mg \rightarrow Mg^{+2} + 2e^-$ $\quad E^0 = +2{,}34$ V
   $Ni \rightarrow Ni^{+2} + 2e^-$ $\quad E^0 = +0{,}25$ V
   $Cu \rightarrow Cu^{+2} + 2e^-$ $\quad E^0 = -0{,}35$ V
   $Ag \rightarrow Ag^{+} + e^-$ $\quad E^0 = -0{,}80$ V
   Considera agora as seguintes reacções:
   I – $Mg + Ni^{++} \rightarrow Mg^{++} + Ni$
   II – $Ni + Cu^{++} \rightarrow Ni^{++} + Cu$
   III – $2\,Ag^{+} + Mg \rightarrow Mg^{++} + 2Ag$
   IV – $Ni^{++} + 2Ag \rightarrow Ni + 2Ag^{+}$
   A análise das equações I, II, III e IV permite-nos concluir que (assinala, com X, a opção correcta):
   a) Somente II e III são espontâneas. ☐
   b) Somente III e IV são espontâneas. ☐
   c) Somente I e II são espontâneas. ☐
   d) Somente I, II e III são espontâneas. ☐

4. O número de oxidação do oxigénio nos compostos H_2O_2, $HMnO_4$, Na_2O_4 e F_2O é respectivamente (assinala, com X, a opção correcta):
   a) –1, –2, –2, –0,5 ☐
   b) –1, –2, –0,5, +2 ☐
   c) –2, –2, –2, –2 ☐
   d) –0,5, +2, –1, +2 ☐
   e) –1, –0,5, +1, +2 ☐

5. Dadas as substâncias abaixo, em qual delas o número de oxidação do manganês é máximo (assinala, com X, a opção correcta)?
   a) MnO_2 ☐
   b) Mn ☐
   c) $MnSO_4$ ☐
   d) K_2MnO_4 ☐
   e) $KMnO_4$ ☐

Exercícios complementares

6. Os números de oxidação do cromo nos compostos $K_2Cr_2O_7$, K_2CrO_4 e $Cr_2(SO_4)_3$ são respectivamente (assinala, com X, a opção correcta):
   a) 6, 4, 3 ☐
   b) 3, 4, 3 ☐
   c) 6, 6, 3 ☐
   d) 3, 3, 3 ☐
   e) 6, 3, 6 ☐

7. Qual das reacções abaixo é uma reacção de oxi-redução (assinala, com X, a opção correcta)?
   a) $H_3PO_4 + NaOH \rightarrow NaH_2PO_4 + H_2O$ ☐
   b) $CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2$ ☐
   c) $2NH_3 \rightarrow N_2 + 3H_2$ ☐
   d) $HNO_3 + H_2O \rightarrow H_3O^+ + NO^-_3$ ☐
   e) $AgNO_3 + NaCl \rightarrow AgCl + NaNO_3$ ☐

8. Escreve a reacção que se processa entre Fe^{3+} e Sn^{2+}.

9. Qual é a concentração de Fe (III) em 0,4659 g de uma amostra de minério, que foi mineralizada perfazendo o volume de 250 ml em meio clorídrico? Uma alíquota (amostra) desta solução foi titulada com permanganato de potássio 0,02025 N e gastou-se na titulação 24,20 ml (média de 3 determinações) de $KMnO_4$ para titular 25 ml da solução amostra.

10. Completa as frases:
    O número de __(1)__, associado ao elemento constituinte de um composto ou ião, corresponde à __(2)__ que o elemento teria se houvesse uma transferência completa de electrões no composto ou ião de que faz parte. No caso dos iões monoatómicos, corresponde à carga do __(3)__.
    Nos compostos constituídos por átomos de um único elemento, e nas espécies monoatómicas, o número de oxidação de cada átomo é __(4)__.
    Nos __(5)__ monoatómicos, o número de oxidação é igual à carga do ião.
    O __(6)__ possui, na generalidade dos casos, o número de oxidação –2; nos peróxidos, o seu estado de oxidação é __(7)__.
    O estado de oxidação do hidrogénio é tipicamente __(8)__, com excepção dos compostos binários de metais (os hidretos), onde passa a __(9)__.
    Os __(10)__ têm normalmente números de oxidação negativos quando ocorrem como iões haletos; quando combinados com o __(11)__, o seu estado de oxidação é positivo. O __(12)__ é a excepção, pois o seu estado de oxidação é sempre de –1.

Exercícios complementares

11. Quais das equações que se seguem representam semi-reacções de oxidação (assinala, com X, a opção correcta)?
    a) $Ca(s) + O_2(g) \rightarrow 2CaO(s)$ ☐
    b) $S(s) \rightarrow SO_2(g) + 4e^-$ ☐
    c) $O_2 + 2e^- \rightarrow 2H_2O(g)$ ☐
    d) $Al_2O_3(s) + 6e^- \rightarrow 2Al(s)$ ☐
    e) $Cd(s) + HCl(aq) \rightarrow CdCl_2(aq) + H_2(g)$ ☐
    f) Nenhuma das expressões responde à pergunta. ☐

12. Das reacções apresentadas, identifica as que são de dismutação (assinala, com X, a opção correcta).
    a) $Ca(s) + O_2(g) \rightarrow 2CaO(s)$ ☐
    b) $Mg(s) + Cl_2(g) \rightarrow MgCl_2(s)$ ☐
    c) $2Fe_2O_3(s) \rightarrow 4Fe(s) + 3O_2(g)$ ☐
    d) $2HCl(g) \rightarrow H_2(g) + Cl_2(g)$ ☐
    e) $Cu(s) + AgNO_3(aq) \rightarrow Cu(NO_3)_2(aq) + Ag(s)$ ☐
    f) $Cd(s) + HCl(aq) \rightarrow CdCl_2(aq) + H_2(g)$ ☐
    g) $3Cl2(g) + 6NaOH(aq) \rightarrow 5NaCl(aq) + NaClO_3(aq) + 3H_2O(l)$ ☐
    h) $2CO(g) \rightarrow C(s) + CO_2(g)$ ☐
    i) Nenhuma das reacções apresentadas é de dismutação. ☐

13. Sendo:
    E^0_{RED} Cu = +0,34 V
    E^0_{RED} Zn = –0,76 V
    a) Que metal sofrerá redução?
    b) Qual é o valor da ddp desta pilha ou diferença de potencial?
    c) Que metal sofrerá oxidação?

14. Na reacção: $Fe_3O_4 + 4\ CO \rightarrow 3\ Fe + 4\ CO_2$ qual das substâncias sofre oxidação e qual sofre redução?

15. Numa transformação química, o estanho teve o seu número de oxidação aumentado em quatros unidades, segundo a reacção: $Sn \rightarrow Sn^{+4}$.
    Nessa reacção, o que ocorreu com o estanho?

16. Qual é a diferença entre protecção anódica ou protecção catódica contra a corrosão?
    16.1 Explica a operação de cada processo.

Exercícios complementares

17. O gás Cl_2 pode oxidar o zinco metálico, numa reacção que já foi sugerida para uma bateria electroquímica.
    17.1 Escreve as reacções desta pilha.
    17.2 Que reacção se passa no compartimento anódico?

18. Na equação descrita, identifica os pares redox conjugados.
    $2Ag^+(aq) + Cu(s) \rightarrow Cu^{2+}(aq) + 2Ag(s)$

19. Consulta a tabela dos potenciais redox e indica em que sentido a reacção é espontânea.
    $Cl_2(aq) + 2Br(aq) \rightleftarrows 2Cl(aq) + Br_2(aq)$

20. Observa o resultado da seguinte experiência:
    Num copo ou gobelé de vidro preparou-se uma solução de um sal de cobre (II), como o sulfato de cobre (II) ($CuSO_4$), bastante concentrada (ou seja, foi diluído muito deste sal em água no gobelé), e colocou-se no interior uma placa de alumínio.
    20.1 Explica o resultado.
    20.2 Escreve a reacção global.

Figura 9: Reacção do cobre (II) com alumínio.

21. Consulta a tabela de potenciais normais de redução (das páginas 74 e 75) e completa a frase (assinala, com X, a opção correcta): «Estão por ordem decrescente de potenciais normais de oxidação os elementos...»
    a) K, Ba, Cu, Hg, H ☐
    b) Na, Fe, H, Cu, Ag ☐
    c) Al, Na, Zn, K, Ca ☐
    d) Fe, H, Cu, Na, Zn ☐
    e) AG, Cu, H, Ni, K ☐

22. Um fio de cobre é introduzido numa solução aquosa de nitrato de prata. Assinala, com X, as opções que consideras válidas para o sistema em questão:
    a) A solução fica azul. ☐
    b) Deposita-se prata sobre o fio. ☐
    c) Precipita nitrato de cobre (II). ☐
    d) Nada acontece. ☐

    $E_0\left(\frac{Cu_2^+}{Cu}\right) = 0{,}34\ V$

    $E_0\left(\frac{Ag^+}{Ag}\right) = 0{,}80\ V$

Unidade 5

Química orgânica

No final desta unidade, deverás ser capaz de:

- usar a nomenclatura IUPAC e a usual para nomear os alcanos, alcenos, alcinos, álcoois, fenóis, ésteres, éteres, aldeídos, cetonas e os compostos aromáticos;
- escrever as equações químicas que traduzem as propriedades químicas dos compostos orgânicos;
- conhecer a nomenclatura, obtenção e aplicação de compostos orgânicos;
- conhecer a estrutura de substâncias orgânicas presentes nos seres vivos.

Introdução

A Química orgânica, também conhecida como Química do carbono, ocupa-se do estudo de compostos químicos do elemento carbono.

Desde os tempos remotos da civilização humana, o Homem dominou alguns processos químicos tais como: a produção do vinho, do vinagre e do sabão. Mais tarde, começou a preparar corantes naturais a partir de extractos de animais e vegetais.

Nesta unidade vamos aprofundar esta temática e rever conteúdos de classes anteriores.

1. Um pouco de história da Química orgânica

Nos finais do século XVII e até ao início do século XVIII começou o estudo mais sistematizado de compostos de natureza animal e vegetal. Deste modo, **C. Scheele**, entre outros, conseguiu isolar muitos ácidos a partir de substâncias naturais, tais como: o ácido vinílico das uvas, o ácido láctico do leite, etc. A pesquisa deste tipo de substâncias trouxe uma particularidade diferente relativamente aos até então conhecidos compostos químicos de origem mineral: a maior parte das substâncias isoladas em animais e vegetais continham poucos elementos químicos – além dos frequentes elementos carbono e hidrogénio, continham também oxigénio, azoto e enxofre. Os compostos desta natureza pareciam não obedecer à lei das proporções constantes, pois, aparentemente, os elementos podiam combinar-se de forma irregular e formar moléculas. Além disso, a interpretação relativa às substâncias naturais era de que elas tinham ligação com os seres vivos. O conceito de Química orgânica foi empregue pela primeira vez, em 1777, por **T. Bergman**, diferenciando-se assim da Química inorgânica.

Berzelius formulou a ***teoria da força vital***, segundo a qual os seres vivos possuíam uma força desconhecida, que era indispensável na síntese de compostos orgânicos. Isto justificava, naquela época, a incapacidade de produzir compostos orgânicos. Em 1829, **Wohler**, um químico discípulo de **Berzelius**, conseguiu sintetizar em laboratório um composto orgânico (a ureia) a partir de um composto inorgânico. A síntese da ureia (substância existente na urina) foi obtida pelo aquecimento do cianato de amónio:

$NH_4OCN \rightarrow OC(NH_2)_2$

Esta reacção constitui a prova que fez rejeitar a teoria da força vital e desenvolver vários mecanismos de síntese de compostos orgânicos. Hoje, o número de compostos orgânicos supera o número de compostos inorgânicos.

A Química orgânica é o ramo da Química que trata de compostos de carbono, mas não significa que esses compostos devam ter origem em alguma forma de vida. Alguns tipos especiais de compostos de carbono (por exemplo, óxidos de carbono, carbonetos metálicos e carbonatos metálicos) são excluídos da classificação orgânica porque a sua química (tipos de ligação e reacções químicas) se relaciona de maneira mais conveniente com as substâncias inorgânicas.

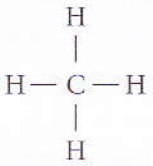
O campo da Química orgânica é vasto, uma vez que inclui, não somente a composição de todos os organismos vivos, mas também uma grande quantidade de outras substâncias que usamos no dia-a-dia. São exemplos de matéria orgânica: as substâncias alimentares (gorduras, proteínas, carboidratos), os combustíveis, os tecidos (algodão, lã, *nylon*), a madeira, o papel, as tintas, os vernizes, os plásticos, os corantes, os sabões, os detergentes, os cosméticos, os medicamentos, a borracha e os seus derivados.

As fontes de compostos orgânicos são matéria-prima que contém carbono, como o petróleo, o gás natural, o carvão, os carboidratos, as gorduras e os óleos. Uma vez que a quantidade de petróleo e gás natural é finita, isto é, não é renovável, no futuro teremos de depender de outras fontes alternativas de energia. Por essa razão, muitos investigadores dedicam-se à pesquisa de novas fontes de energia.

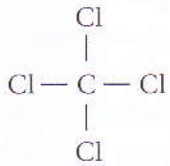
2. O átomo de carbono

O átomo de carbono é fundamental para toda a Química orgânica. O número atómico do carbono é 6, e a sua estrutura electrónica é $1s^2\ 2s^2\ 2p^2$. Existem dois isótopos de carbono estáveis: C-12 e C-13. Além disso, o carbono tem vários isótopos radioactivos; o C-14 é o mais conhecido em função do seu uso na datação radioactiva.

Um átomo de carbono forma, geralmente, quatro ligações covalentes. O arranjo geométrico mais comum dessas ligações é tetraédrico (Figura 1). Nesta estrutura, as quatro ligações covalentes não são planares ao redor do átomo de carbono, mas dirigidas para os vértices de cada um dos lados de um tetraedro regular (o tetraedro é uma figura sólida com quatro lados). O ângulo entre essas ligações tetraédricas é de 109,5°. Com quatro electrões na última camada externa, o átomo de carbono forma quatro ligações covalentes simples compartilhando os seus electrões com outros átomos. As estruturas do metano e do tetracloreto de carbono ilustram esse ponto:



Metano



Tetracloreto de carbono

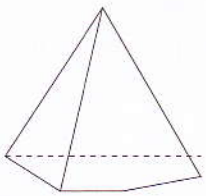


Figura 1: Tetraedro regular.

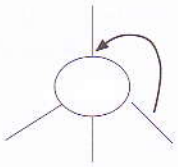


Figura 2: Átomo de carbono com ligações tetraédricas.

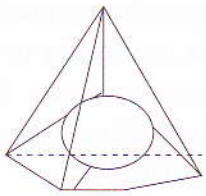


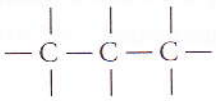
Figura 3: Átomo de carbono dentro de um tetraedro regular.

De facto, estes compostos têm uma forma tetraédrica com ângulos de 109,5°. No entanto, por conveniência de escrita, as ligações são desenhadas em ângulos rectos. No metano, cada ligação é formada pela partilha de electrões entre um átomo de carbono e um átomo de hidrogénio.

A formação das ligações carbono-carbono deve-se à capacidade de um átomo de carbono compartilhar electrões com outros átomos de carbono. Um, dois ou três pares de electrões podem ser compartilhados entre dois átomos de carbono, formando uma ligação simples, dupla ou tripla, respectivamente:

C : C	C :: C	C ::: C
C – C	C = C	C ≡ C
Ligação simples	Ligação dupla	Ligação tripla

Cada traço (ou dois pontos) representa uma ligação covalente. O carbono, mais do que qualquer outro elemento, tem a capacidade de formar cadeias de átomos ligados covalentemente. Essa capacidade de ligação é a principal razão para o grande número de compostos orgânicos. Os dois exemplos que se seguem ilustram este facto. É evidente que, devido a essa capacidade de ligação, podem formar-se longas cadeias de átomos de carbono pela ligação de um átomo de carbono a outros átomos de carbono através de ligações covalentes:



Três átomos de carbono ligados por ligação simples.

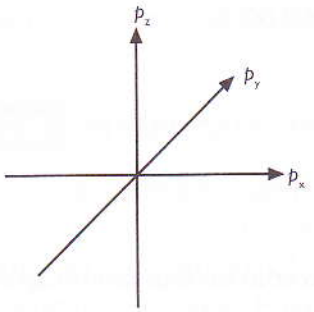
Cadeia com sete átomos de carbono ligados por ligação simples.

2.1 Ligação química no átomo de carbono

Os electrões no estado fundamental do átomo de carbono podem ser representados da seguinte forma: $1s^2\ 2s^2\ 2p^2$. Isto significa que a primeira camada, *K*, possui dois *s*-electrões, e a segunda camada, *L*, dois *s*-electrões e dois *p*-electrões.

Distribuição electrónica do átomo de carbono: $1s^2\ 2s^2\ 2p_x^1\ 2p_y^1$.

As três orbitais da camada *L* têm a forma de haltere e estão orientadas em três direcções espaciais nos eixos x, y e z (Figura 2).



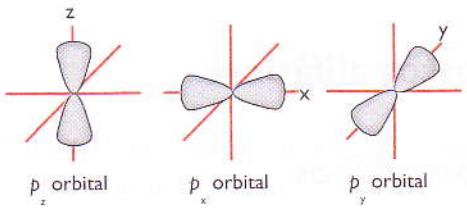
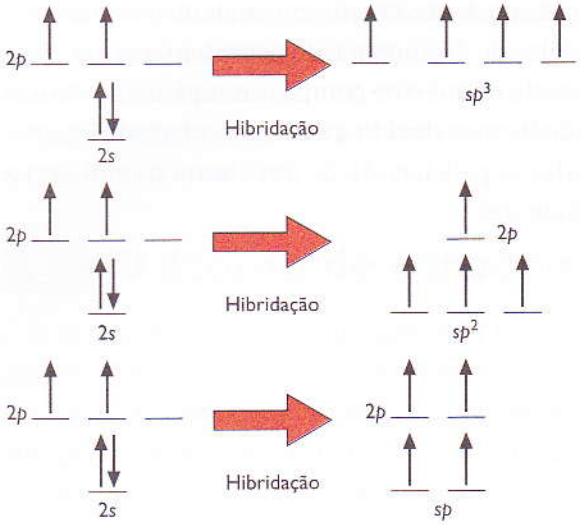


Figura 4: Direcções espaciais (x, y e z) de orbitais *p*.

Segundo a distribuição electrónica, o átomo de carbono possui dois electrões desemparelhados. Este fenómeno leva-nos a concluir à partida que o átomo de carbono tem valência dois.

Sendo assim, o átomo de carbono ao participar numa ligação química nunca poderia atingir a configuração electrónica de um gás nobre (néon). Com base na experiência da Química orgânica, o átomo de carbono deve ser sempre tetravalente (possui sempre valência quatro). Partimos do princípio de que todos os electrões da camada *L* ($2s^2\ 2p_x^1\ 2p_y^1$) são equivalentes nas suas ligações, porque todas as quatro ligações possíveis no átomo de carbono são iguais. Isto ocorre devido à promoção (subida, deslocação) de dois *s*-electrões para o estado p_z. Neste estado, o átomo de carbono ainda não é capaz de participar na ligação química. É necessário que haja uma sobreposição de orbitais *s* e *p* que passam para o estado tetravalente, em que não há diferenças energéticas entre orbitais (Figura 5).



sp^3 – uma orbital *s* e três orbitais *p* (formando 4 orbitais híbridas *sp* energeticamente equivalentes)

sp^2 – uma orbital *s* e duas orbitais *p* (formando 3 orbitais híbridas *sp* energeticamente equivalentes)

sp – uma orbital *s* e uma orbital *p* (formando 2 orbitais híbridas *sp* energeticamente equivalentes)

Figura 5: Distribuição electrónica dos átomos de carbono nos diferentes tipos de hibridação.

No estado fundamental, o átomo de carbono isolado não sofre hibridação, pois este processo ocorre com a formação de novos compostos e requer certo valor energético.

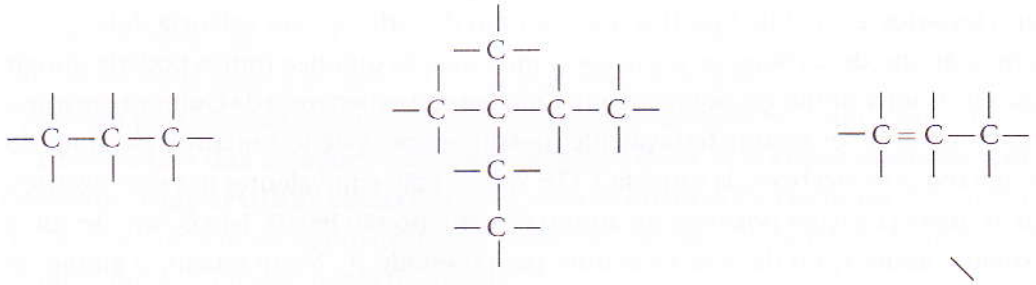
3. Variedade de compostos orgânicos

Ao contrário de outros elementos químicos, curiosamente, o átomo de carbono apresenta a capacidade de estabelecer a ligação com outros átomos de carbono (ligação C–C) e com átomos de outros elementos, formando cadeias longas ou anéis. Por esta razão, justifica-se a existência de numerosos compostos orgânicos naturais e sintéticos (cerca de 600 000).

3.1 Compostos alifáticos

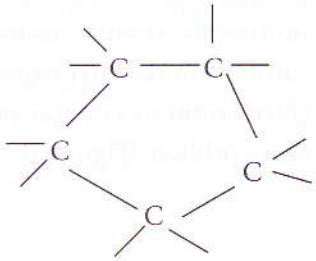
3.1.1 Compostos acíclicos

O átomo de carbono nestes compostos pode formar cadeias longas com ou sem ramificações. Estes compostos contêm, frequentemente, ligações múltiplas entre átomos de carbono.



3.1.2 Compostos cíclicos

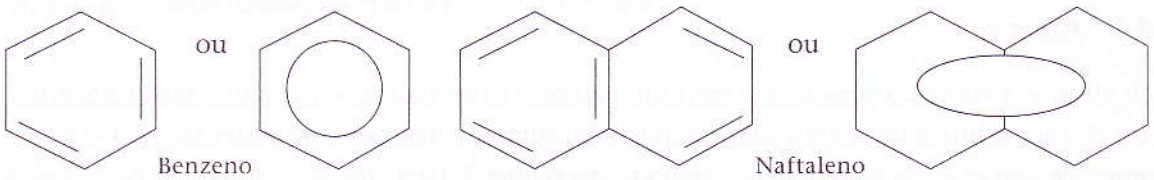
Estes diferem um pouco dos compostos acíclicos, por formarem anéis.



3.2 Compostos aromáticos

A prática demonstra que compostos cíclicos com três duplas ligações em anéis com seis cantos apresentam, frequentemente, certas particularidades no seu comportamento químico. Compostos desta natureza e com características semelhantes são designados compostos aromáticos. O exemplo mais representativo desta classe de substâncias é o benzeno.

Através da condensação de vários compostos aromáticos obtêm-se compostos benzóicos com características aromáticas (anéis condensados):

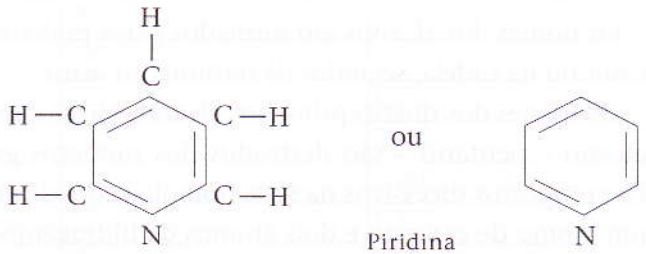


Benzeno Naftaleno

3.3 Compostos heterocíclicos

Os compostos heterocíclicos apresentam-se em forma de anéis nos quais, para além dos átomos de carbono e hidrogénio, estão presentes átomos de outros elementos (por exemplo: O, N, S), ligados ao anel.

A maior parte dos compostos heterocíclicos apresenta características aromáticas. As suas fórmulas estruturais também podem ser representadas de forma simplificada como ilustra o exemplo à direita, da piridina.



Piridina

3.4 Hidrocarbonetos

Os hidrocarbonetos são compostos formados inteiramente de átomos de carbono e hidrogénio, ligados entre si por ligações covalentes. Estas moléculas podem ainda ser classificadas como saturadas ou insaturadas. Um **hidrocarboneto saturado** possui apenas ligações simples entre os átomos de carbono. Estes hidrocarbonetos são classificados como **alcanos**. Um **hidrocarboneto insaturado** contém uma ligação dupla ou tripla entre dois átomos de carbono. Esta classe de hidrocarbonetos inclui os **alquenos** (**ou alcenos**), **alquinos** (**ou alcinos**) e os compostos **aromáticos**. A figura 6 ilustra um resumo do sistema de classificação dos hidrocarbonetos.

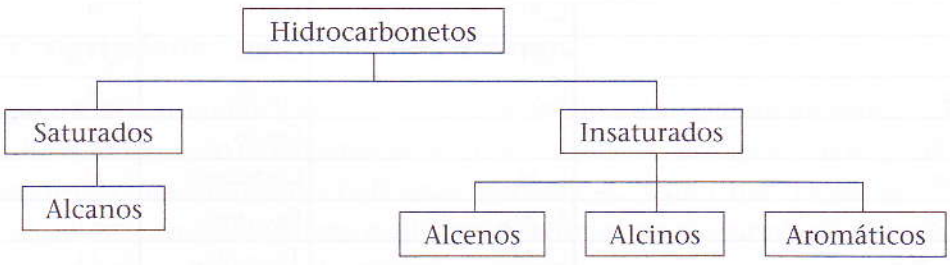


Figura 6: Classificação geral dos hidrocarbonetos.

As principais fontes de hidrocarbonetos são os combustíveis fósseis (gás natural, petróleo e carvão). O gás natural é, basicamente, metano com pequenas quantidades de etano, propano e butano. O petróleo é uma mistura de hidrocarbonetos do qual são separados a gasolina, o querosene, o óleo combustível, o óleo lubrificante, a parafina e o éter de petróleo (todos misturas de hidrocarbonetos). O alcatrão, um produto secundário e volátil do processo de fabricação do coque a partir do carvão para uso na indústria do aço, é fonte de muitos produtos químicos importantes, incluindo os hidrocarbonetos aromáticos benzeno, tolueno e naftaleno.

3.4.1 Alcanos

Os alcanos, também conhecidos como hidrocarbonetos saturados ou parafinas, são hidrocarbonetos de cadeia linear ou ramificada, que possuem somente ligações covalentes simples entre os átomos de carbono. A Tabela 1, apresentada no ponto 3.4.1.1, mostra a série homóloga dos alcanos, a sua nomenclatura e respectivos radicais, onde aparece como primeiro representante desta série o metano (CH_4). Os membros com dois, três e quatro átomos de carbono são o etano, o propano e o butano, respectivamente.

3.4.1.1 Nomenclatura dos alcanos

Os nomes dos alcanos são formados pelos prefixos, que indicam a quantidade de átomos de carbono na cadeia, seguidos da terminação **-ano**.

Os nomes dos quatro primeiros alcanos são nomes triviais, mas os nomes a partir do quinto alcano – pentano – são derivados dos números gregos e são relativamente fáceis de fixar. Os compostos sucessivos na série homóloga dos alcanos diferem entre si na sua composição por um átomo de carbono e dois átomos de hidrogénio. Os membros de uma série homóloga são semelhantes em estrutura, mas têm uma diferença regular na fórmula.

Em todas as classes comuns de compostos orgânicos existem séries homólogas que podem ser representadas por uma fórmula geral.

Número de átomos de carbono/Nome	Fórmula dos alcanos	Radicais	Fórmula dos radicais
1. Metano	CH_4	Metilo	CH_3-
2. Etano	C_2H_6	Etilo	C_2H_5-
3. Propano	C_3H_8	Propilo	C_3H_7-
4. Butano	C_4H_{10}	Butilo	C_4H_9-
5. Pentano	C_5H_{12}	Pentilo	$C_5H_{11}-$
6. Hexano	C_6H_{14}	Hexilo	$C_6H_{13}-$
7. Heptano	C_7H_{16}	Heptilo	$C_7H_{15}-$
8. Octano	C_8H_{18}	Octilo	$C_8H_{17}-$
9. Nonano	C_9H_{20}	Nonilo	$C_9H_{19}-$
10. Decano	$C_{10}H_{22}$	Decilo	$C_{10}H_{21}-$
11. Undecano	$C_{11}H_{24}$	Undecanilo	$C_{11}H_{23}-$
12. Eicosano	$C_{20}H_{42}$	Eicosanilo	$C_{20}H_{41}-$
13. Triacontano	$C_{30}H_{62}$	Triacontilo	$C_{30}H_{61}-$

Tabela 1: Série homóloga dos alcanos, nomes e respectivos radicais.

Para todos os alcanos de cadeia aberta a fórmula geral é C_nH_{2n+2}, onde n corresponde ao número de átomos de carbono da molécula. A fórmula de qualquer alcano específico é facilmente determinada a partir desta fórmula geral. Assim, para o pentano, $n = 5$, $2n + 2 = 12$, a fórmula é C_5H_{12}. Para o heptano, um alcano com 7 átomos de carbono, a fórmula é C_7H_{16}. Os radicais derivados dos alcanos têm a seguinte fórmula geral: C_nH_{2n+1} e chamam-se radicais alcilo ou alquilo.

3.4.1.2 Propriedades físicas dos alcanos

Todos os alcanos normais a partir do metano até ao butano (CH_4 a C_4H_{10}), nas condições ambientais, são gases; de C_5H_{12} até $C_{15}H_{32}$ são líquidos, e os seguintes, de $C_{16}H_{34}$ em diante, são sólidos. A Tabela 2 apresenta os pontos de fusão e pontos de ebulição de alguns alcanos.

Alcano	Ponto de ebulição (PE)/°C	Ponto de fusão (PF)/°C	Densidade (d)/(g/cm³)
CH_4	−162	−183	———
C_2H_6	−88,5	−172	———
C_3H_8	−42	−187	———
C_4H_{10}	0	−138	0,626
C_5H_{12}	36	−130	0,659
C_6H_{14}	69	95	0,684
C_7H_{16}	98	−90,5	0,703
C_8H_{18}	126	−57	0,718
C_9H_{20}	151	−54	0,730
$C_{10}H_{22}$	174	−30	0,740
$C_{16}H_{34}$	287	18	0,777
$C_{18}H_{38}$	317	28	0,778

Tabela 2: Pontos de ebulição e fusão de alguns alcanos.

Na série homóloga dos alcanos, a densidade destes cresce à medida que aumenta a massa molecular. Todos os alcanos são menos densos do que a água. Devido ao seu carácter apolar, todos os alcanos são praticamente insolúveis em água, mas são solúveis em solventes apolares como o tetracloreto de carbono, o clorofórmio, o benzeno, etc.

Os alcanos puros são todos incolores. Quanto ao cheiro, os alcanos líquidos apresentam um odor característico. As propriedades físicas dos alcanos assemelham-se às de outras classes de hidrocarbonetos (alcenos, alcinos e cicloalcanos).

3.4.1.3 Propriedades químicas dos alcanos

Os compostos da série homóloga dos alcanos são reactivos a temperatura ambiente. A combustão completa de alcanos no seio de oxigénio forma dióxido de carbono e água. Nas reacções químicas distinguem-se reacções nas ligações **C–H** e nas ligações **C–C**. A principal reacção dos alcanos é a de substituição. No exemplo seguinte, os átomos de hidrogénio são substituídos sucessivamente por átomos de cloro na molécula de metano:

Exemplo: $CH_4 + Cl_2 \rightarrow CH_3Cl + HCl$

A reacção lenta do cloro com o metano na presença da luz forma vários produtos:

$$CH_4 \xrightarrow{+Cl_2,\ -HCl} CH_3 - Cl \xrightarrow{+Cl_2,\ -HCl} CH_2 - Cl_2 \xrightarrow{+Cl_2,\ -HCl} CH - Cl_3 \xrightarrow{+Cl_2,\ -HCl} CCl_4$$

Monocloro-metano Dicloro-metano Tricloro-metano Tetracloro-metano

3.4.1.4 Metano: CH_4

O metano é o hidrocarboneto mais simples na série homóloga dos alcanos.

Propriedades físicas do metano

O metano é um gás incolor, inodoro e inflamável. Este gás é muito usado como combustível.

Preparação laboratorial do metano

a) Reacção de carboneto de alumínio com água:

$$Al_4C_3 + 12H_2O \rightarrow 3CH_4\uparrow + 4Al(OH)_3$$

b) Reacção de acetato de sódio com hidróxido de sódio

O aquecimento da mistura de quantidades equivalentes de cristais de acetato de sódio e hidróxido de sódio (a seco) resulta na formação de metano:

$$CH_3COOH + NaOH \rightarrow CH_4\uparrow + Na_2CO_3$$

3.4.1.5 Isomeria

O fenómeno de dois ou mais compostos possuírem a mesma fórmula molecular mas arranjos estruturais diferentes dos seus átomos é chamado isomeria. Os vários compostos individuais são chamados isómeros. A isomeria é muito comum entre os compostos orgânicos, é uma das razões da existência do número elevado de compostos orgânicos.

Na série homóloga dos alcanos, o fenómeno de isomeria verifica-se a partir do butano com dois isómeros: o pentano com três, o hexano com cinco, o heptano com nove e assim por diante.

Isómeros do butano

$CH_3CH_2CH_2CH_3$

n-Butano

$$CH_3CHCH_3$$
$$|$$
$$CH_3$$

Iso-butano

No primeiro caso, a cadeia carbónica não é ramificada; no segundo caso há ramificação. Para distinguir as duas estruturas, o composto de cada cadeia carbónica não ramificada é chamado alcano normal ou n-alcano e o composto ramificado iso-alcano. No caso do exemplo acima, temos n-butano e iso-butano. Os isómeros – compostos que têm a mesma fórmula molecular, mas fórmulas estruturais diferentes – distinguem-se não somente nas suas estruturas, como também nas suas propriedades.

3.4.2 Alcenos ou olefinas

Os alcenos são hidrocarbonetos alifáticos insaturados. Possuem cadeia acíclica ou aberta com uma ligação dupla. Os hidrocarbonetos desta classe com 2, 3, 4 ... *n* duplas ligações na molécula são chamados dienos, alcatrienos, alcatetraenos, respectivamente.

As fórmulas gerais desta classe são:

alcenos: C_nH_{2n} alcadienos: C_nH_{2n-2}

Alceno	Fórmula
Eteno (Etileno)	$CH_2 = CH_2$
Propeno	$CH_3 - CH = CH_2$
Buteno-1	$CH_3 - CH_2 - CH = CH_2$
Buteno-2	$CH_3 - CH = CH - CH_3$
Penteno-1	$CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH = CH_2$
Penteno-2	$CH_3 - CH = CH - CH_2 - CH_3$
Hepteno-1	$CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH = CH_2$

Tabela 3: Série homóloga dos alcenos.

3.4.2.1 Nomenclatura dos alcenos

O nome do alceno forma-se a partir do nome do alcano correspondente, substituindo a terminação **-ano** pela terminação **-eno**.

Exemplo: Et**ano** → Et**eno**; But**ano** → But**eno**; etc.

A ligação dupla pode localizar-se em qualquer um dos átomos de carbono. Por essa razão, torna-se necessário indicar a posição da dupla ligação:

$CH_2 = CH - CH_2 - CH_2 - CH_3$ penteno-1

$CH_3 - CH = CH - CH_2 - CH_3$ penteno-2

3.4.3 Alcinos

Os hidrocarbonetos de cadeia carbónica acíclica ou aberta com uma ou mais ligações triplas são chamados alcinos.

A fórmula geral desta classe é C_nH_{2n}.

Alcino	Fórmula
1. Etino (Acetileno)	$HC \equiv CH$
2. Propino	$CH_3 - C \equiv CH$
3. Butino-1	$CH_3 - CH_2 - C \equiv CH$
4. Butino-2	$CH_3 - C \equiv C - CH_3$
5. Pentino-1	$CH_3 - CH_2 - CH_2 - C \equiv CH$
6. Hexino-1	$CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - C \equiv CH$

Tabela 4: Série homóloga dos alcinos.

3.4.3.1 Nomenclatura dos alcinos

Os nomes dos alcinos são formados a partir da substituição da terminação **-ano** dos alcanos correspondentes pela terminação **-ino**.

Exemplo: Et**ano** → Et**ino**; Pent**ano** → Pent**ino**; etc.

Tal como nos alcenos, aqui também é necessário precisar a posição da tripla ligação:

$CH_3 - CH - C \equiv CH$ (butino-1) $CH_3 - C \equiv C - CH_3$ (butino-2)

3.4.4 Reacção de hidrocarbonetos insaturados (alcenos e alcinos)

Os alcenos e alcinos são muito mais reactivos do que os alcanos correspondentes. Essa maior reactividade é devida às ligações insaturadas (duplas e triplas), carbono-carbono. A reacção mais comum dos alcenos e alcinos é a de adição à ligação insaturada carbono-carbono. Água, halogéneos, hidrogénio e haletos de hidrogénio são alguns dos reagentes que podem ser adicionados aos hidrocarbonetos insaturados:

$CH_2 = CH_2 + H_2 \rightarrow CH_3 - CH_3$

$CH_2 = CH_2 + Br_2 \rightarrow CH_2Br - CH_2Br$

$CH_2 = CH_2 + HCl \rightarrow CH_3CH_2Cl$

$CH_2 = CH_2 + HOH \rightarrow CH_3CH_2OH$

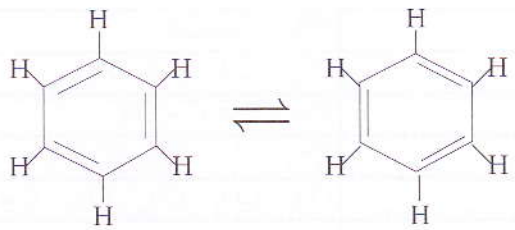
A reacção de adição em Química orgânica é uma reacção na qual duas substâncias se juntam para formar um novo composto.

3.5 Hidrocarbonetos aromáticos

O benzeno e todas as substâncias que tenham estruturas e propriedades químicas semelhantes ao benzeno são classificadas como compostos aromáticos. A palavra «aromático» originalmente referia-se ao odor um tanto agradável de muitas dessas substâncias, mas hoje esse significado entrou em desuso.

O benzeno é a substância base dos hidrocarbonetos aromáticos e foi isolado pela primeira vez por Michael Faraday em 1825. A sua fórmula molecular, $\mathbf{C_6H_6}$, foi estabelecida alguns anos mais tarde, mas encontrar uma fórmula estrutural que justificasse as propriedades do benzeno foi um problema muito difícil para os químicos.

Finalmente, em 1865, August Kekulé propôs que os átomos de carbono na molécula do benzeno estivessem arranjados num anel de seis membros com um átomo de hidrogénio ligado a cada átomo de carbono e com três ligações duplas carbono-carbono:



Os conceitos de Kekulé constituíram um marco na história da Química. Algumas teorias modernas sugerem que a molécula de benzeno é um híbrido das duas estruturas de Kekulé mostradas anteriormente.

Por conveniência, o químico dos dias de hoje escreve, geralmente, a estrutura do benzeno como uma destas formas abreviadas:

A ou **B**

Em ambas as representações entende-se que existe um átomo de carbono e um átomo de hidrogénio em cada vértice do hexágono. A estrutura clássica de Kekulé está representada por **A**, a estrutura moderna está representada por **B**.

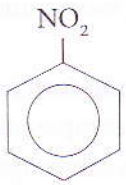
3.5.1 Reacções do benzeno

O benzeno não sofre reacções de adição com a mesma facilidade que um alceno típico. Como prova disso, o benzeno não descolora rapidamente uma solução aquosa de bromo (reacção usada para identificação da ligação dupla nos alcenos). Ao contrário, o comportamento químico do benzeno assemelha-se ao de um alcano. As suas reacções típicas são as de substituição, onde um átomo de hidrogénio é substituído por outros átomos ou grupo de átomos.

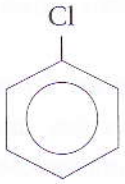
Exemplo : $C_6H_6 + Br_2 \xrightarrow{Fe} C_6H_5Br + HBr$

3.5.2 Nomenclatura dos hidrocarbonetos aromáticos

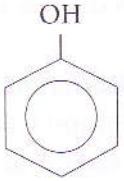
Alguns derivados do benzeno são nomeados adicionando-se o nome e a posição do grupo substituinte à palavra benzeno como um prefixo:



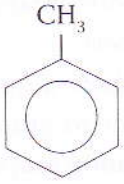
Nitro-benzeno



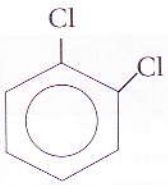
Cloro-benzeno



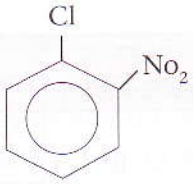
Fenol (hidroxi-benzeno)



Tolueno (metil-benzeno)

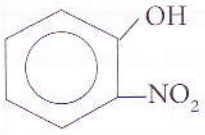


1,2-dicloro-benzeno

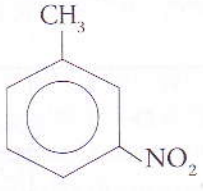


o-cloro-nitro-benzeno

Quando um dos substituintes corresponde a um benzeno monosubstituído que possui um nome especial, o composto disubstituído é nomeado como um derivado desse composto base:

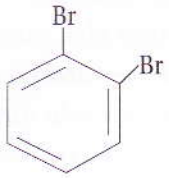


o-nitro-fenol

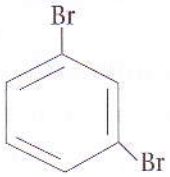


m-nitro-tolueno

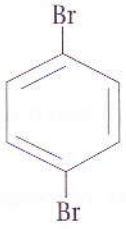
Quando os substituintes estão nas posições 1,2, 1,3 ou 1,4 a nomenclatura tem o prefixo *o*- (orto); *m*- (meta) ou *p*- (para), respectivamente:



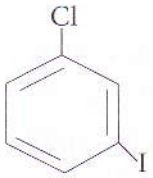
orto-dibromobenzeno



meta-dibromobenzeno

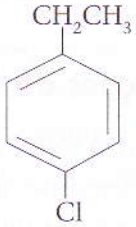


para-dibromobenzeno



meta-cloroiodobenzeno

orto-hidroxibromobenzeno



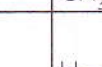
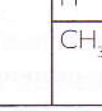
para-cloroetilbenzeno

3.6 Derivados de hidrocarbonetos

Os derivados de hidrocarbonetos são compostos que podem ser sintetizados a partir de um hidrocarboneto. Esses derivados contêm não apenas carbono e hidrogénio, mas também elementos adicionais como oxigénio, azoto, ou um halogéneo. Os compostos em cada uma das diferentes classes têm certas semelhanças de estrutura e propriedades.

Consideraremos as classes de derivados de hidrocarbonetos apresentados na tabela abaixo (Tabela 5).

Observa que a tabela está dividida em dois grupos distintos. Os compostos que formam o primeiro grupo, não contêm um grupo C=O nas suas moléculas, enquanto os compostos do segundo grupo contêm um grupo C=O. Um carbono com uma ligação dupla com um oxigénio é chamado grupo carbonilo. Os compostos orgânicos que contêm *grupos carbonilo* possuem propriedades particulares.

Classe	Fórmula geral	Estrutura do grupo funcional	Exemplo de fórmula estrutural	Nome	
				Usual	IUPAC
Haleto de alquilo	RX	–X X = F^-, Cl^- Br^-, I^-	CH_3Cl	Cloro-metano	Cloreto de metilo
			CH_3CH_2Cl	Cloro-etano	Cloreto de etilo
Álcool	ROH	–OH	CH_3OH	Metanol	Álcool metílico
			CH_3CH_2OH	Etanol	Álcool etílico
Éter	R – O – R	R – O – R	$CH_3 - O - CH_3$ $CH_3 - CH_2 - O - CH_2 - CH_3$	Metoxi-metano Etoxi-etano	Dimetil-éter Dietil-éter
Aldeído	R – COH			Metanal	Formaldeído
				Etanal	Acetaldeído

Classe	Fórmula geral	Estrutura do grupo funcional	Exemplo de fórmula estrutural	Nome	
				Usual	IUPAC
Cetona	$R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-R$	$R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-R$	$CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_3$	Propanona	Acetona
			$CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_2CH_3$	2-butanona	Metil-etilcetona
Ácido carboxílico	$R-C(=O)-OH$	$-C(=O)-OH$	$HCOOH$ CH_3COOH	Ácido metanóico Ácido etanóico	Ácido fórmico Ácido acético
Éster	$R-C(=O)-OR$	$-C(=O)-OR$	$HCOOCH_3$	Metanoato de metilo	Formato de metilo
			CH_3COOCH_3	Etanoato de metilo	Acetato de metilo
* R = indica qualquer grupo alquilo					

Tabela 5: Classes de derivados de hidrocarbonetos.

3.6.1 Haletos de alquilo

Os alcanos podem reagir com um halogéneo na presença de luz ultravioleta, produzindo um haleto de alquilo, R – X. A **halogenação** é um tipo de reacção na qual ocorre uma substituição de um átomo de hidrogénio por um átomo de halogéneo:

Exemplo: $RH + X_2 \xrightarrow{\text{luz ultravioleta}} RX + HX$ (X = Cl ou Br)

Quando se usa um halogéneo específico, o nome da reacção é derivado do nome do respectivo halogéneo. Assim, por exemplo, quando o halogéneo é o bromo, o processo é chamado bromação; se for cloro, é chamado **cloração**.

$$CH_3CH_3 + Cl_2 \xrightarrow{\text{luz ultravioleta}} \underset{\text{Cloro-etano}}{CH_3CH_2Cl} + HCl$$

Esta reacção produz haletos de alquilo, RX, que são produtos intermediários importantes na produção de outras substâncias.

De acordo com as regras da nomenclatura IUPAC, os haletos orgânicos são nomeados fazendo-se com que o halogéneo substituinte seja prefixo do alcano base, por exemplo, **CH_3Cl** é cloro-metano.

Os haletos de alquilo são usados, principalmente, como solventes industriais. O tetracloreto de carbono, **CCl_4**, era usado no processo de lavagem a seco, mas foi substituído devido à sua toxicidade e efeitos cancerígenos. Actualmente, os solventes utilizados nas lavagens a seco são o dicloro-etano **CH_2Cl_2**, e o 1,1,1-tricloro-etano, **$CHCCl_3$**.

Os haletos orgânicos são, também, utilizados como anestésicos. O clorofórmio, **$CHCl_3$**, já foi um anestésico muito vulgar. Já não é usado por ser prejudicial ao sistema respiratório. Em seu lugar usam-se compostos como o halotano, **$CF_3CHClBr$**. Os fluorcarbonetos clorados são haletos de alquilo usados como propelentes em aerossóis e como gases refrigerantes. São formados por carbono, hidrogénio, flúor e cloro.

Hoje em dia os CFCs estão a ser substituídos por outros compostos pelo facto de produzirem radicais de cloro na camada superior da atmosfera, o que reduz a camada de ozono, devido à reacção que ocorre entre eles. Actualmente, muitos aerossóis são impulsionados pelo dióxido de carbono. Novas moléculas de gases refrigerantes (chamadas fluorcarbonetos, FCs) são usadas nos frigoríficos e aparelhos de ar condicionado.

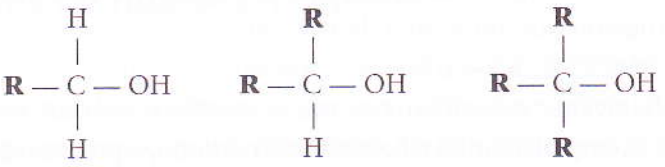
3.7 Álcoois

Os álcoois são compostos orgânicos cujas moléculas contêm um **grupo funcional hidroxilo –OH**, ligado a um átomo de carbono saturado. Assim, se substituirmos um átomo de hidrogénio (H), por um grupo hidroxilo (–OH) no metano (CH_4), teremos CH_3OH, o **álcool metílico** ou **metanol**, que representa o álcool mais simples. O álcool metílico é extremamente venenoso, causa cegueira ou morte, por isso não deve ser consumido nem inalado.

O **álcool etílico** ou **etanol**, CH_3CH_2OH, é o álcool vulgar que, além de ser consumido, é também usado como solvente e em medicina na desinfecção das feridas, entre outras aplicações. O consumo de álcool deve ser em conformidade com a idade e não deve ser exagerado. O consumo excessivo de álcool provoca dependência ou vício, uma doença chamada alcoolismo. O álcool concorre para a destruição dos tecidos no organismo humano.

3.7.1 Classificação dos álcoois

Os álcoois são classificados em **primários**, **secundários** e **terciários**, dependendo se o átomo de carbono ao qual o grupo –OH está ligado, se liga, por sua vez, a um, dois ou três átomos de carbono, respectivamente. As fórmulas gerais para as três classes de álcoois são:



Álcool primário | Álcool secundário | Álcool terciário

3.7.2 Nomenclatura dos álcoois

Para nomear os álcoois usa-se tanto a nomenclatura usual, ou trivial, como o sistema IUPAC. Segundo a nomenclatura usual, o nome é geralmente formado pelo nome do grupo alquilo ligado ao grupo –OH, seguido pela palavra «álcool».

A nomenclatura segundo a IUPAC efectua-se do seguinte modo:

- Selecciona-se a maior cadeia carbónica que contém o grupo hidroxilo;
- Numeram-se os átomos de carbono nessa cadeia a partir da extremidade mais próxima do grupo –OH;
- Forma-se o nome do álcool substituindo o **-o** terminal do nome do alcano correspondente por **-ol**. Havendo isómeros possíveis, localiza-se a posição do –OH colocando o número do átomo de carbono ao qual o –OH está ligado imediatamente antes do nome do álcool principal;
- Nomeia-se cada cadeia alquílica ou outro grupo e designa-se a sua posição por um número.

Exemplos:

$CH_3 - CH_2 - CH_2OH$ — 1-propano

$HOCH_2 - CH_2OH$ — 1,2-etanodiol (etilenoglicol)

Usam-se as abreviaturas *n. sec.* e *terc.*, que significam, respectivamente: *normal*, *secundário* e *terciário*.

Classe	Fórmula	Nome IUPAC	Nome usual	Ponto de ebulição (°C)
Primário	CH_3OH	Metanol	Álcool metílico	65,0
Primário	CH_3CH_2OH	Etanol	Álcool etílico	78,5
Primário	$CH_3CH_2CH_2OH$	1-propanol	Álcool n-propílico	97,4
Primário	$CH_3CH_2CH_2CH_2OH$	1-butanol	Álcool n-butílico	118
Primário	$CH_3(CH_2)_3CH_2OH$	1-pentanol	Álcool n-pentílico	138
Primário	$CH_3(CH_2)_6CH_2OH$	1-octanol	Álcool n-octílico	195
Primário	CH_3CCH_2OH $\quad\quad\quad

3.7.3.2 Etanol

Algumas das aplicações economicamente importantes do etanol são:

- Substância intermediária na produção de outros produtos químicos, tais como: acetaldeído, ácido acético, acetato de etilo e éter dietílico;
- Solvente para muitas substâncias orgânicas (por exemplo: medicamentos, perfumes, etc.);
- Ingrediente usado em bebidas alcoólicas.

O etanol actua fisiologicamente como alimento, como droga e como veneno.

É um alimento no sentido restrito de que o organismo é capaz de metabolizar o etanol em pequenas quantidades, transformando-o em dióxido de carbono e água, com produção de energia.

Como uma droga, o etanol é muitas vezes considerado, equivocamente, um estimulante, mas, na verdade, é um depressor. Em quantidades moderadas, o etanol causa sonolência e deprime as funções cerebrais de forma que as actividades que necessitam de habilidade e avaliação (tais como conduzir um automóvel, fazer um teste de avaliação) ficam prejudicadas.

Em quantidades maiores, o etanol causa náusea, vómito, falta de coordenação e restringe a percepção. O consumo de quantidades muito elevadas de etanol pode causar a inconsciência e até a intoxicação.

O etanol para o uso industrial é, frequentemente, desnaturado (tornando-o impróprio para ingestão), o que se consegue pela adição de pequenas quantidades de metanol e outros desnaturantes que são extremamente difíceis de eliminar.

Outras aplicações dos álcoois são:

- **álcool isopropílico (2-propanol)** – é o ingrediente principal na composição de produtos de limpeza para uso doméstico à base de álcool;
- **etilenoglicol** – é o composto principal dos anticongelantes; é também usado no fabrico de fibras sintéticas e na indústria de tintas;
- **glicerol** – também conhecido por glicerina, é um líquido xaroposo e doce que tem grande aplicação na produção de polímeros e explosivos, assim como emoliente nos cosméticos, como humectante do tabaco e como adoçante.

3.7.4 Preparação dos álcoois

O etanol é, sem dúvida, o álcool mais conhecido. Grandes quantidades desta substância são preparadas por fermentação usando amido e açúcar como matéria-prima. A conversão de açúcares simples em etanol é feita pela enzima de levedura zimase:

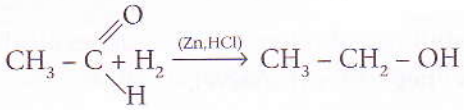
$$\underbrace{C_6H_{12}O_6}_{\text{Glicose}} \xrightarrow{\text{(enzima)}} \underbrace{2CH_3CH_2OH}_{\text{Etanol}} + 2CO_2$$

Os álcoois também podem ser preparados no laboratório através dos métodos de hidrólise de haletos de alquilo, de redução de aldeídos e cetonas e de adição de água em alcenos.

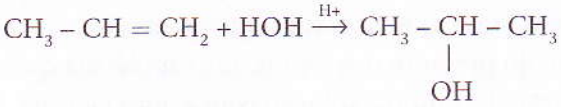
3.7.4.1 Método de hidrólise de haletos de alquilo

$$CH_3 - CH_2 - Cl + HOH \rightarrow CH_3 - CH_2 - OH + HCl$$

3.7.4.2 Método de redução de aldeídos e cetonas

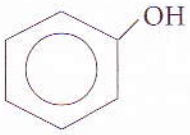


3.7.4.3 Adição de água em alcenos



3.8 Fenóis

Os fenóis são compostos orgânicos que possuem o grupo hidroxilo **–OH** ligado directamente ao anel benzóico:



Os fenóis podem ser classificados, de acordo com o número de grupos hidroxilo, em três diferentes tipos:

- **monofenóis:** compostos que possuem apenas um grupo hidroxilo na molécula;
- **difenóis:** apresentam dois grupos hidroxilo na estrutura molecular;
- **trifenóis:** compostos que possuem três grupos hidroxilo na molécula.

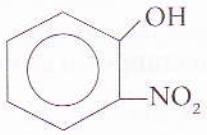
Na Natureza, os fenóis são retirados do alcatrão da hulha. É um composto usado para fabricar resinas, plásticos, explosivos e corantes, entre outras aplicações.

A propriedade anti-séptica dos fenóis é explicada pela acção bactericida, aliás, essa é uma importante característica dos fenóis que causou uma revolução no ano de 1870, quando o fenol foi usado como anti-séptico e permitiu salvar muitos pacientes com infecção pós-operatória, tornando-se o primeiro anti-séptico a entrar no mercado.

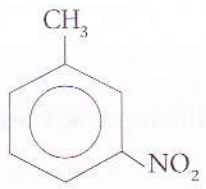
3.8.1 Nomenclatura dos fenóis

Usa-se o prefixo **hidroxi-** e a numeração começa no hidroxilo.

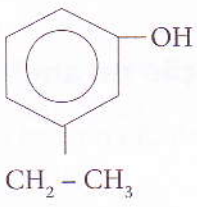
Exemplos:



o-nitro-fenol



m-nitro-tolueno



hidroxi-3-etil-benzeno

3.8.2 Propriedades físicas dos fenóis

Encontram-se na forma sólida e são incolores. A solubilidade dos fenóis em soluções alcalinas é muito grande, já na água é menor e em alguns casos chega a ser insolúvel.

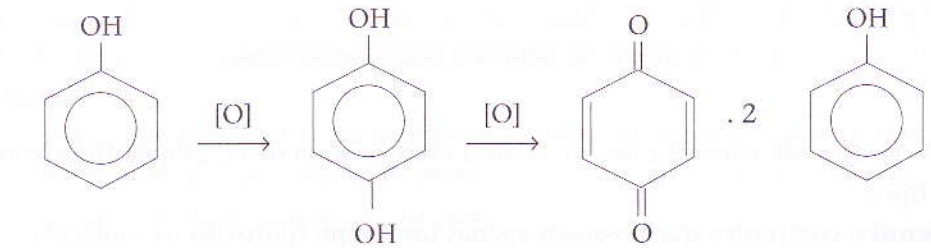
3.8.3 Propriedades químicas dos fenóis

Em relação à acidez dos fenóis, podemos afirmar que são mais ácidos que os álcoois.

Essa característica deve-se ao carácter da hidroxilo presente nos fenóis, uma molécula que se desintegra em meio aquoso e dá origem à ionização deixando a solução com acidez elevada.

3.8.3.1 Reacção de oxidação

Os fenóis são facilmente oxidados pelo oxigénio do ar, mesmo à temperatura ambiente e formam-se compostos complexos de fenóis:

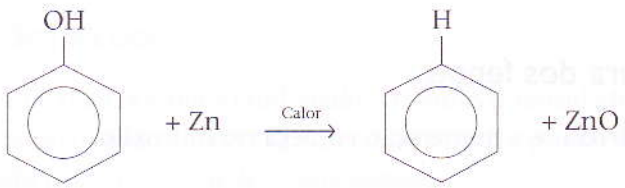


Fenol incolor — Hidroquinona — Complexo vermelho

É devido a esta reacção que o fenol, quando conservado por muito tempo, vai tomando a cor vermelha.

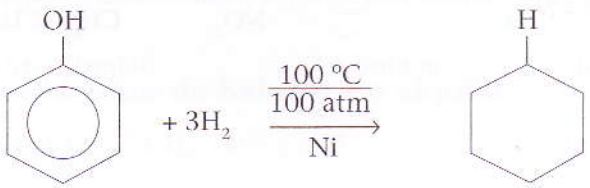
3.8.3.2 Redução do grupo OH

Esta reacção é mais fácil nos fenóis que nos álcoois devido à influência da própria estrutura aromática.



3.8.3.3 Redução no anel

A reacção de redução no anel é mais difícil por se tratar de um composto aromático.



Fenol — Ciclo-hexano

Tema gerador

Formação do etanol – Fermentação

A fermentação alcoólica é o processo químico de transformação dos açúcares em álcool. Este processo é **desencadeado por leveduras**, sendo por vezes necessário adicioná-las para que o processo se inicie. É o processo através do qual certos açúcares, principalmente a **sacarose, a glicose e a frutose são transformados em álcool etílico** (ou etanol).

Para que isto ocorra, entretanto, torna-se necessária a acção de um «pólo enzimático» para o desdobramento destes açúcares em álcool. Estas enzimas são fornecidas por microorganismos denominados *leveduras* ou *fermento*. As leveduras são células com um diâmetro médio de cerca de 5 micrómetros, e só podem ser vistas através de um microscópio.

Importa realçar a temperatura de fermentação. Ao fermentar, o mosto liberta calor e eleva a sua temperatura. Pode calcular-se que a temperatura se eleva um grau centígrado por cada grau de álcool que o mosto contém. Quer isto dizer que um mosto que inicia a sua fermentação a 15 °C, e que tem 10% de volume, atingirá uma temperatura da ordem dos 25 °C. A temperatura influencia o desenvolvimento da fermentação. Esta é impossível abaixo dos 12 °C e tanto mais rápida quanto mais elevada for a temperatura. Porém, as temperaturas mais elevadas exterminam as leveduras responsáveis pelos aromas e propiciam o aparecimento da indesejável acidez volátil, pelo que se torna necessário controlá-la, o que pode prolongar o tempo de fermentação de um mosto até às três a quatro semanas. Existem várias formas, mais ou menos sofisticadas, de conseguir controlar a temperatura de fermentação – desde sistemas eléctricos de refrigeração a simples chuveiros sobre cubas de aço inox, passando por adegas bem frescas.

O teor de álcool na bebida é indicado em graus. Por exemplo, uma bebida a 45° tem 45% de álcool. Os vinhos oscilam entre 6 e 18% no seu valor alcoólico; as cervejas entre 3 e 8%. Os licores mistos oscilam entre 8 e 38% (martini, por exemplo).

Transformação de vinho em vinagre

Quando o álcool no vinho se transforma em vinagre, há dois processos envolvidos. O primeiro é relativamente simples. O etanol, o álcool das bebidas, reage com o oxigénio para formar o ácido acético, uma solução diluída à qual damos o nome de vinagre. Isso acontece apenas com uma pequena parte porque o vinho não chega a entrar em contacto com grandes quantidades de oxigénio. O que realmente transforma o vinho em vinagre é a *Acetobacter Aceti*. Esta bactéria, muito comum, produz uma enzima que **converte o etanol em ácido acético**. Pode ser encontrada nas uvas usadas para fazer o vinho, mas o modo mais típico de contaminação é a mosca. É por isso que os vitivinicultores tomam diversas precauções para manter esses insectos longe das suas misturas de fermentação. Uma vez que a *acetobacter* se instala, começa a multiplicar-se e forma uma base de celulose, com aparência de gelatina, a que se dá o nome de *mãe do vinagre*.

Geralmente, a conversão de álcool em vinagre é considerada indesejada, mas nem sempre. O vinagre de vinho é o mais vulgar e mais preferido na maioria das cozinhas de todo o mundo. Este vinagre é feito pelo contacto da *mãe do vinagre* com o vinho comum, para encorajar a produção de ácido acético. Muitas pessoas preferem o vinagre de vinho ao vinagre comum, pois, além de ácido acético, possui outros componentes produzidos apenas pela fermentação original.

Alcoolismo – Perigo das bebidas alcoólicas

Entre os hábitos saudáveis e os perigosos encontramos o consumo do álcool desde tempos pré-históricos. Pode ser usado como anestésico, tónico, desinfectante e faz parte da fórmula de muitos medicamentos.

O álcool etílico, principal ingrediente activo nas bebidas alcoólicas, é produzido pela fermentação do amido ou do açúcar contido por exemplo nas batatas, cereais, mel, frutas, alimentos doces.

Os perigos do álcool residem no facto de, ao contrário do que ocorre com outros alimentos, este não ser digerido. 95% do álcool ingerido é absorvido pela corrente sanguínea, no estômago e no intestino delgado, até uma hora após a ingestão. Os outros 5% são eliminados pelos rins, pelos pulmões e pela pele. O fígado leva 3 a 5 horas para metabolizar completamente 30 ml de álcool. Uma vez na corrente sanguínea, o álcool chega ao cérebro rapidamente agindo como estimulante e produzindo euforia. A seguir produz torpor que pode levar ao sono ou, se ingerido em quantidade, levar à perda da consciência. As bebidas destiladas agem mais rapidamente que o vinho ou a cerveja.

Alguns benefícios: em pequena quantidade, o vinho tinto diminui o risco de ataque cardíaco, provavelmente por reduzir os efeitos do colesterol no sangue evitando a formação de coágulos. O vinho tinto contém bioflavonóides que são antioxidantes e que protegem as células dos danos que ocorrem no corpo pelo consumo de oxigénio. Porém, tem-se observado que mesmo pequenas doses podem causar efeitos negativos, como: aumento da hipertensão, derrame cerebral e alguns tipos de cancro. A sugestão é substituir a bebida pela fruta.

Efeitos negativos do consumo do álcool: ressaca, dor de cabeça, sede, diarreia, náuseas, irritabilidade. Os efeitos mais graves são:

1. **afecta o cérebro e o sistema nervoso:** reduz o fluxo do sangue para o cérebro e intoxica as células cerebrais; pode causar perda de memória, danos neurológicos, e até demência;
2. **afecta o fígado:** este sofre adiposidade, hepatite alcoólica, cirroses, deficiências nutricionais, anemias, etc.;
3. **afecta o coração:** provoca arritmias cardíacas. O consumo prolongado de bebidas alcoólicas aumenta o risco de hipertensão, cardiopatia, enfraquecimento do músculo do miocárdio;
4. **afecta o sistema digestivo:** aumenta a produção de ácido clorídrico agravando as úlceras. Relaxa o esfíncter entre o estómago e o esófago provocando azia pelo refluxo de ácido.

Efeitos nutricionais negativos: leva à desnutrição provocando a deficiência da tiamina, perda de apetite; falta de riboflavina, vitamina B6 e selénio. A falta da vitamina A leva à cegueira nocturna; a falta da vitamina D leva à osteoporose e risco de fracturas. Também afecta o equilíbrio da insulina no sangue, etc.

Efeitos nutricionais positivos: estímulo do apetite e da digestão (usados com moderação). O uso prolongado, em geral, leva à obesidade por estimular o consumo de alimentação mais gordurosa.

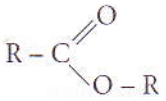
O consumo crónico de bebidas alcoólicas interfere na vida pessoal e familiar; leva à violência e até ao suicídio.

Infelizmente, na sociedade moçambicana são frequentes conflitos familiares causados pelo consumo de bebidas alcoólicas por adultos e por jovens que depois se tornam deliquentes.

O *delirium tremens* é uma forma avançada do alcoolismo. A abstinência pode levar à morte. Na gravidez, a bebida pode influir na malformação do feto.

3.9 Ésteres

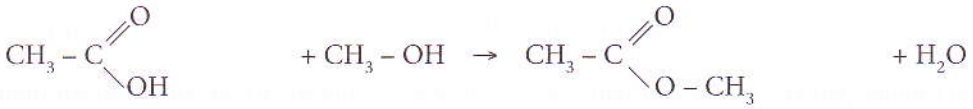
Os ésteres são obtidos pela reacção entre um ácido carboxílico e um álcool, através de uma reacção química chamada esterificação, que produz água e um éster. Apresentam o grupo



3.9.1 Nomenclatura dos ésteres

Na nomenclatura dos ésteres nomeia-se o radical alquilo (R) e adiciona-se o prefixo **-ato** mais o nome do radical arilo (R').

Exemplo:



ácido etanóico	metanol	etanoato de metilo	água

3.10 Éteres

Os éteres têm a fórmula geral ROR'. Os dois grupos, R e R', podem ser derivados de hidrocarbonetos saturados, insaturados ou aromáticos e, para um dado éter, podem ser iguais ou diferentes. A Tabela 7 mostra as fórmulas estruturais e os nomes de alguns éteres.

Os éteres saturados têm pouca reactividade química, mas, pelo facto de dissolverem bem muitas substâncias orgânicas, são frequentemente usados como solventes tanto em laboratórios como em processos industriais. Os álcoois (ROH) e os éteres (ROR') são isómeros, pois têm a mesma fórmula molecular mas fórmulas estruturais diferentes. Por exemplo, a fórmula molecular do etanol e do éter dimetílico é C_2H_6O, mas as fórmulas estruturais são:

CH_3CH_2OH	$CH_3 - O - CH_3$
etanol	dimetil-éter

Estas duas moléculas são muito diferentes nas suas propriedades tanto físicas como químicas. O etanol ferve a 78,3 °C e o éter dimetílico ferve a –23,7 °C. Além disso, no etanol existem ligações intermoleculares por ponte de hidrogénio e, por isso, tem ponto de ebulição elevado. Também apresenta maior solubilidade em água do que o éter dimetílico.

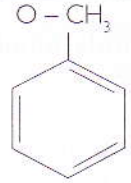
Fórmula	Nome usual	Nome IUPAC	Ponto de ebulição (°C)
$CH_3 - O - CH_3$	Dimetil-éter	Metoxi-metano	–24
$CH_3CH_2 - O - CH_3$	Metil-etil-éter	Metoxi-etano	8
$CH_3CH_2 - O - CH_2CH_3$	Dietil-éter	Etoxi-etano	35
$CH_2 = CH - O - CH = CH_2$	Divinil-éter	————	39
	Anisol	Metoxi-benzeno	154

Tabela 7: Nomes e fórmulas estruturais dos éteres.

3.10.1 Nomenclatura dos éteres

A nomenclatura IUPAC dos éteres contém a palavra **éter** seguida pelos nomes dos dois grupos, em ordem alfabética e finalizada com a terminação **-ílico**.

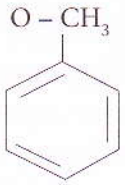
Exemplos:

$CH_3 - O - CH_2 - CH_3$

Metoxi-etano (nomenclatura IUPAC), éter etílico-metílico ou éter etil-metílico (nomenclaturas usuais)

$CH_3 - O - CH_2 - O - CH_2 - CH_3$

Etoxi-etano (nomenclatura IUPAC) éter dietílico ou éter etílico (nomenclaturas usuais)



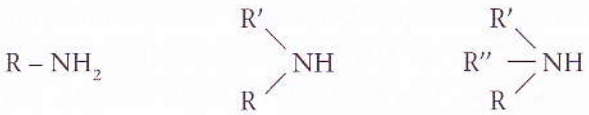
Metoxi-benzeno (nomenclatura IUPAC), éter fenil-metílico (nomenclatura usual) ou, ainda, anisol (nome particular)

3.11 Aminas

As aminas são uma classe de compostos químicos orgânicos azotados derivados do amoníaco e que resultam da substituição parcial ou total dos hidrogénios da molécula por grupos radicais alquilo ou arilo (frequentemente abreviados pela letra R).

3.11.1 Classificação das aminas

As aminas são compostos derivados do amoníaco (NH_3), pela substituição de um, dois, ou três hidrogénios por radicais alquilo ou arilo. Se substituirmos um, dois ou três hidrogénios teremos, respectivamente, aminas primárias ($R - NH_2$), aminas secundárias (R_1R_2NH) ou aminas terciárias ($R_1R_2R_3N$).



Amina primária Amina secundária Amina terciária

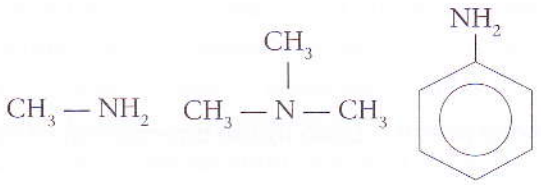
Quando se usam os prefixos *di-* e *tri-*, indica-se que a amina é secundária ou terciária, respectivamente, e com grupos radicais iguais. Quando os grupos são diferentes, estes são nomeados sucessivamente, do menor para o maior, terminando o nome do composto com o sufixo *-amina*. Algumas vezes indica-se o prefixo *amino-*, indicando, de seguida, a posição e o nome do grupo hidrocarboneto.

Outras classificações usuais são aminas alifáticas e aminas aromáticas. Ou, ainda, monoaminas, diaminas, triaminas, etc., conforme o número de grupos amina na molécula.

As aminas podem ser classificadas ainda como:

- simples, quando os grupos alquilo são iguais;
- mistas, quando os grupos alquilo forem diferentes.

Os nomes das aminas são formados com a terminação **-amina**. No entanto, são usados nomes especiais, principalmente para aminas aromáticas:



metilamina trimetilamina fenilamina

Em funções mistas, usa-se o prefixo **amino-**.

Exemplo: Ácido amino-acético.

As metilamina e etalamina são gases. As aminas alifáticas, de 3 a 12 carbonos, são líquidos tóxicos, com «cheiro a peixe»; os pontos de ebulição não são altos porque as pontes de hidrogénio nas aminas são mais fracas do que nos álcoois. Aminas com mais de 12 carbonos são sólidos incolores e inodoros.

As aminas são usadas em certo tipo de sabões, na vulcanização da borracha e em inúmeras sínteses orgânicas. Em particular, as aminas aromáticas são importantíssimas no fabrico de corantes.

3.11.2 Preparação das aminas

As aminas existem em certos compostos vegetais e são formadas na decomposição de peixes.

Um dos processos aparentemente mais simples é a alquilação do amoníaco fazendo-o reagir com um halogeneto de alquilo.

3.11.3 Reacções das aminas

As aminas são denominadas «bases orgânicas», pois apresentam carácter básico fraco, idêntico ao do amoníaco. Estes sais são decompostos por bases fortes, pois os hidróxidos das aminas são instáveis, exactamente como o NH_4OH.

O carácter básico das aminas é devido ao par electrónico livre que existe no azoto, como no NH_3.

As aminas alifáticas primárias são bases um pouco mais fortes que o amoníaco, pois o grupo alquilo «empurra» electrões para um grupo amino, aumentando a densidade electrónica no azoto e facilitando a «captura» do H^+, para formar o $R - NH_3^+$.

As aminas alifáticas secundárias, tendo dois grupos de alquilo, são bases mais fortes que as aminas primárias.

Seguindo este raciocínio, as aminas terciárias deveriam ser ainda mais fortes; no entanto, elas são mais fracas que o próprio NH_3; isto explica-se porque a existência de três grupos alquilo «ao redor» do azoto deixa «pouco espaço» para a fixação do H^+ e para a formação do R_3NH^+; este fenómeno é conhecido, em Química orgânica, pelo nome de «impedimento esterioquímico ou espacial».

As aminas aromáticas são bases muito fracas, pois o par de electrões do azoto é atraído para o anel (fenómeno de ressonância), de modo que o H^+ dificilmente poderá protoná-lo (adicionar-lhe um protão).

Generalizando, podemos dizer que qualquer grupo com atracção de electrões para o hidrogénio irá aumentar a basicidade da amina; caso contrário, a basicidade irá diminuir.

3.12 Amidas

Denomina-se **amida** todo o composto orgânico que possui o azoto ligado directamente a um grupo carbonilo.

As amidas classificam-se conforme o número de grupos acila ligados ao azoto:

- **Primária** – é do tipo $(R - CO)NH_2$, ou seja, há somente um grupo acilo ligado ao azoto;
- **Secundária** – é do tipo $(R - CO)_2NH$, ou seja, há dois grupos acilo ligados ao azoto;
- **Terciária** – é do tipo $(R - CO)_3$, ou seja, tem três grupos acilo ligados ao azoto.

Nota: As amidas secundárias e cíclicas são chamadas imidas.

As proteínas são amidas formadas pela polimerização de aminoácidos.

As amidas são compostos derivados do NH_3 pela substituição de um, dois ou três hidrogénios por radicais acilo.

Ao contrário das aminas, não são comuns amidas com dois ou três radicais no mesmo azoto. No entanto, são comuns amidas com radical alquilo ou arilo no azoto. Estes são compostos «mistos», em parte amida e em parte amina; a letra N (maiúscula) que aparece no nome indica o azoto.

São comuns também amidas secundárias cíclicas, denominadas imidas.

Os nomes das amidas derivam dos ácidos correspondentes, trocando-se a terminação **-óico** ou **-ico** por **«amida»**.

A formamida $(H - CONH_2)$ é um líquido incolor; as demais são sólidas. As amidas mais simples são solúveis em água devido à polaridade das suas moléculas. Os seus pontos de ebulição são altos devido à formação de pontes de hidrogénio duplas, como acontece com os ácidos. As amidas são usadas em inúmeras sínteses; a poliamida mais importante é o *nylon*.

3.12.1 Preparação das amidas

Normalmente as amidas não existem na Natureza. São preparadas em laboratório por exemplo através:

- do aquecimento de sais de amónio: $R - COONH_4R - CONH_2 + H_2O$
- da hidratação de nitrilas (catalisada por H_2SO_4): $R - CN + H_2OR - CONH_2$
- da reacção de cloretos de ácido com amoníaco (ou amina); pode utilizar-se também, em vez de cloreto de acilo, anidridos ou ésteres.

3.12.2 Propriedades químicas

A presença do grupo C = O confere às amidas um carácter polar. Normalmente o grupo C = O não sofre qualquer modificação permanente no decorrer da maior parte das reacções e, por consequência, aparecem intactos nos compostos resultantes. A sua presença, no entanto, determina o comportamento químico das amidas, assim como o dos demais derivados dos ácidos carboxílicos.

3.12.3 Aplicações das amidas

As amidas são utilizadas em muitas sínteses em laboratórios e como intermediários industriais na preparação de medicamentos e outros derivados. O *nylon* é uma poliamida muito importante entre os polímeros. A ureia, de fórmula $CO(NH_2)_2$, é uma diamina do ácido carbónico, é um sólido branco, cristalino, solúvel em água e constitui um dos produtos finais do metabolismo dos animais, sendo eliminada pela urina.

A ureia é muito importante, pois é largamente usada como adubo, na alimentação do gado, como estabilizador de explosivos e na produção de resinas e medicamentos.

Sendo uma diamina, a ureia tem carácter básico um pouco mais forte do que as amidas comuns. A ureia também sofre hidrólise na presença de ácidos ou bases fortes ou, então, sob a acção da enzima urease.

A amida do ácido sulfanílico (sulfanilamida) e outras amidas substituídas relacionadas com ela, têm importância considerável na terapêutica e são conhecidas por sulfamidas.

3.13 Nitrilos

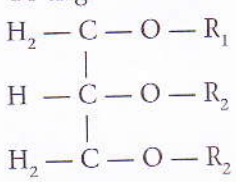
Os nitrilos apresentam o grupo funcional: –CN. De uma maneira geral, pode considerar-se que os nitrilos são obtidos a partir da substituição do ácido cianídrico (HCN). Por esta razão, o ácido cianídrico é considerado formador de nitrilos.

O cianeto de hidrogénio (HCN), nas condições ambientais (25 °C), é um líquido (TF = 13 °C e TE = 26 °C), sendo que a temperaturas pouco elevadas é um gás com cheiro de amêndoa amarga. Foi descoberto em 1782, quando Scheele aqueceu o azul da Prússia com o acido sulfúrico. Por esse motivo foi inicialmente denominado ácido prússico.

3.14 Triglicéridos

Os triglicéridos são conhecidos como óleos ou gorduras (óleo vegetal e gordura), produzidos e armazenados nos organismos vivos para fins de reserva alimentar. Estes são triésteres derivados da combinação do glicerol (um triálcool) com ácidos, especialmente ácidos gordos (ácidos carboxílicos de cadeia alquílica longa), no qual os três grupos hidroxilo (do glicerol) sofreram condensação carboxílica com os ácidos, os quais não precisam ser necessariamente iguais.

Os triglicéridos têm a seguinte fórmula geral:



3.14.1 Exemplos de triglicéridos

Alguns exemplos de triglicéridos em que os três ácidos gordos que fazem parte das suas composições são iguais:

Butirina: ácido butanóico (ou ácido butírico) – um ácido monocarboxílico, saturado, de cadeia aberta, com fórmula molecular, $C_4H_8O_2$, e de fórmula estrutural $CH_3 - CH_2 - CH_2 - COOH$. O nome usual ácido butírico é de origem grega: βουτυρος que significa «manteiga».

Triestearato (triestearina): ácido esteárico – um ácido gordo, saturado, com 18 carbonos, de fórmula química $CH_3(CH_2)_{16}COOH$.

Tripalmitato (tripalmitina): ácido palmítico ou ácido hexadecanóico (nome IUPAC) – um dos ácidos gordos saturados mais comuns, encontrados quer em animais, quer em plantas. Como o próprio nome indica, é o principal (e em maior quantidade) componente do óleo de palma. O leite e os seus derivados (manteiga, queijo) incluindo a carne bovina, também o contêm. O éster do ácido palmítico chama-se palmitato.

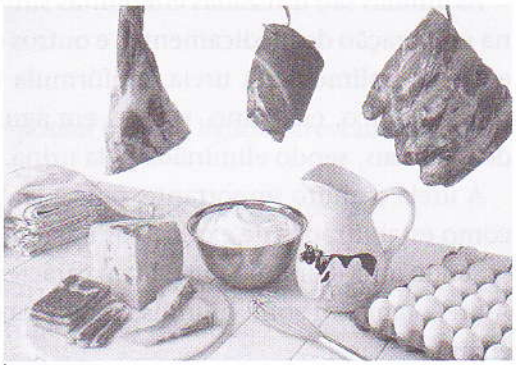


Figura 7: O leite e os seus derivados, assim como a carne, contêm ácido palmítico.

Trioleato (trioleína): O ácido oleico é um ácido carboxílico uma vez que possui um grupo funcional –COOH. O ácido oleico é um ácido gordo de cadeia longa, possuindo 18 átomos de carbono na sua estrutura. Por possuir uma dupla ligação entre os carbonos é chamado ácido gordo insaturado.

Os ácidos gordos são uma classe de compostos orgânicos que constituem os lípidos, os quais são vitais na construção da membrana celular, estando presentes na epiderme, a qual protege e faz parte da barreira da pele evitando a sua desidratação, por perda de água transepidérmica. O ácido oleico é um ácido gordo essencial, que participa no nosso metabolismo, desempenhando um papel fundamental na síntese das hormonas.

Triricinoleato (triricinoleína): ácido ricinoleico (ácido 12-hidroxi-9-cis-octadecenóico) é um ácido gordo que ocorre naturalmente no óleo de rícino. Quimicamente, difere do ácido oleico por ter um grupo hidroxilo no décimo segundo carbono (a partir do grupo carboxílico). O ácido ricinoleico é fabricado industrialmente por saponificação ou destilação fraccionada de óleo de rícino hidrolisado.

3.14.2 Propriedades químicas

Os triglicéridos são compostos essencialmente apolares, pois as regiões polares dos seus precursores desapareceram na formação das ligações do tipo éster. Por essa razão, os triglicéridos constituem moléculas muito hidrofóbicas. São insolúveis em água e solúveis em solventes orgânicos, como o álcool, a benzina, o éter e o clorofórmio.

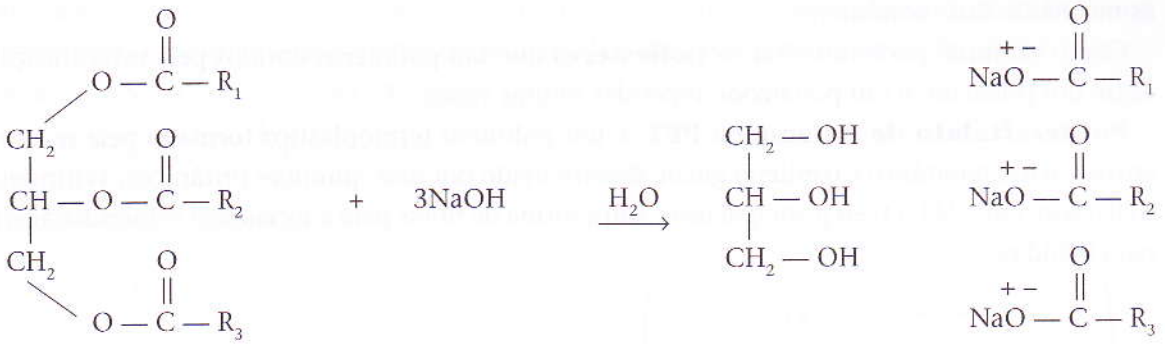
Os triglicéridos podem ser hidrolisados libertando ácidos gordos e glicerol. Se esta hidrólise for feita em meio alcalino, formam-se sais de ácidos gordos, os sabões, e o processo é chamado saponificação. É este o processo de fabrico de sabão a partir de gordura animal num meio básico com NaOH ou KOH.

Figura 8: Os sabões são produzidos através do processo de saponificação.

3.14.2.1 Reacção de saponificação

A reacção básica de saponificação pode ser representada pela seguinte equação:

Éster de ácido gordo + Base forte → Álcool + Sal de ácido gordo (sabão)



4. Macromoléculas e polímeros

4.1 Polímeros sintéticos

Macromolécula é uma molécula orgânica gigantesca, de elevada massa molecular relativa, constituída por unidades estruturais que se repetem.

As substâncias constituídas por macromoléculas são denominadas polímeros e as unidades estruturais que se repetem, monómeros. A reacção de síntese dos polímeros a partir dos monómeros é chamada polimerização.

Os plásticos são constituídos por grandes moléculas (macromoléculas), chamadas polímeros, que, dependendo da sua composição (unidades básicas ou monómeros), apresentarão propriedades físicas e químicas diferentes. As estruturas químicas e a massa molar do polímero determinam as suas propriedades físico-químicas. A resistência à chama, a cristalinidade, a estabilidade térmica, a resistência à acção química e propriedades mecânicas determinam a utilidade do polímero.

Os materiais plásticos são cada vez mais utilizados no quotidiano, sendo que, em geral, a sua incineração causa danos ao meio ambiente.

4.2 Classificação dos polímeros

4.2.1 Polímeros de adição

O **polietileno** (ou **polieteno**, de acordo com a denominação oficial da IUPAC), é o polímero mais simples quimicamente. É representado pela cadeia $(CH_2 - CH_2)_n$. Devido à sua alta produção mundial, é também o mais barato, sendo um dos tipos de plástico mais comum. É quimicamente inerte. Obtém-se pela polimerização do etileno (de fórmula química $CH_2 = CH_2$), e chamado de eteno (pela IUPAC), de que deriva o seu nome.

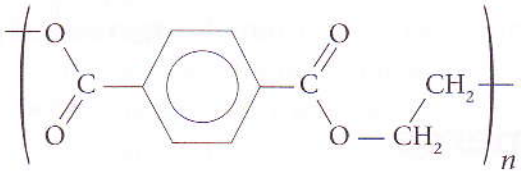
Figura 9: Artigos de polietileno.

4.2.2 Polímeros de condensação

Os polímeros de condensação são obtidos pela reacção de dois monómeros, com a eliminação de uma substância mais simples (como a água, o ácido clorídrico) e, às vezes, por rearranjos entre as moléculas dos monómeros.

Como exemplo podemos citar os **poliésteres** que são polímeros obtidos pela estratificação entre um poliácido e um poliálcool, repetidas muitas vezes.

Politereftalato de etileno, ou **PET**, é um polímero termoplástico formado pela reacção entre o ácido tereftálico e o etileno glicol, desenvolvido por dois químicos britânicos, Whinfield e Dickson, em 1941. O seu principal uso é sob a forma de fibras para a tecelagem e de embalagens para bebidas.



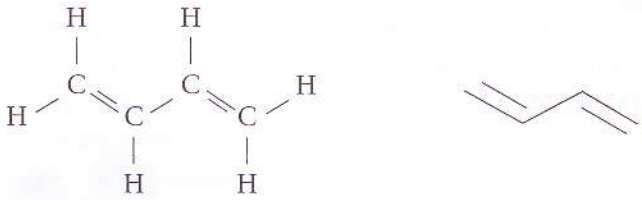
Poli(etileno tereftalato)

Quando aquecidos a temperaturas adequadas, estes plásticos amolecem, fundem e podem ser novamente moldados, o que significa que podem ser reprocessados diversas vezes pelo mesmo ou por outro processo de transformação, dadas as suas propriedades termoplásticas.

4.2.3 Elastómeros

Um elastómero consiste num material com propriedades semelhantes às da borracha, que tem a possibilidade de sofrer deformações por acção de uma força, recuperando a sua forma original quando essa força é retirada. Uma borracha natural ou sintética ou um material borrachoso como é o caso do policloropreno e copolímeros de butadieno são elastómeros.

4.2.3.1 Polibutadieno



Butadieno

1,3-Butadieno é um simples dieno conjugado. É um importante produto químico industrial usado como um monómero na produção de borracha sintética. Quando a palavra **butadieno** é usada, na maioria das vezes, refere-se ao isómero 1,3-butadieno.

O nome «butadieno» pode também referir-se ao isómero 1,2-butadieno, um dieno cumulado.

4.2.3.2 Poliuretanos

Os uretanos termoplásticos não possuem a resistência térmica e a deformação permanente dos termofixos, mas a maioria das propriedades é similar. Estão disponíveis numa ampla faixa de dureza e em numerosas formas, de vários fabricantes. Uretanos são produtos da reacção de um diisocianato e de um glicol poliéster ou poliéter de cadeia longa ou curta ou de caprolactonas.

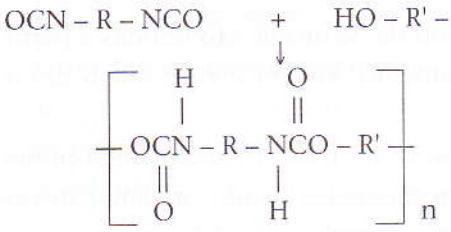


Figura 10: Esquema de síntese do poliuretano.

Os poliuretanos são amplamente aplicados em espumas rígidas e flexíveis, em elastómeros duráveis e em adesivos de alto desempenho, em selantes, em fibras, em vedações, em preservativos, em carpetes, em peças de plástico rígido e em tintas.

4.2.4 Fibras têxteis

Fibra têxtil é a matéria-prima fibrosa a partir da qual os tecidos têxteis são fabricados. As fibras são transformadas em fios pelo processo de fiação usando como matéria-prima fibras apropriadas para o uso têxtil.

Os fios têxteis diferem entre si e dependem do comprimento das fibras, que podem ser longas, como as fibras de seda, ou curtas, como por exemplo as fibras de algodão ou lã. Entre as naturais, a do algodão é certamente a mais importante, e representa, aproximadamente, 50% da produção mundial anual de fibras. As fibras animais são responsáveis por 6% da produção mundial, de entre as quais a lã é a mais importante.

Figura 11: Lã.

4.2.4.1 Classificação das fibras têxteis

As fibras têxteis podem ser fibras naturais e não-naturais.

Fibras naturais

As fibras naturais são as fibras retiradas prontas da Natureza. Podem ser classificadas quanto à sua origem em: vegetal, animal e mineral.

Fibras de origem vegetal: São as fibras obtidas dos caules, sementes, folhas ou frutos de vegetais, sendo as mais comuns o algodão e o linho.

Figura 12: Algodão.

Fibras de origem animal: São fibras obtidas de pêlos ou secreções de animais como a lã e a seda.

Fibras de origem mineral: Existem vários tipos de fibras de origem mineral, entre elas: a crisotila, a crocidolita e a fibra de basalto.

Fibras não-naturais

Fibras não-naturais são fibras que não são retiradas prontas da Natureza; são obtidas a partir de polímeros que no final são moldados em forma de filamento. Podem dividir-se em fibras artificiais e sintéticas.

Fibras artificiais: São fibras produzidas pelo Homem, porém, utilizando como matéria-prima polímeros naturais como a celulose. Estes polímeros são regenerados dando origem a novas fibras. As mais comummente usadas são a viscose, o acetato, o lyocel e o modal.

Fibras sintéticas: São fibras produzidas pelo Homem usando como matéria-prima produtos da indústria petroquímica. As mais conhecidas são o poliéster (PES), a poliamida (PA), o acrílico (PAC), o polipropileno (PP) e o poliuretano elastómerico (PUR).

4.3 Polímeros sintéticos e sua influência no ambiente

A maioria dos plásticos é feita de matérias-primas que derivam do óleo de crude. São difíceis de reciclar, pelo que muitas das fontes utilizadas para os produzir não podem ser novamente usadas. A maioria dos plásticos não deve ser queimada porque liberta fumos tóxicos. Não se decompõem naturalmente e são, por essa razão, denominados **não biodegradáveis**.

A maior parte dos resíduos não biodegradáveis é frequentemente enterrado em covas enormes escavadas até grandes profundidades no solo, os chamados **aterros**. Além da enorme quantidade de terra que é retirada, os aterros têm inúmeras desvantagens. Os plásticos que se encontram nas lixeiras podem libertar uma mistura de gases, um dos quais metano, que pode ser explosivo. A água da chuva pode escorrer através dos detritos formando uma espécie de lama tóxica. A lama tóxica é perigosa e escoa-se para os lençóis de água subterrâneos.

Em suma, os polímeros sintéticos ou plásticos contribuem bastante para a poluição do meio ambiente, pondo em risco a saúde pública, a vida das plantas e dos animais.

4.4 Polímeros naturais

4.4.1 Glícidos ou carboidratos

A classe dos glícidos (do grego *glicos*, «doce») abrange desde o açúcar comum a compostos muito complexos, como a celulose e o amido, que são produzidos nos vegetais pelo processo da fotossíntese e transformados no processo de respiração, conforme ilustra a Figura 13.

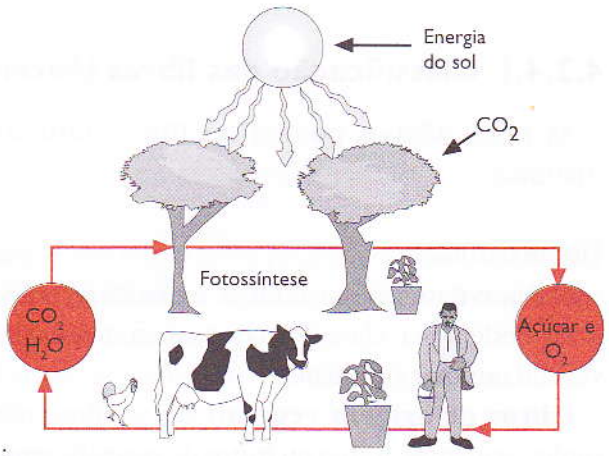


Figura 13: Ciclo fotossíntese/respiração.

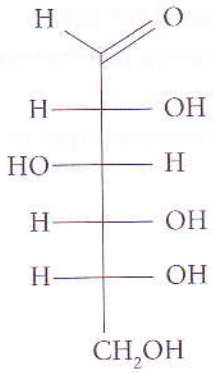
Os glícidos são também chamados açúcares, pois o açúcar comum pertence a esta classe. Também são designados por **hidratos de carbono ou carboidratos**, pois muitos destes compostos obedecem à fórmula geral $C_x(H_2O)_y$.

$$6CO_2 + 12H_2O \xrightarrow[\text{clorofila}]{\text{energia luminosa}} C_6H_{12}O_6 + 6O_2 + 6H_2O$$

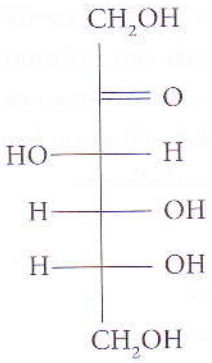
dióxido de carbono água glicose oxigénio água

Glícidos ou **carboidratos** são compostos orgânicos de função mista do tipo poliálcool-aldeído ou poliálcool-cetona e outros compostos que, por hidrólise, formam poliálcoois-aldeídos e/ou poliálcoois-cetonas.

Exemplos:



D-Glucose



D-Frutose

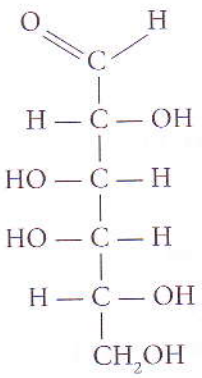
Figura 14: Alimentos que contêm glícidos.

4.4.2 Classificação dos glícidos

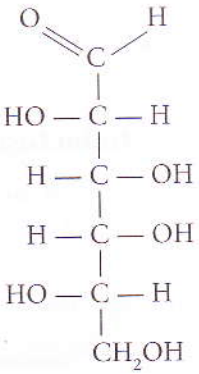
Os glícidos classificam-se em: monossacarídeos, oligossacarídeos (dissacarídeos) e polissacarídeos.

4.4.2.1 Monossacarídeos

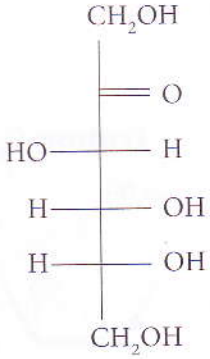
Os monossacarídeos têm, geralmente, sabor adocicado. A sua fórmula estrutural é $C_n(H_2O)_n$, onde o n pode variar de 3 a 8 (trioses, tetroses, pentoses, hexoses, heptoses e octoses), sendo os mais importantes os pentoses e hexoses. Não sofrem hidrólise.



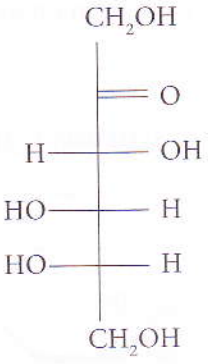
D-Galactose



L-Galactose



D-Frutose



L-Frutose

A **glicose** ou **glucose** é o carboidrato mais importante na biologia. As células usam-na como fonte de energia e intermediário metabólico. A glucose é um dos principais produtos da fotossíntese e inicia a respiração celular em procariotas e eucariotas. É um cristal sólido de sabor adocicado, de fórmula molecular $C_6H_{12}O_6$, encontrado na Natureza na forma livre ou combinada.

A frutose é um monossacarídeo ($C_6H_{12}O_6$), com os carbonos dispostos em anel, muito encontrado em frutas. É mais doce que a sacarose, que é o açúcar refinado comum. A frutose, combinada com a glucose, forma a sacarose (cana-de-açúcar), que é um dissacarídeo. A frutose também é encontrada em cereais, vegetais e no mel.

A galactose é um açúcar monossacarídeo. O seu papel biológico é energético e é encontrado como componente do dissacarídeo lactose que existe no leite. É obtido pela hidrólise da lactose. A galactose é, também, um constituinte importante dos glicolípidos, dos proteoglicanos e das glicoproteínas. A galactose não é tão doce como a glicose e também não é solúvel em água.

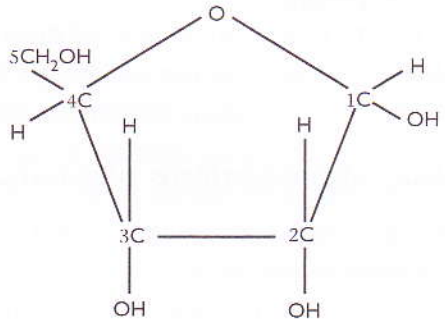
A manose é um açúcar da série de carboidratos de seis carbonos. A manose entra na corrente de metabolismo dos carboidratos pela fosforilação e conversão de frutose-6-fosfato.

Os monossacarídeos, ou açúcares simples, constituem as moléculas dos carboidratos, que são relativamente pequenas, solúveis em água e não hidrolisáveis.

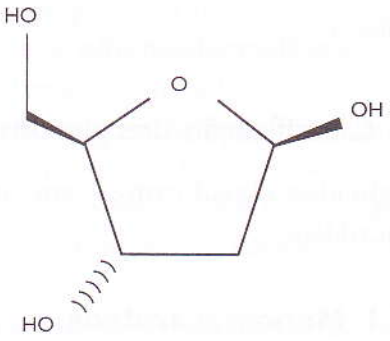
Pentoses

Ribose: $C_5H_{10}O_5$ – entra na constituição do ARN.

Desoxirribose: $C_5H_{10}O_5$ – entra na constituição do ADN.



ribose

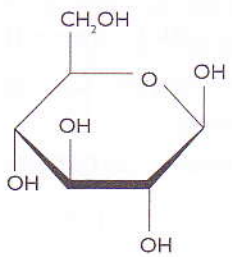


desoxirribose

As pentoses são monossacarídeos de 5 carbonos. Para os seres vivos, as pentoses mais importantes são a ribose e a desoxirribose que entram na composição química dos ácidos nucleicos, os quais comandam e coordenam as funções celulares.

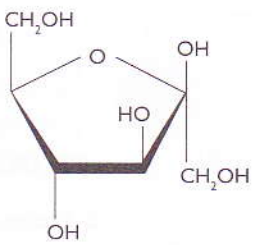
Hexoses

Glicose: $C_6H_{12}O_6$



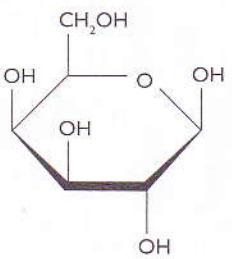
D-Glucose

Frutose: $C_6H_{12}O_6$



D-Frutose

Galactose: $C_6H_{12}O_6$

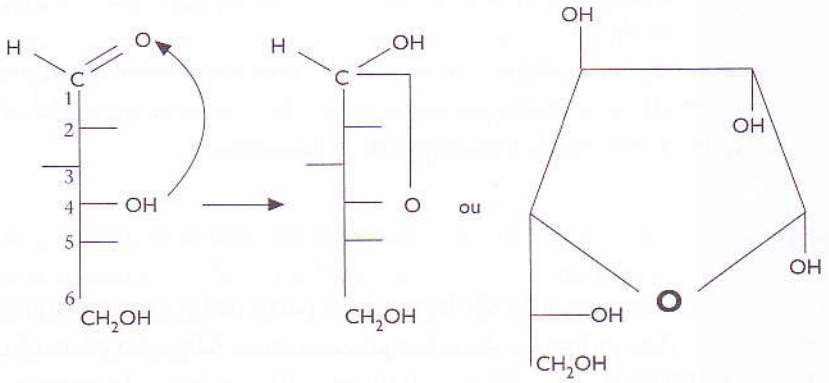


D-Galactose

As hexoses são monossacarídeos de 6 carbonos, que obedecem à fórmula geral $C_nH_{2n}O_n$ ($n = 6$). As hexoses mais importantes são a glicose, a frutose e a galactose, principais fontes de energia para os seres vivos. Ricas em energia, as hexoses constituem os principais combustíveis das células. São naturalmente sintetizadas por fotossíntese.

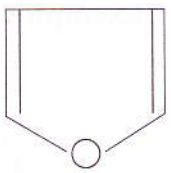
4.4.2.2 Estrutura dos monossacarídeos

Os monossacarídeos apresentam muitos isómeros ópticos devido aos vários carbonos assimétricos que possuem. Outro facto importante na estrutura dos monossacarídeos é o fenómeno de **ciclização** da molécula: o grupo aldeído de uma aldose (ou o grupo cetona de uma cetose) pode reagir com uma oxidrina da própria molécula, dando uma cadeia fechada ou cíclica, conforme as estruturas abaixo representadas:

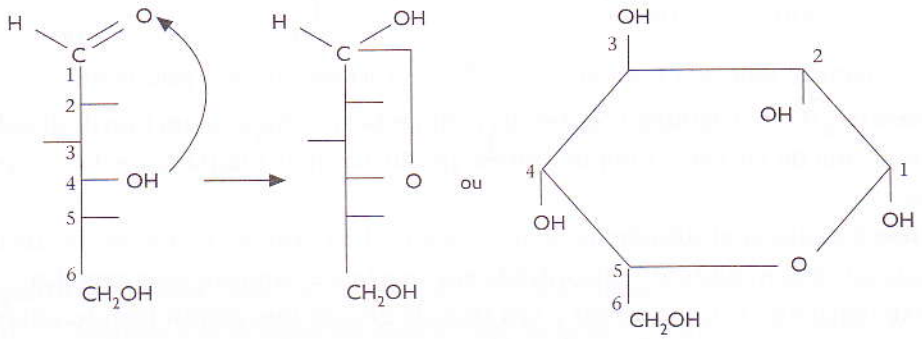


glicose glicofuranose

Neste caso, a ciclização ocorreu no carbono número 4, dando origem a um anel de 5 átomos (4 carbonos e 1 oxigénio). Como esse anel lembra o composto denominado furano a forma cíclica é chamada de furanóide ou furanose.

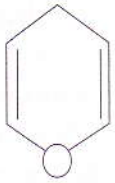


No entanto, a ciclização pode ocorrer também no carbono número 5 (o que é mais comum):



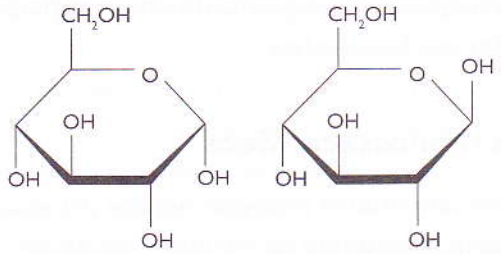
glicose glicopiranose

Como esse anel lembra o composto denominado pirano, essa forma cíclica é denominada **piranóica** ou **piranose**.



Um facto interessante é que, no instante da ciclização do carbono 1, este pode assumir uma de duas posições originando compostos diferentes.

À esquerda, a oxidrila do carbono 1 está na posição **cis** em relação à oxidrila do carbono – α-**glicose**. À direita, está na posição **trans** em relação à oxidrila do carbono 2 – β-**glicose**.



Quando α-glicose ou β-glicose puras são colocadas em água, uma transforma-se espontaneamente na outra, através da glicose de cadeia aberta; essa transformação é chamada mutarrotação:

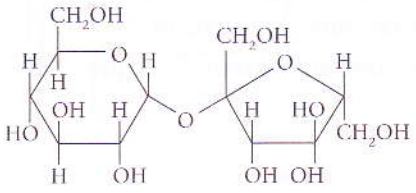
α-glicose ⇄ glicose acíclica ⇄ β-glicose
(+112,2°) (+18,7°)

Numa solução aquosa de glicose, as três estruturas existem simultaneamente mantendo-se em equilíbrio dinâmico. Por esse motivo, o poder rotatório específico da solução é +52,7°, o qual representa uma média ponderada dos desvios da α-glicose e da β-glicose.

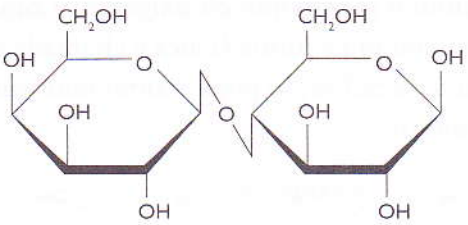
4.4.2.3 Dissacarídeos

São carboidratos designados glicosídeos, pois são formados a partir da ligação de 2 monossacarídeos através de ligações especiais denominadas «ligações glicosídicas». A ligação glicosídica ocorre entre o carbono anomérico de um monossacarídeo e qualquer outro carbono do monossacarídeo seguinte, através dos seus grupos hidroxilo e com a saída de uma molécula de água.

Exemplos:



Sacarose (glicose + frutose)



Lactose (glicose + galactose)

A sacarose ($C_{12}H_{22}O_{11}$), também conhecida como açúcar de mesa, é um tipo de glícido formado por uma molécula de glicose e uma de frutose produzida pela planta ao realizar o processo de fotossíntese.

A maltose é a principal substância de reserva da célula vegetal, é também a junção de duas moléculas de glicose. A maltose é encontrada em vegetais e tem função energética.

A lactose (galactose β-1,4 glucose) é um tipo de glícido que possui ligação glicosídica. É o açúcar presente no leite e seus derivados. A lactose é formada por dois carboidratos menores, chamados monossacarídeos, a glicose e a galactose, sendo, portanto, um dissacarídeo.

Os dissacarídeos são solúveis em água, mas, como não são carboidratos simples como os monossacarídeos, necessitam de ser quebrados na digestão para que sejam aproveitados pelos organismos como fonte de energia.

Os glicosídeos podem ser formados também pela ligação de um carboidrato a uma estrutura não-carboidrato, como uma proteína, por exemplo.

4.4.2.4 Polissacarídeos

Os polissacarídeos sofrem hidrólise produzindo grande quantidade de monossacarídeos. Ocorrem no talo e folhas vegetais e na camada externa do revestimento de grãos. São insolúveis em água.

Os polissacarídeos, ou açúcares múltiplos, são carboidratos formados pela união de mais de dez moléculas de monossacarídeos, constituindo, assim, um polímero de monossacarídeos, geralmente de hexoses. Ao contrário dos mono e dos dissacarídeos, os polissacarídeos são insolúveis em água; não alteram, pois, o equilíbrio osmótico das células e prestam-se muito bem à função de armazenamento ou reserva nutritiva. De acordo com a função que exercem, os polissacarídeos classificam-se em energéticos e estruturais. Os polissacarídeos energéticos têm função de reserva nutritiva. Os mais importantes são o amido e o glicogénio.

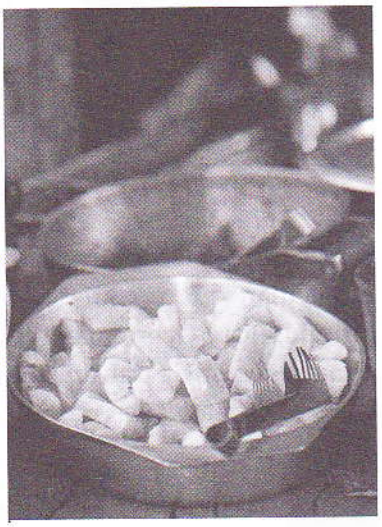


Figura 15: A mandioca é uma fonte de amido.

O amido é o principal produto de reserva nutritiva vegetal, geralmente encontrado no órgão de reserva nutritiva, como raízes do tipo tuberosa (mandioca, batata doce, cará), caules do tipo tubérculo, frutos e sementes. Constitui um polímero de glicose (mais ou menos 1400 unidades de glicose) com ligações glicosídicas.

O amido constitui-se de dois tipos diferentes de polissacarídeos: a amilose com cerca de 1000 unidades de glicose numa longa cadeia não ramificada enrolada em hélice e a amilopectina com cerca de 48 a 60 unidades de glicose dispostas em cadeias mais curtas e ramificadas.

O amido é sintetizado em organelas denominadas plastídeos: cromoplastos das folhas e amilo-plastos de órgãos de reserva, a partir da polimerização da glicose, resultante da fotossíntese.

n moléculas de glicose formam amido + água

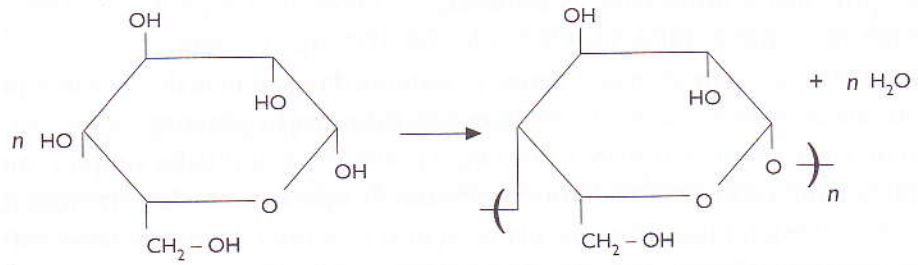


Figura 16: Síntese do amido.

O glicogénio é o polissacarídeo de reserva nutritiva dos animais; é encontrado, principalmente, nos músculos. Também é o produto de reserva dos fungos. Constitui um polímero de glicose (mais ou menos 30 000 resíduos de glicose) com ligações glicosídicas e várias ramificações.

Os polissacarídeos estruturais entram na formação de algumas estruturas do corpo dos seres vivos. Os mais importantes são a celulose e a quitina.

A quitina é um polissacarídeo que possui azoto nas suas unidades de acetilglicosamina. Constitui o exoesqueleto dos artrópodes e é também encontrada na parede celular dos fungos. A quitina é um polímero de acetilglicosamina com ligações β.

A celulose, de fórmula $(C_6H_{10}O_5)_n$, é um polímero de cadeia longa composto de um só monómero (glicose), classificado como polissacarídeo ou carboidrato. É um dos principais constituintes das paredes celulares das plantas (cerca de 33% do peso da planta), em combinação com a lignina, com a hemicelulose e a pectina e não é digerível pelo Homem, constituindo uma fibra dietética.

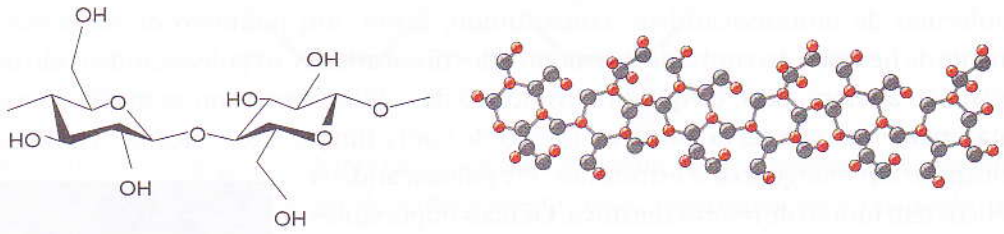


Figura 17: Estrutura da celulose.

5. Ácidos nucleicos

Ácido nucleico é um tipo de composto químico, de elevado peso molecular, que possui ácido fosfórico, açúcares e bases purínicas e pirimidínicas. Ocorrem em todas as células vivas e são responsáveis pelo armazenamento e transmissão da informação genética e pela sua tradução que é expressa através da síntese precisa das proteínas.

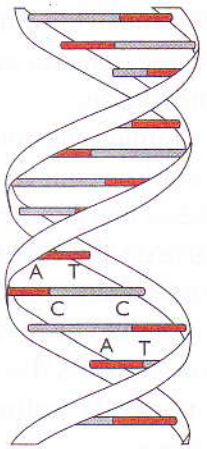


Figura 18: Estrutura do ADN.

5.1 Ácido desoxirribonucleico

O **ácido desoxirribonucleico** (**ADN**, em português: *ácido desoxirribonucleico*; ou **DNA**, em inglês: *deoxyribonucleic acid*) é um composto orgânico, cujas moléculas contêm as instruções genéticas que coordenam o desenvolvimento e funcionamento de todos os seres vivos e alguns vírus. O seu papel principal é armazenar as informações necessárias para a construção das proteínas e ARNs. Os segmentos de ADN que contêm a informação genética são denominados genes. O restante da sequência de ADN tem importância estrutural ou está envolvido na regulação do uso da informação genética.

Do ponto de vista químico, o ADN é um longo polímero de unidades simples (monómeros) de nucleotídeos, cujo cerne é formado por moléculas de açúcares e fosfato intercalados, unidos por ligações fosfodiéster. Ligada à molécula de açúcar está uma de quatro bases nitrogenadas. A sequência de bases ao longo da molécula de ADN constitui a informação genética. A leitura destas sequências é feita através do código genético que especifica a sequência linear dos aminoácidos das proteínas.

5.2 Ácido ribonucleico

O **ácido ribonucleico** (sigla em português: **ARN** e em inglês, **RNA**, *ribonucleic acid*), é o responsável pela síntese de proteínas da célula. O ARN é um polímero de nucleótidos, geralmente em cadeia simples, que pode ser dobrado, por vezes. As moléculas formadas por ARN possuem dimensões muito inferiores às formadas por ADN.

O ARN é constituído por uma ribose, por um grupo fosfato e por uma base azotada (nitrogenada). A composição do ARN é muito semelhante ao do ADN (ácido desoxirribonucleico), contudo apresenta algumas diferenças: o ARN é formado por uma cadeia simples de nucleotídeos, e não uma de dupla hélice como o ADN. Um filamento de ARN pode dobrar-se de tal modo que parte das suas próprias bases se conseguem emparelhar umas com as outras. Tal emparelhamento intramolecular de bases é um determinante importante da forma do ARN. Assim, formando pontes intracadeia, o ARN é capaz de assumir uma variedade muito maior de formas moleculares tridimensionais complexas do que a dupla hélice de ADN. O ARN tem o açúcar ribose nos seus nucleotídeos em vez da desoxirribose encontrada no ADN. Como os nomes sugerem, os dois açúcares diferem na presença ou ausência de apenas um átomo de oxigénio. Os grupos de açúcar do ARN contêm um par oxigénio-hidrogénio ligado ao carbono 2', mas só um átomo de hidrogénio é ligado ao carbono 2' nos grupos de açúcar do ADN.

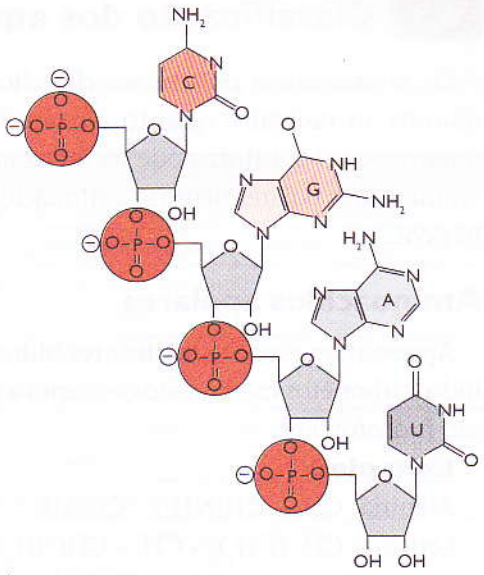


Figura 19: Fórmula estrutural da molécula de ARN.

6. Aminoácidos

Um **aminoácido** é uma molécula orgânica formada por átomos de carbono, hidrogénio, oxigénio e azoto unidos entre si de maneira característica. Alguns aminoácidos também podem conter enxofre. Os aminoácidos são divididos em quatro partes: o grupo amina (NH_2), o grupo carboxílico (COOH), hidrogénio, carbono alfa (todas as partes se ligam a ele), e um substituinte característico de cada aminoácido. Os aminoácidos unem-se através de ligações peptídicas, formando as proteínas. Para que as células produzam as suas proteínas, precisam de aminoácidos, que podem ser obtidos a partir da alimentação ou fabricados pelo próprio organismo.

6.1 Ocorrência de aminoácidos

Os aminoácidos alfa (cerca de vinte) são constituintes de todas as proteínas e peptídeos, logo, de toda a matéria viva.

Todos os aminoácidos constituintes das proteínas são alfa aminoácidos. As proteínas são alfapolímeros formados por alfa-aminoácidos. Alguns autores relatam que para formar uma proteína é necessária uma cadeia com mais de 50 aminoácidos. Uma cadeia formada por dois alfa-aminoácidos é um dipeptídeo; até 50 alfa-aminoácidos é um polipeptídeo.

6.2 Fórmula geral α-aminoácidos

Os α-aminoácidos apresentam a fórmula geral: R – $CH(NH_2)$ – COOH na qual R é uma cadeia orgânica. No aminoácido glicina o substituinte R é o hidrogénio. O carbono ligado ao substituinte R é denominado carbono 2 ou alfa.

6.3 Classificação dos aminoácidos

Os aminoácidos podem ser classificados nutricionalmente quanto ao radical e quanto ao seu destino. A classificação quanto ao substituinte pode ser feita em aminoácidos apolares, aminoácidos polares neutros, aminoácidos ácidos e aminoácidos básicos.

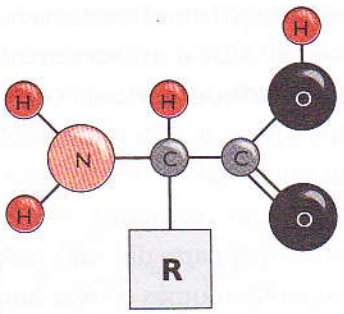


Figura 20: Estrutura geral dos aminoácidos.

Aminoácidos apolares

Apresentam como substituintes hidrocarbonetos apolares ou hidrocarbonetos modificados, excepto a glicina. Os substituintes são hidrofóbicos.

Exemplos:

Alanina: $CH_3 - CH(NH_2) - COOH$;
Leucina: $CH_3 (CH_2)_3 - CH_2 - CH(NH_2) - COOH$;
Valina: $CH_3 - CH(CH_3) - CH(NH_2) - COOH$;
Isoleucina: $CH_3 - CH_2 - CH(CH_3) - CH(NH_2) - COOH$;
Prolina: $- CH_2 - CH_2 - CH_2 -$ ligando o grupo amino ao carbono alfa;
Fenilalanina: $C_6H_5 - CH_2 - CH(NH_2) - COOH$;
Triptofano: R aromático $- CH(NH_2) - COOH$;
Metionina: $CH_3 - S - CH_2 - CH_2 - CH(NH_2) - COOH$

Aminoácidos polares neutros

Apresentam substituintes que tendem a formar ligação de hidrogénio.

Exemplos:

Glicina: $H - CH(NH_2) - COOH$;
Serina: $OH - CH_2 - CH(NH_2) - COOH$;
Treonina: $OH - CH(CH_3) - CH(NH_2) - COOH$;
Cisteína: $SH - CH_2 - CH(NH_2) - COOH$;
Tirosina: $OH - C_6H_4 - CH_2 - CH(NH_2) - COOH$;
Asparagina: $NH_2 - CO - CH_2 - CH(NH_2) - COOH$;
Glutamina: $NH_2 - CO - CH_2 - CH_2 - CH(NH_2) - COOH$

Aminoácidos ácidos

Apresentam substituintes com grupo carboxílico. São hidrófilos.

Exemplos:

Ácido aspártico: $HCOO - CH_2 - CH(NH_2) - COOH$;
Ácido glutâmico: $HCOO - CH_2 - CH_2 - CH(NH_2) - COOH$

Aminoácidos básicos

Apresentam substituintes com o grupo amino. São hidrófilos.

Exemplos:

Arginina: $- CH(NH_2) - COOH$;
Lisina: $NH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH(NH_3) - COOH$;
Histidina: $H - (C_3H_2N_2) - CH_2 - CH(NH_2) - COOH$

6.4 Nomenclatura dos aminoácidos

Na nomenclatura dos aminoácidos, a numeração dos carbonos da cadeia principal é iniciada a partir do carbono do grupo carboxilo.

Nome	Símbolo	Abreviatura	Nomenclatura
Glicina ou Glicocola	Gly, Gli	G	Ácido 2-aminoacético ou ácido 2-amino-etanóico
Alanina	Ala	A	Ácido 2-aminopropiónico ou ácido 2-amino-propanóico
Leucina	Leu	L	Ácido 2-aminoisocapróico ou ácido 2-amino-4-metil-pentanóico
Valina	Val	V	Ácido 2-aminovalérico ou ácido 2-amino-3-metil-butanóico
Isoleucina	Ile	I	Ácido 2-amino-3-metil-n-valérico ou ácido 2-amino-3-metil-pentanóico
Prolina	Pro	P	Ácido pirrolidino-2-carboxílico
Fenilalanina	Phe ou Fen	F	Ácido 2-amino-3-fenil-propiónico ou ácido 2-amino-3-fenil-propanóico
Serina	Ser	S	Ácido 2-amino-3-hidroxi-propiónico ou ácido 2-amino-3-hidroxi-propanóico
Treonina	Thr, The	T	Ácido 2-amino-3-hidroxi-n-butírico
Cisteina	Cys, Cis	C	Ácido 2-bis-(2-amino-propiónico)-3-dissulfeto ou ácido 3-tiol-2-amino-propanóico
Tirosina	Tyr, Tir	Y	Ácido 2-amino-3-(p-hidroxifenil)propiónico ou paraidroxifenilalanina
Asparagina	Asn	N	Ácido 2-aminossuccionâmico
Glutamina	Gln	Q	Ácido 2-aminoglutarâmico
Aspartato ou Ácido aspártico	Asp	D	Ácido 2-aminossuccínico ou ácido 2-amino-butanodióico
Glutamato ou Ácido glutâmico	Glu	E	Ácido 2-aminoglutárico
Arginina	Arg	R	Ácido 2-amino-4-guanidina-n-valérico
Lisina	Lys, Lis	K	Ácido 2,6-diaminocapróico ou ácido 2-6-diaminoexanóico
Histidina	His	H	Ácido 2-amino-3-imidazolpropiónico
Triptofano	Trp, Tri	W	Ácido 2-amino-3-indolpropiónico
Metionina	Met	M	Ácido 2-amino-3-metiltio-n-butírico

Tabela 8: Nomenclatura dos aminoácidos.

Observação: A numeração dos carbonos da cadeia principal pode ser substituída por letras gregas a partir do carbono 2 (α).

Exemplo:

Ácido 2-amino-3-metil-pentanóico = Ácido α-amino-β-metil-pentanóico.

6.5 Obtenção de aminoácidos

6.5.1 Hidrólise de proteínas

As proteínas são moléculas formadas por até milhares de aminoácidos unidos por ligações peptídicas (que ocorrem entre o grupo carboxilo de um aminoácido e o grupo amino de outro). Essas ligações podem ser quebradas por hidrólise, produzindo uma mistura complexa de aminoácidos.

6.5.2 Síntese

Síntese de Hoffmann, síntese de Strecker e *síntese de Gabriel* são métodos sintéticos para a obtenção de alfa-aminoácidos, como mostra o esquema:

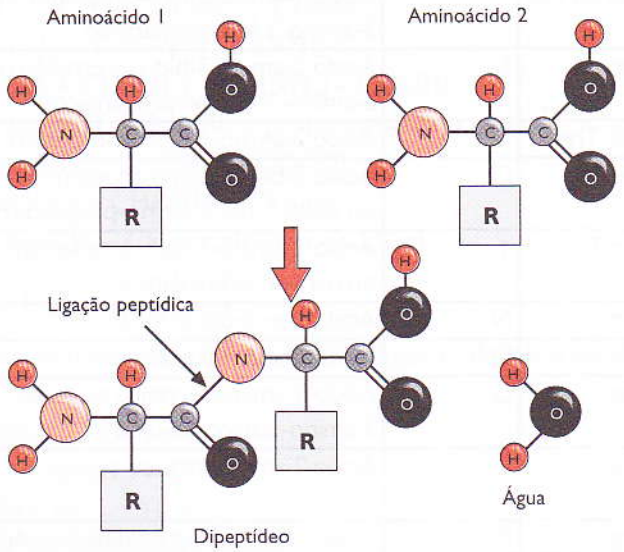


Figura 21: Esquema da obtenção de α-aminoácidos.

6.6 Propriedades

Organolépticas

Incolores. A maioria, de sabor adocicado.

Físicas

Sólidos com solubilidade variável em água. Apresentam actividade óptica por possuírem carbono assimétrico, em geral, na forma levogira. A glicina é solúvel em água e não apresenta actividade óptica.

Químicas

O grupo carboxílico (–COOH) na molécula confere ao aminoácido uma característica ácida e o grupo amino ($–NH_2$) uma característica básica. Por isso, os aminoácidos apresentam um carácter anfótero, ou seja, reagem tanto com ácidos como com bases formando sais orgânicos.

7. Borracha natural

A **borracha natural** é o produto primário da coagulação do látex da seringueira.

Actualmente, a borracha sintética, concorrente do elastómero natural em algumas aplicações e complementar em outras, é produzida a partir de derivados de petróleo. Tanto uma como outra têm como polímero fundamental o poli-isopreno. A diferenciação dá-se por adição de pigmentos e processos de vulcanização com graus distintos.

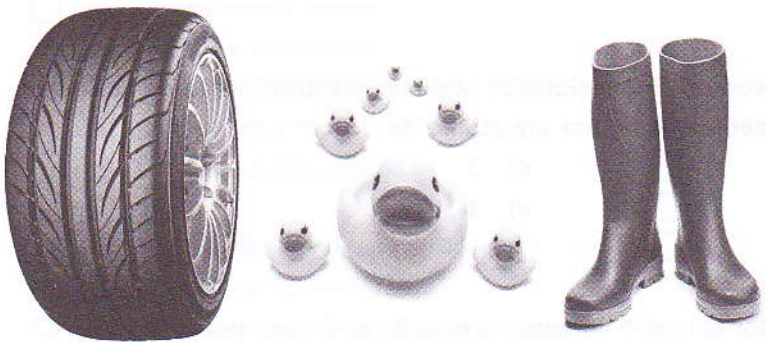


Figura 22: Produtos de borracha natural.

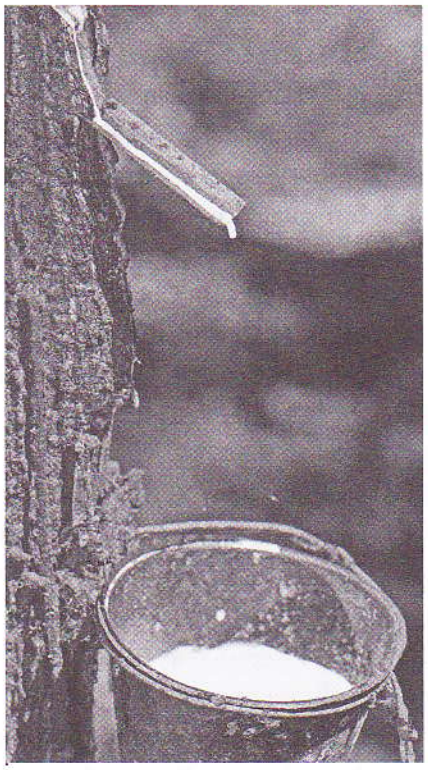


Figura 23: Recolha do látex da seringueira.

7.1 Borracha sintética

A borracha natural que vem do látex é, na maior parte, isopreno polimerizado com uma pequena percentagem de impurezas, o que limita a variedade de propriedades disponíveis. Há limitações nas proporções de ligações duplas *cis* e *trans* resultantes dos métodos de polimerização do látex natural, o que limita também as propriedades disponíveis da borracha natural, embora a adição do enxofre e a vulcanização sejam usados para melhorá-las.

No entanto, a borracha sintética pode ser feita da polimerização de uma variedade de monómeros, incluindo o isopreno (2-metil-1,3-butadieno), o 1,3-butadieno, o cloropreno (2-cloro-1,3-butadieno), e o isobutileno (metilpropeno), com uma percentagem pequena do isopreno para o *cross-linking*.

Exercícios de aplicação

1. Considera os compostos seguintes:

A) CH_4 B) CO_2 C) $CaCl_2$ D) NaH E) OF_2

Os compostos covalentes são (assinala, com X, a opção correcta):

a) A) e B). ☐
b) B) e C). ☐
c) A), B) e C). ☐
d) A), B) e E). ☐

2. Em relação às moléculas CCl_4, $CHCl_3$ e CH_2Cl_2, a geometria molecular é (assinala, com X, a opção correcta):
   a) linear. ☐
   b) tetraédrica. ☐
   c) triangular plana. ☐
   d) piramidal trigonal. ☐

3. Em qual dos compostos abaixo ocorre a isomeria *cis-trans*? Assinala, com X, a opção correcta.
   a) $(CH_3)_2C = CH_2$ ☐
   b) $CH_2CH = C(CH_3)_2$ ☐
   c) $CH_3BrC = CCH_3Cl$ ☐
   d) $CH_3CH = CHC_2H_5$ ☐

4. Assinala, com X, o número de produtos monoclorados obtidos pela substituição de qualquer átomo de hidrogénio em 2,4-dimetil-pentano por um átomo de cloro.
   a) 2 ☐ d) 5 ☐
   b) 3 ☐ e) 6 ☐
   c) 4 ☐

5. Quantos derivados monobromados se obtêm durante a bromação de 2-metil-pentano a 300 °C? Assinala, com X, a opção correcta.
   a) 2 ☐ d) 6 ☐
   b) 4 ☐ e) 5 ☐
   c) 3 ☐

6. Na halogenação do composto 3-metil-pentano, numa reacção de substituição, o átomo de hidrogénio mais facilmente substituível pelo halogénio situa-se no carbono (assinala, com X, a opção correcta):
   a) I ☐ d) 4 ☐
   b) 2 ☐ e) 5 ☐
   c) 3 ☐

7. Considera as informações:
   I. O etileno pode ser obtido a partir do etanol.
   II. O etileno pode ser transformado em polietileno.
   Os processos I e II baseiam-se, respectivamente, em reacções de (assinala, com X, a opção correcta):
   a) hidrogenação e desidrogenação. ☐
   b) fermentação e hidrogenação. ☐
   c) polimerização e desidratação. ☐
   d) desidratação e polimerização. ☐

8. Na reacção entre metil-amina e ácido clorídrico, os produtos são (assinala, com X, a opção correcta):

a) $Cl - CH_2 - NH_2 + H_2$ ☐
b) $CH_3 - NH_3Cl$ ☐
c) $CH_3 - NH - Cl + Cl_2$ ☐
d) $NH_2 - Cl + CH_4$ ☐
e) $Cl + CH_2 - NH_4$ ☐

9. O acetato de etilo pode ser obtido em condições adequadas a partir do eteno, segundo as equações de reacções seguintes:

$H_2C = CH_2 + H_2O + [H_2] \rightarrow X$

$X + [O] \rightarrow Y + H_2O$

$X + Y \rightarrow H_3C - CHO - CH_2CH_3$

X e Y são, respectivamente (assinala, com X, a opção correcta):

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

10. Os glícidos, em geral:

I. oxidam-se facilmente.
II. são razoavelmente solúveis em água.

As propriedades I e II ocorrem devido à presença, respectivamente, de (assinala, com X, a alternativa correcta):

a) pontes de hidrogénio e grupos hidroxilo. ☐
b) grupo aldeído e pontes de hidrogénio. ☐
c) pontes de hidrogénio e grupo aldeído. ☐
d) grupos hidroxilo e grupo aldeído. ☐

11. A equação $(C_6H_{10}O_5)_n + nH_2O \rightarrow 3nCO_2 + 3nCH_4$, onde *n* indica um número muito grande, pode representar a fermentação de (assinala, com X, a opção correcta):

a) glicose. ☐
b) frutose ou glicose. ☐
c) celulose ou amido. ☐
d) sacarose ou frutose. ☐
e) amido ou sacarose. ☐

12. Pela acção de bactérias ou pela adição de sumo de limão ou vinagre ao leite, este coagula. Neste processo, ocorre a aglutinação de (assinala, com X, a opção correcta):

a) ácido láctico. ☐
b) glícidos. ☐
c) lípidos. ☐
d) proteínas. ☐
e) vitaminas. ☐

Vamos experimentar...

Experiência 1

Síntese laboratorial de metano

Objectivo: Testar as propriedades do metano.

Materiais e reagentes: Tubo de ensaio; rolha perfurada; tubo de vidro ou plástico; proveta; bico de Bunsen; tina hidropneumática; acetato de sódio; hidróxido de sódio; água.

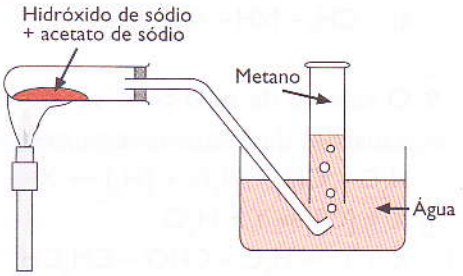


Figura 24: Síntese laboratorial de metano.

Procedimento:

- Num tubo de ensaio introduz 2 g de hidróxido de sódio e 2 g de acetato de sódio.
- Faz a montagem do material conforme a Figura 24 e aquece o tubo de ensaio com os reagentes (hidróxido de sódio e acetato de sódio).
- Observa o gás que se forma e que é colectado na proveta, substituindo a água.
- No fim da reacção, quando não se forma mais nenhum gás, faz o teste de combustibilidade do metano (acende um fósforo e aproxima da boca da proveta).
- Regista todas as observações e representa a equação da reacção que ocorre nesta experiência.

Experiência 2

Decomposição de amido

Objectivos: Demonstrar a reacção de identificação do amido com uma solução de iodo; examinar a acção das enzimas sobre a solução de amido.

Materiais e reagentes: Termómetro; papel de filtro; vareta de vidro; bico de Bunsen; solução de amido, banho-maria (copo de Becker + água a 40 °C); saliva (contêm enzima); solução de iodo.

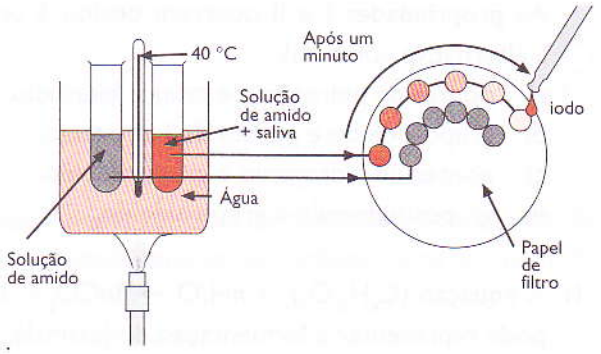


Figura 25: Decomposição de amido.

Procedimento:

- Em dois tubos de ensaio introduz sucessivamente no primeiro tubo 5 ml de solução de amido e no segundo 5 ml de solução de amido e um pouco de saliva.
- Introduz os dois tubos no banho-maria e aquece até 40 °C (controla a temperatura com ajuda do termómetro). Observa a Figura 25.
- Com ajuda da vareta de vidro, retira 6 gotas da solução de amido do tubo de ensaio e coloca na superfície do papel de filtro; em seguida coloca por cima de cada gota uma segunda gota da solução de iodo. Observa o que se passa.

Tratamento dos resultados da experiência

- Faz o mesmo com a solução de amido mais a saliva e anota as tuas observações.
- O que concluis da experiência que acabas de realizar?
- Escreve a equação da reacção de decomposição do amido.

Exercícios complementares

1. Assinala, com X, a opção correcta.

1.1 Os alcenos são:

a) hidrocarbonetos que se encontram no estado gasoso à temperatura ambiente. ☐
b) hidrocarbonetos que apresentam só ligações simples. ☐
c) compostos constituídos por carbono, oxigénio e hidrogénio. ☐
d) hidrocarbonetos de cadeia aberta e insaturada. ☐

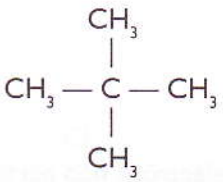
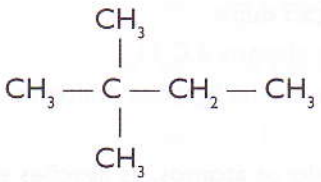
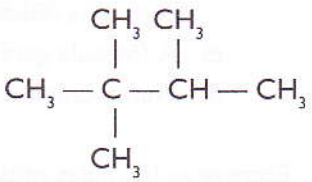
1.2 A molécula do 3-metil-2-penteno tem uma cadeia:

a) acíclica, linear, saturada e heterogénea. ☐
b) acíclica, ramificada, insaturada e homogénea. ☐
c) cíclica, linear, insaturada e homogénea. ☐
d) cíclica, ramificada, saturada e heterogénea. ☐

1.3 Na molécula do 2-etil-1-penteno existem:

a) somente carbonos primários e secundários. ☐
b) 4 átomos de carbono primário, 2 átomos de carbono secundário e 1 átomo de carbono terciário. ☐
c) 3 átomos de carbono primário, 3 átomos de carbono secundário, 1 átomo de carbono terciário. ☐
d) 3 átomos de carbono primário, 1 átomo de carbono secundário e 3 átomos de carbono terciário. ☐

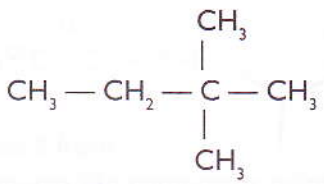
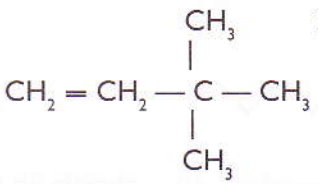
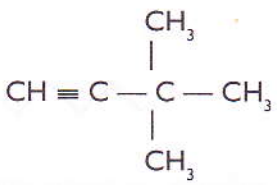
1.4 Observa as estruturas:

1. 
2. 
3. 

Os hidrocarbonetos 1, 2 e 3 são, respectivamente:

a) 2,2-dimetilpropano; 2,2-dimetilbutano; 2,2,3-trimetilbutano. ☐
b) 2,2-dimetilpropano; 2,2,3-trimetilheptano; 2,2-dimetilhexano. ☐
c) 2,2-dimetilpropano; 2,2,3-trimetilbutano; 2,2-dimetilpentano. ☐

1.5 Observa as estruturas:

1. 
2. 
3. 

Os hidrocarbonetos 1, 2 e 3 são, respectivamente:

a) 2,2-dimetilbutano; 3,3-dimetil-1-buteno; 3,3-dimetil-1-butino. ☐
b) 3,3-dimetilbutano; 3,3-dimetil-1-buteno; 3,3-dimetil-1-butino. ☐
c) 2,2-dimetilbutano; 2,2-dimetil-1-buteno; 2,2-dimetil-1-butino. ☐

Exercícios complementares

1.6 Nos hidrocarbonetos de cadeia ramificada e só com ligações simples, a cadeia principal é a cadeia:

a) com menos radicais. ☐
b) mais longa e menos ramificada. ☐
c) com menos carbonos. ☐
d) mais longa e mais ramificada. ☐

1.7 As moléculas do etileno, acetileno, metano e benzeno são, respectivamente:

a) plana, linear, tetraédrica e plana. ☐
b) linear, plana, plana e tetraédrica. ☐
c) tetraédrica, plana, linear e linear. ☐
d) plana, tetraédrica, linear e plana. ☐

1.8 Os hidrocarbonetos:

a) podem ser saturados ou insaturados só de cadeia aberta. ☐
b) são constituídos apenas por cadeias abertas. ☐
c) são formados por carbono e hidrogénio, podendo ter, por vezes, átomos de oxigénio. ☐
d) podem ser saturados ou insaturados de cadeia aberta ou fechada. ☐

1.9 Qual das proposições é falsa?

a) O acetileno é um alcino. ☐
b) Os alcenos são hidrocarbonetos que apresentam cadeia aberta e insaturada com uma única ligação dupla. ☐
c) A fórmula geral dos alcenos é C_nH_{2n}. ☐
d) Numa cadeia cíclica não há ligações múltiplas. ☐

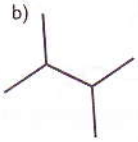
2. Escreve as fórmulas mostrando os átomos, as ligações e os electrões não partilhados.

a) $ClCH_2CH_2Cl$
b) $(CH_3)_3CH$
c) $(CH_3)_2CHCH=O$

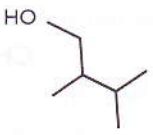
3. Escreve as seguintes estruturas mostrando todos os átomos e ligações envolvidas.

a)

b)



c)



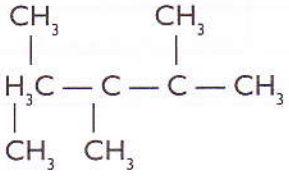
4. Completa a tabela.

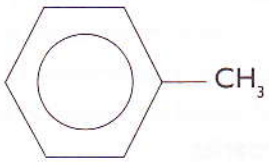
Fórmula da estrutura	Nome
CH_3-O-CH_3	
$CH_3-O-CH_2CH_3$	
$CH_2CH_3-O-CH_2CH_3$	

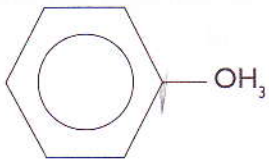
Exercícios complementares

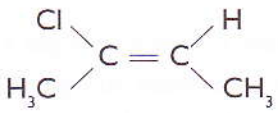
5. Os ésteres são compostos resultantes da reacção entre um álcool e um ácido carboxílico designada por esterificação. Completa a reacção seguinte e indica os nomes dos produtos e dos reagentes.
   $CH_3OH + CH_3COOH \rightarrow$ _____

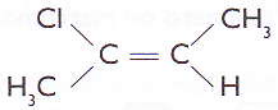
6. Dá o nome aos seguintes compostos:

   a) 

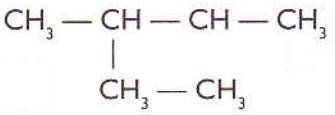
   b) 

   c) 

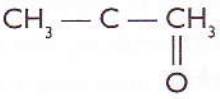
   d) 

   e) 

   f) $CH_3OCH_2CH_3$

   g) 

   h) $CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_3$

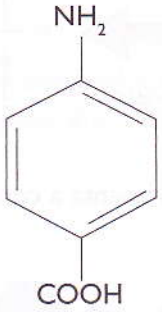
   i) 

   j) CH_3COOH

   l) CH_3NH_2

   m) $CH_3CH_2N(CH_3)H$

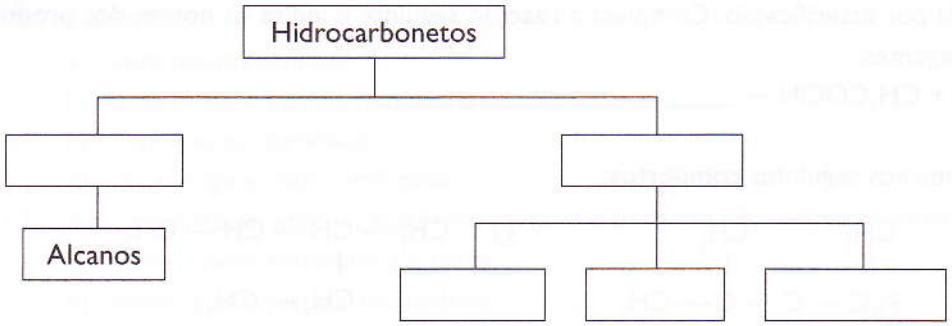
   n) $(CH_3)_2NH$

   o) 

7. Completa a frase:
   Os polímeros são compostos químicos de elevada __(1)__ relativa, resultantes de reacções químicas de polimerização. A polimerização é uma reacção em que as moléculas de um composto, __(2)__, se ligam umas às outras, para dar origem a uma nova substância, __(3)__.

Exercícios complementares

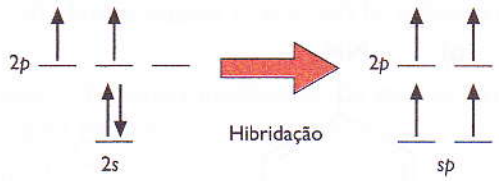
8. Completa o esquema.



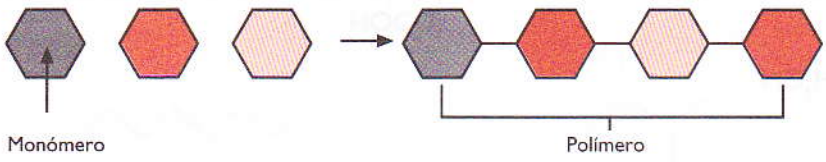
9. Completa as reacções:
   a) $CH_4 + Br_2 \rightarrow$
   b) $CH_2{=}CH_2 + HCl \rightarrow$
   c) $C_6H_6 + C_6H_5Br + HBr$

10. Classifica as aminas como primárias, secundárias ou terciárias.
   a) CH_3NH_2
   b) $(CH_3CH_2)_2NH$
   c) $(CH_3CH_2CH_2)_3N$
   d) $CH_3CH_2CH_2CH_2NH_2$

11. Identifica o tipo de hibridação representado.



12. Observa a figura, que representa a construção de um polímero ou macromolécula a partir dos seus monómeros.



12.1 Define macromolécula.
12.2 Estabelece a diferença entre monómero e polímero.
12.3 Comenta a afirmação:
«Um polímero é constituído por monómeros iguais entre si.»

Exercícios complementares

13. Lê, com atenção, a seguinte informação.

Os lípidos são os principais constituintes das células armazenadoras de gordura dos animais e das plantas e são uma das mais importantes reservas alimentares do organismo.

Tal como os glícidos, são compostos ternários apesar de alguns deles poderem conter outros elementos químicos, como o fósforo e o azoto, por exemplo.

As proporções dos seus elementos são diferentes das dos glícidos. Têm menos oxigénio em relação ao hidrogénio e ao carbono.

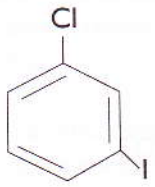
13.1 Explica o que significa dizer:

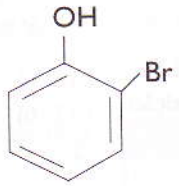
«Os lípidos são compostos ternários».

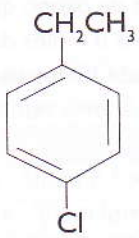
14. Completa a frase:

A glicose ou glucose é o __(1)__ mais importante em biologia. As células usam-na como __(2)__ e intermediário metabólico. A glucose é um dos principais produtos da __(3)__ e inicia a __(4)__ em procariotas e eucariotas. É um cristal sólido de sabor adocicado, de fórmula molecular __(5)__, encontrado na Natureza na forma livre ou combinada.

15. Qual o nome dos seguintes compostos?

a) 

b) 

c) 

16. Completa a seguinte frase e a reacção:

A __(1)__ é um tipo de reacção na qual ocorre uma substituição de um átomo de hidrogénio por um átomo de um halogénio. Na cloração o halogénio é o __(2)__.

$$CH_3CH_2CH_3 + Cl_2 \xrightarrow{\text{luz ultravioleta}} \text{__(3)__} + \text{__(4)__}$$

17. Completa e classifica as seguintes reacções:

$CH_3 - CH_2 - CH_2 - Br + H_2 \rightarrow$

$CH_3 - CH_2 - CH = CH_2 + H_2 \rightarrow$

18. Indica dois processos de preparação das amidas.

Soluções

Unidade 1

Páginas 16–17

1. 1.1 b)
   1.2 a)
   1.3 c)
   1.4 b)
   1.5 c)

   Resolução:

   A velocidade média é dada pela expressão:

   $Vm = \frac{\Delta[HCl]}{\Delta t}$

   t_1 = 1 min → [HCl] = 0,115 mol/ℓ

   t_2 = 5 min → [HCl] = 0,060 mol/ℓ

   $\Delta t = t_2 - t_1 = 5 - 1 = 4$ min

   $\Delta[HCl] = C_1 - C_2 = 0,115 - 0,060 = 0,055$ mol/ℓ

   $Vm = \frac{\Delta[HCl]}{\Delta t} = \frac{0,055}{4} = 0,014$ mol/ℓ min

   1.6 a) Resolução:

   De acordo com a equação química, por cada 2,0 moles de ozono que se decompõem, obtêm-se 3,0 moles de oxigénio. Assim, a velocidade de formação do oxigénio é 1,5 vezes superior à velocidade de decomposição do ozono.

   $V = 0,23 \times 1,5$ mol/ℓ · s

   $V = 0,34$ mol mol/ℓ · s

   $V = 3,4 \times 10^{-1}$ mol/ℓ · s

   1.7 c) É uma reacção de segunda ordem, pois aparecem na fórmula da velocidade, $[H_2]$ e $[Cl_2]$, cada um elevado à potência 1.

   1.8 a) É sempre a etapa lenta que determina a velocidade global da reacção; nesta questão, será a primeira etapa que irá determinar a expressão da lei da velocidade.

   1.9 c) Resolução:

   $\frac{\Delta[Br_2]}{\Delta t} = \frac{\Delta[HCOOH]}{\Delta t}$

   Teremos para o intervalo de [100,0 ; 150,0]:

   $V_m = -(7,10 \times 10^{-3} - 8,46 \times 10^{-3})$

   $V_m = -(-2,72 \times 10^{-5})$

   $V_m = 2,72 \times 10^{-5}$ mol/ℓ · s

   1.10 Resolução:

   Para calcular a velocidade da reacção ao fim de 200,0 s, traça-se uma recta tangente à curva para o ponto de abcissa t = 200,0 s e calcula-se o seu declive, cujo valor é numericamente igual à velocidade da reacção nesse instante. O declive determina-se escolhendo dois pontos, P_1 e P_2, da recta e calcula-se o quociente:

   $\frac{Y_2 - Y_1}{X_2 - X_1}$

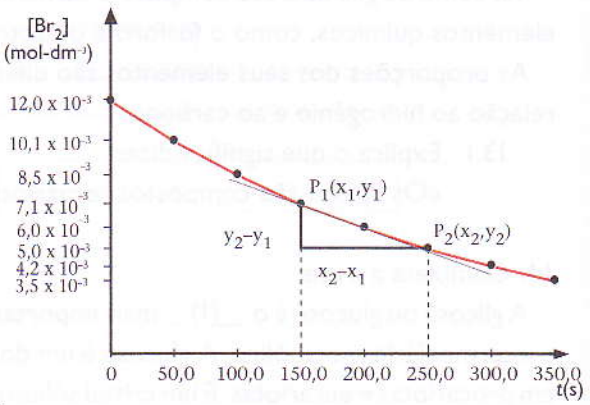


Figura 1: Cálculo da velocidade instantânea.

$V = \frac{-(4,8 \times 10^{-3} - 6,8 \times 10^{-3})}{100,0}$

$V = 2,0 \times 10^{-5}$ mol/ℓ · s

1.11 c)

1.12 b)

2. 2.1 a) $n = 3$; $v = [S][O_2]_2$

   b) $mol(l_{-1})_{-2}S_{-1}$

Exercícios complementares

Páginas 20–23

1. 1.1 a)
2. d)
3. d)
4. Porque diminui a energia de activação dos reagentes.
5. c)
6. b) e c)
7. 7.1 e)

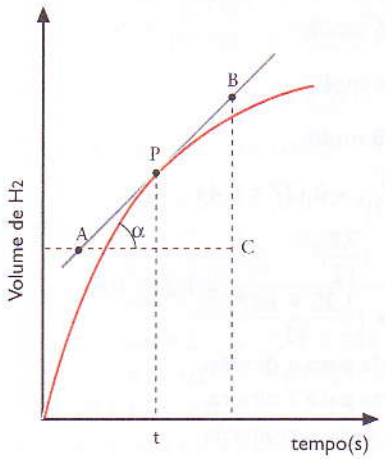
   7.2 A velocidade da reacção global só depende da etapa lenta e se $V_1 = V_3 > V_2$, a etapa lenta é V_2; logo: $V_4 = V_2$
8. 8.1 a)
9. a) (1) colisões; (2) maior; (3) segundo; (4) velocidade

   b) (1) energia; (2) maior; (3) violento

   c) (1) frente; (2) não frontal; (3) tamanho; (4) formato

Soluções

10. 10.1



11. 11.1 Podemos determinar a velocidade instantânea nos instantes solicitados, ou seja, 100, 250 e 400 s através do ângulo de inclinação da tangente da curva em cada ponto, concluindo-se que à medida que decorre o tempo, a velocidade da reacção diminui.

12. c)

13. 13.1 Não, a velocidade diminui com o tempo, uma vez que à medida que o tempo passa, a variação da concentração do iodeto vai-se tornando cada vez menor.

14. 14.1 1 mol —— 4 mol
4 mol —— n
n = 16 mol em 20 minutos
20 min —— 16 mol
60 min —— x
x = 48 mol em 60 minutos, ou seja, 48 mol por hora.

15. 15.1 Vm_{0-10} = 2 mol/min;
15.2 Vm_{10-20} = 1,5 mol/min; Vm_{20-30} = 1,0 mol/min; Vm_{30-40} = 0,5 mol/min; Vm_{40-50} = 0,2 mol/min.

16. Concentração dos reagentes; Temperatura; Área superficial (estado de divisão) dos reagentes; Presença de catalisadores

17. (1) não causa alteração à sua; (2) duplica a velocidade

18. Na colisão de cima.

19. Gráfico B, porque a energia de activação é menor.

Unidade 2

Página 28

1. 1.1 Resolução

Pela relação que expressa K_p, tem-se:

$$K_p = \frac{[PPCl_3] \times [PCl_2]}{[PPCl_5](RT)]\ (RT)^{1-(1+1)}} = \frac{0,5 \times 0,5}{1,0(RT)} = 0,25(RT)$$

Páginas 32–33

1. 1.1 Resolução:

Decurso	[A] (mol/ℓ)	[B] mol/ℓ	[C] mol/ℓ
Equilíbrio	0,06 mol/ℓ	0,12 mol/ℓ	0,216 mol/ℓ

De acordo com a reacção, a expressão do equilíbrio fica:

$$K = \frac{[C]}{[A]\ [B]^2}$$

$$K = \frac{0,216}{(0,06 \times (0,12)^2)}$$

K = 0,052

2. 2.1 $2SO_2(g) + O_2(g) \rightleftarrows 2SO_3(g)$

2.2 Consideremos que o volume é de 1 litro.

Decurso	$[SO_2]$ mol/ℓ	$[O_2]$ mol/ℓ	$[SO_3]$ mol/ℓ
Início	8	4	0
Variação	80% (–6,4)	(–3,2)	(+6,4)
Equilíbrio	1,6	0,8	6,4

De acordo com a expressão da constante de equilíbrio, fica:

$$K = \frac{[SO_3]^2}{[SO_2]^2[O_2]}$$

$$K = \frac{6,4^2}{1,6^2 \times 0,8}$$

K =12,8

3. 1) Para a direita.
2) Não tem efeito porque os volumes são iguais.

4. a) 1) Para a direita, pois a reacção é exotérmica e a diminuição da temperatura favorece o sentido directo.
2) Para a esquerda, pois a reacção é endotérmica e a diminuição da temperatura favorece o sentido inverso.

b) 1) Para a direita.
2) Não tem efeito porque os volumes são iguais.

Soluções

5. a) $HCl(aq) + NaOH(aq) \rightarrow NaCl(aq) + H_2O(l)$
   b) $HCl(aq) + Na_2CO_3 \rightarrow NaCl(aq) + H_2O(l) + CO_2(g)$
   c) $HCl(aq) + Na_2S(aq) \rightarrow NaCl(aq) + H_2S(aq)$
   d) $HCl(aq) + NaNO_2(aq) \rightarrow NaCl(aq) + HNO_2(aq)$
6. $2AlCl_3(aq) + 3Na_2S(aq) \rightarrow 6NaCl(aq) + Al_2S_3(aq)$
7. 7.1 $K = \frac{0,5}{(0,5 \times 0,5)} = 2$
8. 8.1 Sendo x a concentração inicial de AB, temos
   $0,04 = \frac{(0,02 \times 0,02)}{(0,02 - x)}$
   Logo $x = 0,01$ mol/ℓ.
9. Aumentando a concentração de CO_2.
10. 10.1 $K_c = \frac{([C]^c \times [D]^d)}{([A]^a \times [B]^b)}$
    $K_p = \frac{(Pc^c \times Pd^d)}{(Pa^a \times Pb^b)}$
    10.2 $K_p = [(x_c^{\,c} x_d^{\,d}) / (x_a^{\,a} x_b^{\,b})] [(PV / RT)]^{(c+d)-(a+b)}$
11. a) F; b) F; c) F; d) V
12. 12.1 c)

	$2X(g)$	$+ Y(g)$	$\rightleftarrows$	$X_2Y(g)$
In	2	1		0
Eq	$2 - (2 \times 0,75)$	$1 - 0,75$		0,75

13. 13.1 $K = \frac{1}{2}$
14. 14.1 Em nenhum dos outros estados está em equilíbrio.

Exercícios complementares

Páginas 36–39

1. a) $V = k[N_2]^2 [O_2]^3$
   b) $V = k[NO_2]^2$
2. 2.1

	NOCl	NO	Cl_2
Concentração inicial	2	0	0
Variação	−0,66	+0,66	+0,33
Concentração no equilíbrio	1,34	0,66	0,33

$$K_c = \frac{(0,66)^2 \times 0,33}{(1,34)^2} = 8 \times 10^{-2}$$

3. 3.1

	H_2	I_2	HI
Concentração inicial	1/2	1/2	0
Variação	−x	−x	+2x
Concentração no equilíbrio	0,5 − x	0,5 − x	2x

$$K_c = \frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]} = \frac{(2x)^2}{(0,5 - x)(0,5 - x)} = 55,3$$

$[H_2] = 0,106$ mol/ℓ

$[I_2] = 0,106$ mol/ℓ

$[HI] = 0,788$ mol/ℓ

4. 4.1 $K_c = \frac{(15,5)^2}{(0,0542)^2} \times 0,127 = 6,44 \cdot 10^5$
5. 5.1 $K_c = \frac{(\frac{9,7}{12})^2}{(\frac{2,5}{12})^2 \times (\frac{1,35 \times 10^{-5}}{12})} = 1,34 \cdot 10^7$
6. 6.1 a) Esquerda para a direita.
   b) Esquerda para a direita.
   c) Direita para a esquerda.
7. a) Não afecta.
   b) Não afecta.
   c) Esquerda para a direita.
   d) Não afecta.
   e) Direita para a esquerda.
8. 8.1 Esquerda para a direita; direita para a esquerda; esquerda para a direita.
9. 9.1 $K_c = \frac{(0,2)^2}{(n - 0,1)}$
   $n = 0,5$ mol
   9.2 Superior, porque a reacção é mais extensa no sentido directo.
10. 10.1 $K_c = 9$
    10.2 Diminui, porque a reacção é mais extensa no sentido inverso.
    10.3 Não afecta.
11. 11.1 $[A] = [B] = 0,182$ mol/ℓ
12. d)
13. a)
14. e)
15. e)
16. a) Desloca-se no sentido da reacção directa.
    b) Desloca-se no sentido da reacção inversa.
    c) Não afecta.
    d) Desloca-se no sentido da reacção directa.
17. 17.1 Favorece a formação.
    17.2 Favorece a formação.
18. b)
19. 19.1 16 s
    19.2 10 s
    19.3 27 s
20. 20.1 d)

Soluções

22. 22.1 $CO\,(g) + Cl_2\,(g) \rightleftarrows COCl_2\,(g)$

$$K_c = \frac{[COCl_2]}{[CO][Cl_2]} = \frac{0{,}14}{0{,}012 \times 0{,}054} = 220$$

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

$\Delta_n = 1 - 2 = -1 \quad R = 0{,}0821 \quad T = 273 + 74 = 347\ K$

$$K_p = 220 \times (0{,}082 \times 347)^{-1} = 7{,}7$$

23. 23.1 $K_p = P_{NH_3} P_{H_2S} = 0{,}265 \times 0{,}265 = 0{,}0702$

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

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

$\Delta n = 2 - 0 = 2 \quad T = 295\ K$

$K_c = 0{,}0702 \times (0{,}0821 \times 295)^{-2} = 1{,}20 \times 10^{-4}$

24. 24.1 $K_c = 216$

25. 25.1 Se x for a variação da concentração de Br_2:

$[Br] = 0{,}012 + 2x = 0{,}00844\ M$

$[Br_2] = 0{,}062 - x = 0{,}0648\ M$

Unidade 3

Páginas 56–57

1. a) vinagre; café
   b) sabão em pó; soda cáustica
2. $K_c = 15$
3. a)
4. a)
5. c)
6. b)
7. a)
8. c)
9. b)
10. b)

Exercícios complementares

Páginas 61–65

1. 1.1 d)
2. 2.1 $PCl_5(aq) \rightleftarrows PCl_3(aq) + Cl_2(aq)$

$$K_c = \frac{\left(\frac{0{,}32}{12}\right)^2}{\left(\frac{0{,}21}{12}\right)} = 0{,}041$$

3. 3.1 b)

	$H_2(g) \rightleftarrows + I_2(g)$		$2HI(g)$
Molaridade inicial	1	1	0
Variação	$-x$	$+x$	$+2x$
Molaridade em equilíbrio	$1 - x$	$1 - x$	$0 + 2x$

$$K_c = \frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]} \qquad K_c = \frac{(2x)^2}{(1-x)^2} \qquad [HI] = 2x = \frac{14}{9}$$

4. 4.1

	NOCl	NO	Cl_2
Concentração inicial	2	0	0
Variação	−0,66	+0,66	+0,33
Concentração no equilíbrio	1,34	0,66	0,33

$$K_c = \frac{(0{,}66)^2 \times 0{,}33}{(1{,}34)^2} = 8 \times 10^{-2}$$

5. $HClO(aq) + H_2O(l) \rightleftarrows H_3O^+(aq) + ClO^-(aq)$

$HClO/ClO$

H_3O^+/H_2O

6. $HClO(aq) + H_2O(l) \rightleftarrows H_3O^+(aq) + ClO^-(aq)$

C_{in}	0,010	0	0
C_{eq}	$0{,}010 - x$	x	x

$$K_c = \frac{[H_3O^+]_e \times [ClO^-]_e}{[HClO]_e} \Rightarrow 3{,}7 \times 10^{-8}$$

$$= \frac{x^2}{0{,}010 - x^*} \Rightarrow 3{,}7 \times 10^{-8} = \frac{x^2}{0{,}010} \Rightarrow x$$

$= 1{,}92 \times 10^{-5} \Rightarrow [H_3O^+]_e = 1{,}9 \times 10^{-5}\ mol/dm^3$

Como K_a <<< 10^{-3}, podemos considerar a reacção directa muito pouco extensa; assim para efeitos de cálculos $0{,}010 - x \gg 0{,}010$.

7. 1.ª Ionização: $H_2S(aq) + H_2O(l) \rightleftarrows H_3O{+}(aq) + HS^-(aq)$

   2.ª Ionização: $HS^-(aq) + H_2O(l) \rightleftarrows H_3O^+(aq) + S^{2-}(aq)$

   A espécie anfotérica é o ião hidrogeno-sulfureto: HS^-.

8. a) $HNO_3(aq) + H_2O(l) \rightarrow H_3O^+(aq) + NO_3^-(aq)$

C_{in}	0,010	0	0
C_f	0	0,010	0,010

$[H_3O^+] = [HNO_3] = 0{,}010\ mol/\ell$

$pH = -\log(1{,}0 \times 10^{-2}) = 2{,}0$

8. b) $HCN(aq) + H_2O(l) \rightleftarrows H_3O^+(aq) + CN^-(aq)$

C_{in}	0,010	0	0
C_{eq}	$0{,}010 - x$	x	x

$$K_a = \frac{[H_3O^+]_e \times [CN^-]_e}{[HCN]_e} \Rightarrow 4{,}8 \times 10^{-10}$$

$$= \frac{x^2}{0{,}010 - x^*} \Rightarrow 4{,}8 \times 10^{-10} = \frac{x^2}{0{,}010} \Rightarrow x$$

$= *2{,}19 \times 10^{-6} \Rightarrow [H_3O^+]_e = 2{,}19 \times 10^{-6}\ mol/dm^3$

Como K_a <<< 10^{-3}, podemos considerar a reacção directa muito pouco extensa; assim para efeitos de cálculos $0{,}010 - x \gg 0{,}010$.

$pH = -\log(2{,}19 \times 10^{-6}) = 5{,}7$

8. c)

$CH_3COOH(aq) + H_2O(l) \rightleftarrows H_3O^+(aq) + CH_3COO^-(aq)$

C_{in}	0,010	0	0
C_{eq}	$0,010 - x$	x	x

$\gg x$

$\alpha = \frac{n \text{ ionizadas}}{n \text{ iniciais}}$

$0,041 = \frac{x}{0,010}$

$x = [H_3O^+] = 4,1 \times 10^{-4}$ mol/ℓ

pH = 3,4

8. d) $NaOH(aq) \rightarrow Na^+(aq) + OH^-(aq)$

C_{in}	0,010	0	0
C_f	0	0,010	0,010

$pOH = -\log(0,010) = 2,0$

a 25 °C pH + pOH = 14

pH = 14 – 2 = 12

9. 9.1 a) $H_2O(l) + H_2O(l) \rightleftarrows H_3O^+(aq) + OH^-(aq)$

$k_w = 1,0 \times 10^{-13}$

$[H_3O^+] = \sqrt{K_w} = \sqrt{1,0 \times 10^{-13}}$

$= 3,16 \times 10^{-7}$ mol/ℓ

pH = 6,5

10. 10.1 b) $HCOOH(aq) + H_2O(l) \rightleftarrows HCOO^-(aq) + H_3O^+(aq)$

$\frac{HCOOH}{HCOO^-}$

$\frac{H_3O^+}{H_2O}$

10.2 $HCOOH(aq) + H_2O(l) \rightleftarrows HCOO^-(aq) + H_3O^+(aq)$

C_{in}	0,010	0	0
C_{eq}	$0,010 - x$	x	x

$[H_3O^+] = [HCOO^-] = x$

$[H_3O^+] = 10^{-pH} = 1,0 \times 10^{-3}$ mol

$K_a = \frac{[HCOO^-]_e \times [H_3O^+]_e}{[HCOOH]_e} \Rightarrow K_a$

$= \frac{(1,0 \times 10^{-3})^2}{9,0 \times 10^{-3}} \Rightarrow K_a = 1,1 \times 10^{-4}$

O ácido fórmico é fraco.

10.3 Se pH = 7,0

$[H_3O^+] = 10^{-pH} = 1,0 \times 10^{-7}$ mol

$K_a = \frac{[HCOO^-]_e \times [H_3O^+]_e}{[HCOOH]_e} \Rightarrow 1,1 \times 10^{-4}$

$= \frac{[HCOO^-]_e \times 1,0 \times 10^{-7}}{[HCOOH]_e} \Rightarrow \frac{[HCOO^-]_e}{[HCOOH]_e}$

$= 1100\ [HCOO^-]_e = 1100 \times [HCOOH]_e$

A base é mais abundante.

11. c) $NH_4CH_3COO(aq) \rightarrow NH_4^+(aq) + CH_3COO^-(aq)$

sal muito solúvel

NH_4^+ – ácido conjugado do NH_3 (base fraca), logo sofre hidrólise ácida.

CH_3COO^- – Base conjugada do ácido acético (fraco), logo sofre uma hidrólise alcalina.

$NH_4^+(aq) + H_2O(l) \rightleftarrows NH_3(aq) + H_3O^+(aq)$

$CH_3COO^-(aq) + H_2O(l) \rightleftarrows CH_3COOH(aq) + OH^-(aq)$

a 25°C

$K_w = K_a(CH_3COOH) \cdot K_b(CH_3COO^-)$

$K_b(CH_3COO^-)$

$= \frac{1,0 \times 10^{-14}}{1,8 \times 10^{-5}}$

$= 5,(5) \times 10^{-10}$

$K_w = K_a(NH_4^+) \cdot K_b(NH_3)\ K_a(NH_4^+)$

$= \frac{1,0 \times 10^{-14}}{1,8 \times 10^{-5}} = 5,(5) \times 10^{-10}$

Como $(nNH_4^+)in = (nCH_3COO^-)in$ e as respectivas constantes de ionização são iguais, podemos concluir que $nH_3O^+ = nOH^-$, logo a solução tem carácter químico neutro.

12. 12.1 d) Reacção de neutralização:

$HNO_3(aq) + KOH(aq) \rightarrow KNO_3(aq) + H_2O(l)$

No ponto de equivalência: $n(H_3O^+) = n(OH^-)$

Cálculo de $n(OH^-)$:

$KOH(aq) \rightarrow K^+(aq) + OH^-(aq)$; logo $c(OH^-) = c(KOH) = 0,020$ mol/ℓ

$n(OH^-) = c \times V = 0,020 \times 15 \times 10^{-3}$

$= 3,0 \times 10^{-4}$ mol

$n(H_3O^+) = n(OH^-) = 3,0 \times 10^{-4}$ mol $HNO_3(aq) + H_2O(l)\ H_3O^+(aq) + NO_3^-(aq)$, logo $n(H_3O^+) = n(HNO_3)$

$c(HNO_3) = \frac{n}{V} = \frac{3,0 \times 10^{-4}}{45 \times 10^{-3}} = 6,5 \times 10^{-3}$ mol/ℓ

13. 13.1 C, sendo o pH do ponto de equivalência superior a 7, só pode ser a titulação de um ácido fraco/base forte.

13.2 Poderá ser a fenolftaleína, pois possui um intervalo de viragem entre os valores 8,2 a 10,0 de pH.

Soluções

14. a) $s(Ag_2C_2O_4) = \frac{3{,}3 \times 10^{-3}\ g}{100\ ml}$

$M(Ag_2C_2O_4) = 303{,}76\ g/mol$

$s = \frac{nAg_2C_2O_4}{V\ solução}$

$s = \frac{\frac{3{,}3 \times 10^{-3}}{303{,}76}}{0{,}100}$

$s = 1{,}09 \times 10^{-4}\ mol/\ell$

$Ag_2C_2O_4(s) \rightleftarrows 2Ag^+(aq) + C_2O_4^{2-}(aq)$

no eq. $\quad 2s \quad s$

$K_s = [Ag+]_e^2 \cdot [C_2O_4^{2-}]_e$

$K_s = (2s)^2 \cdot s = 4s^3 = 4 \cdot (1{,}09 \times 10^{-4})^3 =$

$K_s = 5{,}2 \times 10^{-12}$

15. d) Resolução:

$K_s\ (Pb_3(PO_4)^2) = ?$

$s\ (Pb_3(PO_4)^2) = \frac{1{,}4 \times 10^{-5}\ g}{100\ ml}$

$M(Pb3(PO4)2) = 811{,}6\ g/mol$

$s = \frac{\frac{(1{,}4 \times 10^{-5}}{881{,}6)}}{0{,}100}$

$s = 1{,}725 \times 10^{-7}\ mol/dm^3$

$Pb_3(PO_4)^2(s) \rightleftarrows 3Pb_2^+(aq) + 2PO_4^{3-}(aq)$

no eq. $\quad 3s \quad 2s$

$K_s = [Pb^{2+}]_e^3 \cdot [PO_4^{3-}]_e^2$

$K_s\ s = (3s)^3 \cdot (2s)^2 = 108s^5$

$K_s = 1{,}7 \times 10^{-32}$

16. b)
17. c)
18. b)
19. e)
20. 20.1 d) e e)
21. (1) neutra; (2) =; (3) ácida; (4) >; (5) básica; (6) <
22. 22.1 Titulação ácido forte/base forte (pH no ponto de equivalência é 7).

22.2 Curva A – o titulante é a base e o titulado é o ácido.

Curva B – o titulante é o ácido e o titulado é a base.

23. 23.1 pH = 10,5
24. pH = 2,3
25. NH_4^+/NH_3 e HF/F^-
26. 26.1 $K_s = 1{,}35 \times 10^{-5}$

Unidade 4

Páginas 84–85

3. 3.1 redutor – Ag^+; oxidante – Cu

3.2 $Cu(s) + 2Ag^+(aq) \rightarrow Cu^{2+}(aq) + 2Ag(s)$

4. 4.1 Não, porque a reacção não é espontânea.

4.2 Sim, a reacção é espontânea.

5. A de ferro, pois a reacção não é espontânea e assim não haverá dissolução do ferro na solução.
7. 7.1 ânodo – $Pb + 2^- \rightarrow Pb^{2+}$

cátodo – $Cu^{2+} + 2^- \rightarrow Cu$

global: $Pb + Cu^{2+} \rightarrow Cu + Pb^2$

7.3 f.e.m. = 0,34 + 0,13 = 0,47 V

8. 8.1 $t = \frac{(m \cdot 96\ 500 \cdot Z)}{(M \cdot i)} = 69{,}4\ s$
9. $\frac{96\ 500}{1602 \times 10^{-19}} = 6{,}022 \times 10^{23}$
10. 10.1 $2H_2O \rightleftarrows 4H^+ + O_2 + 4e^-$ ânodo

$2Zn^{2+} + 4e^- \rightleftarrows 2Zn$ cátodo

10.2 $M(O_2) = 32\ g/mol$

1,12 l —— x

22,4 l —— 32 g

$x = 1{,}6\ g$

10.3 $m = \frac{Elt}{96\ 500}$

$t = \frac{m \cdot 96\ 500}{El}$

$t = \frac{1{,}6 \cdot 96\ 500}{0{,}2 \cdot 48\ 250}$

$t = 16\ s$

$E_{(OI)} = \frac{33}{4} = 8$

I_{Eq} —— 8

x —— 1,6 g

$x = 0{,}2$

11. $I = \frac{Q \cdot 55{,}8}{(96\ 500 \cdot 3)}\ Q = 5188\ C$

0,0537 F

$I = \frac{i \cdot 60 \cdot 55{,}8}{(96\ 500 \cdot 3)}\ i = 86{,}5°$

Exercícios complementares

Páginas 88–91

1. 1.1 Formou-se Hg metálico e iões $Cu^{2+}(aq)$, de cor azul.

1.2 $HgCl_2 + Cu \rightarrow Hg(l) + CuCl_2$ ou $Hg^{2+}(aq) + Cu \rightarrow Hg(l) + Cu^{2+}(aq)$

2. 2.1 O aumento da espessura da barra de chumbo implica um ganho de massa e, portanto, ganho de electrões, ou seja, redução; por conseguinte, o desgaste da barra de zinco implica perda de electrões, ou seja, oxidação.
Desgaste da barra de zinco:
$Zn(s) \rightarrow Zn^{2+}(aq) + 2e^-$ (oxidação)
Espessamento da barra de chumbo:
$Pb^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Pb(s)$ (redução)
Os electrões fluem do eléctrodo de zinco para o de chumbo.
3. 3.2 b)
4. e)
5. c)
6. c)
7. c)
8. As reacções de semicélula são:
$Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2+}$ (I)
$Sn^{2+} \rightarrow Sn^{4+} + 2e^-$ (II)
Se multiplicarmos (I) por 2, podemos somar as equações:
$2Fe^{3+} + 2e^- + Sn^{2+} \rightarrow 2Fe^{2+} + Sn^{4+} + 2e^-$
que podem ser simplificadas:
$2Fe^{3+} + Sn^{2+} \rightarrow 2Fe^{2+} + Sn^{4+}$
Reacção de redução em meio clorídrico
$2FeCl_3 + SnCl^2 \rightarrow 2FeCl_2 + SnCl_4$
9. Reacção da titulação
$5Fe^{++} + KMnO_4 + 8\ HCl \rightarrow 5FeCl_3 + Mn^{++} + KCl + 4H_2O$
1.º passo: Cálculo da massa de $KMnO_4$ gasta na titulação
PM Fe = 55,85
$N = m$; $m = N \times Eq \times V(l)$;
$m = 0{,}02025 \times 31{,}61 \times 24{,}20$
$Eq \times V(l)$ 1000*
* Convém lembrar que o volume é dado em ml e na fórmula usa-se o volume em litro
$m = 0{,}01549$ g
2.º passo: Cálculo da massa de $FeCl_3$ da reacção:
1 mol de $KMnO_4$ = 5 moles de $FeCl_3$
158,04 = 5 × 162,20
0,01549 = X
X = 0,07949 g de $FeCl_3$
3.º passo: Cálculo da massa de Fe^{+3}
1 mol de Fe^{+3} = 1 mol de $FeCl_3$
55,85 = 162,20
X = 0,07949
X = 0,02737 g de Fe (III) em 25 ml
em 250 ml X = 0,02737 × 10 = 0,2737 g
4.º passo: Cálculo da % de Fe^{+3} na amostra
0,4659 g = 100%
0,2737 g = X
X = 58,75%
10. (1) oxidação; (2) carga; (3) ião; (4) zero; (5) iões; (6) oxigénio; (7) –1; (8) +1; (9) –1; (10) halogéneos; (11) oxigénio; (12) flúor
11. f)
12. d)
13. a) O metal que sofrerá redução é o cobre (Cu), porque possui maior potencial de redução, maior tendência a reduzir.
b) $\Delta E° = E°_{MAIOR} - E°_{MENOR}$
$\Delta E° = 0{,}34 - (-0{,}76)$
$\Delta E° = 1{,}10$ V
Pode calcular-se, também, se soubermos que metal é o cátodo e que metal é o ânodo:
$\Delta E° = E°_{CÁTODO} - E°_{ÂNODO}$
$\Delta E° = 0{,}34 - (-0{,}76)$
$\Delta E° = 1{,}10$ V
c) O metal que sofrerá oxidação é o zinco (Zn), porque possui menor valor de potencial de redução. Então possui tendência a sofrer oxidação.
14. Pelas regras dos NOXs, os átomos de ferro na substância Fe_3O_4 terão o número de oxidação igual a +8/3. Já nos produtos, o número de oxidação do ferro é igual a zero; desta forma o ferro sofre redução.

Os átomos de carbono na substância CO terão número de oxidação igual a +2 e no CO_2 igual a +4; desta forma os átomos de carbono sofrem oxidação.
15. 15.1 Sofreu oxidação, perdeu electrões.
16. Protecção catódica: É uma forma de proteger da corrosão o metal de uma pilha electroquímica, forçando-o a ser o cátodo, não o ânodo. Usualmente, acopla-se o metal a outro, que possui um maior potencial de oxidação, isto é, oxida-se mais facilmente. O melhor exemplo é a galvanização, onde o ferro é revestido por zinco. Esta película de zinco oxida-se antes do ferro: designa-se por ânodo de sacrifício.

Poderia ser acoplada através de um fio condutor, como é o caso das barras de magnésio ligadas aos emissários submarinos.

Protecção anódica: É uma forma de inibir a reacção anódica (oxidação do ferro). O procedimento mais comum é revestir a superfície do metal com uma camada de tinta ou de óxido protector. O método actual consiste em oxidar a superfície do ferro com um sal de cromo (IV) para formar o ferro (III) e cromo (III). Estes óxidos são impermeáveis à água e ao oxigénio, e a oxidação do ferro (reacção anódica) torna-se impossível.

17. 17.1 $Zn(s) \rightarrow Zn^{2+}(aq) + 2e^-$

$Cl_2(g) + 2e^- \rightarrow 2Cl^-(aq)$

17.2 $Zn(s) \rightarrow Zn^{2+}(aq) + 2e^-$

18. A prata apresenta dois estados de oxidação; assim o estado oxidado é Ag^+ e o estado reduzido corresponde a Ag, logo o par redox conjugado é Ag^+/Ag. Relativamente ao cobre, os dois estados de oxidação são Cu^{2+} e Cu, estado oxidado e reduzido, respectivamente, o que corresponde ao par redox conjugado Cu^{2+}/Cu. Na equação acima o Ag^+ é reduzido.

19. Os potenciais de eléctrodo são:
$\varepsilon^\circ\ Cl_2 / Cl^- = 1{,}36$ V e $\varepsilon^\circ\ Br_2 / Br^- = 1{,}09$ V.

A reacção ocorre espontaneamente no sentido directo, pois a espécie com maior poder oxidante é o Cl_2 e a espécie com maior poder redutor é o Br^-, ocorrendo a reacção espontaneamente no sentido em que Cl_2 sofre redução e o Br^- sofre oxidação.

20. 20.1 Observa-se a formação de um depósito negro sobre a placa de alumínio. Esse depósito consiste no cobre que é reduzido de Cu^{2+} para Cu (sólido), sendo, portanto, a espécie oxidante (recebe electrões).

De igual forma, o alumínio é oxidado de Al a Al^{3+}, e como cede electrões ao cobre é o agente redutor.

20.2 A reacção que esta experiência ilustra é então:
$2Al(s) + 3Cu^{2+}(aq) \rightarrow {}^2Al^{3+}(aq) + 3Cu(s)$
tendo em atenção que o ião sulfato presente na solução não interfere na reacção redox.

Unidade 5

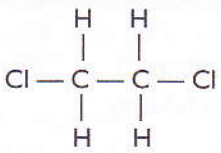
Páginas 133–135

1. d)
2. b)
3. c)
4. b)
5. e)
6. c)
7. d)
8. b)
9. e)
10. b)
11. c)
12. d)

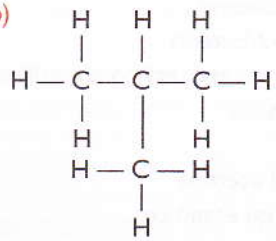
Exercícios complementares

Páginas 137–141

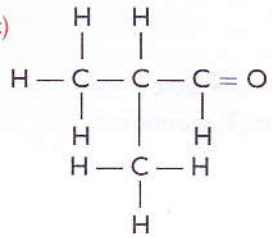
1. 1.1 d)
   1.2 b)
   1.3 c)
   1.4 a)
   1.5 a)
   1.6 d)
   1.7 a)
   1.8 d)
   1.9 d)
2. a)



b)

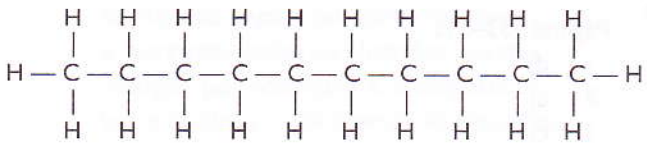


c)

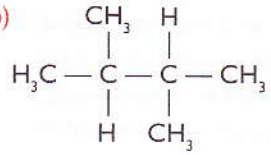


Soluções

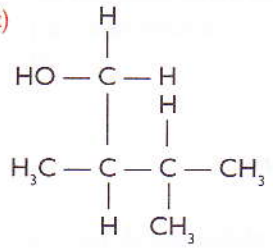
3 a)



b)



c)



4.

Fórmula de estrutura	Nome
$CH_3 - O - CH_3$	Metoximetano
$CH_3 - O - CH_2CH_3$	Metoxietano
$CH_2CH_3 - O - CH_2CH_3$	Etoxietano

5. $CH_3OH + CH_3COOH \rightarrow CH_3COOCH_3 + H_2O$
metanol + ácido etanóico → etanoato de metilo +água

6. a) 2,2,3,3 tetrametilbutano
b) metilbenzeno ou tolueno
c) fenol
d) cis 2-cloro-2-buteno
e) trans 2-cloro-2-buteno
f) etil metil éter ou éter etílico e metílico
g) 2,3-dimetilbutano
h) 1-propanol
i) propanona ou acetona
j) ácido acético ou etanóico
l) metilamina
m) etilmetilamina
n) dimetilamina
o) ácido para-aminobenzóico

7. (1) massa molecular; (2) monómero; (3) polímero.

8.

9. a) $CH_4 + Br_2 \rightarrow CH_3Br + HBr$
b) $CH_2 = CH_2 + HCl \rightarrow CH_3CH_2Cl$
c) $C_6H_6 + Br_2 \rightarrow C_6H_5Br + HBr$

10. a) Primária.
b) Secundária
c) Terciária.
d) Primária.

11. *sp*

12. 12.1 Uma macromolécula é uma molécula de grandes dimensões.
12.2 Um monómero refere-se à unidade básica de um polímero. Um polímero não é nada mais do que um conjunto de monómeros ligados entre si.
12.3 A frase é falsa, pois um polímero pode ser constituído por monómeros iguais entre si ou por monómeros diferentes mas pertencentes a um mesmo grupo ou tipo.

13. A designação de «compostos ternários» significa que os lípidos são constituídos por três elementos químicos: o carbono, o hidrogénio e o oxigénio.

14. (1) carboidrato; (2) biologia; (3) fotossíntese; (4) respiração celular; (5) $C_6H_{12}O_6$

15. a) *meta*-cloroiodobenzeno
b) *orto*-hidroxibromobenzeno
c) *para*-cloroetilbenzeno

16. (1) halogenação; (2) cloro; (3) $CH_3CH_2CH_2Cl$; (4) HCl

17. $CH_3 - CH_2 - CH_2 - Br + H_2 \rightarrow CH_3 - CH_2 - CH_2 - OH + HBr$

$CH_3 - CH_2 - CH = CH_2 + H_2 \rightarrow CH_3 - CH_2 - CH(OH) - CH_3$

18. Aquecimento de sais de amónio; hidratação de nitrilos ou reacção de cloretos de ácido com amoníaco.

Regras e normas de higiene e segurança a observar durante a realização das experiências químicas no laboratório ou noutro local

- É expressamente proibido brincar durante a realização das experiências;
- Recomenda-se o uso de calças compridas, sapatos fechados, cabelos longos amarrados e bata branca para proteger o vestuário;
- Deixa sobre a mesa de trabalho somente o material necessário;
- Não se deve comer nem beber no laboratório, pois pode ocorrer contaminação por substâncias tóxicas;
- Evita o contacto de qualquer substância com a pele, a boca e os olhos;
- Usa luvas e óculos de protecção quando estiveres a trabalhar com substâncias corrosivas e explosivas;
- Usa pequenas quantidades de substâncias para gerar o mínimo de resíduos;
- Mantém o local de trabalho sempre limpo;
- Lava bem as mãos antes de saíres do laboratório;
- Comunica imediatamente ao professor a ocorrência de qualquer incidente (ex.: inalação de uma substância tóxica, contacto da pele com uma substância corrosiva, etc.);
- As reacções que libertam gases ou vapores tóxicos devem ser efectuadas no nicho, com boa ventilação;
- Quando pretenderes cheirar qualquer substância, não coloques a cara directamente sobre o recipiente que o contém; dirige, com a mão, uma pequena quantidade de vapores de modo a poderes aperceber-te do seu cheiro;
- Evita manusear equipamento eléctrico com as mãos molhadas.

in *Programa de Química – 12.ª Classe* (adaptado)

Ficha técnica
Título: *Pré-Universitário – Química 12*
Editor: Longman Moçambique
Impressão e acabamentos: Creda Communications
N8790
Autores:

Armindo Monjane

Doutorado em Ensino da Química pela Universidade de Kiel (Alemanha), é docente e pesquisador na Universidade Pedagógica. É consultor na área da Educação e Gestão Ambiental e membro da Academia de Ciências de Moçambique. Colabora na pesquisa com a Universidade de Rhods (África do Sul), a Universidade de Kiel (Alemanha) e a Universidade Técnica de Dresden (Alemanha).

Ricardo Cuco

Licenciado em Ensino de Química/Biologia pelo ISP, actual Universidade Pedagógica (UP), e em Planificação, Administração e Gestão da Educação pela UP. Mestrando em Ensino de Química na UP (FCNM).
Participou em vários seminários de capacitação em metodologias de ensino de Ciências (orientados pelo MINED, INDE, Crucevia, UEM, UP e editoras de livros escolares), de revisão curricular (INDE) e de utilização das TIC no processo de ensino-aprendizagem (MEC).
Docente de Química e Biologia em várias escolas privadas e públicas. Docente de Química na Escola Secundária Josina Machel.
Presta consultoria em Metodologias Laboratoriais aos professores do Ensino Técnico DINET-PRETEP.

© Longman Moçambique, Lda.
Avenida 24 de Julho, n.º 776
Maputo, Moçambique

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

© Maputo – 2010 Longman Moçambique, Lda., 1.ª Edição
ISBN 9780636112599
Registado no INLD sob o número:

Créditos fotográficos
Pág. 8 – Rqs / Dreamstime; pág. 9 – Nekitt / Dreamstime; pág. 18 – Rui Santos; pág. 24 – Rmarmion / Dreamstime; pág. 40 – Dr.alex / Dreamstime; pág. 42 – Matthias Bock /domínio público; pág. 43 – domínio público; pág. 44 – domínio público; pág. 45 – Universidade de Berkeley / domínio público; pág. 48 – Johann Kersboom / / domínio público; pág. 49 – Chuyu / Dreamstime e Ukrphoto / Dreamstime; pág. 51 – Hyhoon1210 / Dreamstime; pág. 53 – domínio público; pág. 59 – Ajphotos / Dreamstime; pág. 66 – Odysseyf22 / Dreamstime; pág. 76 – Mrgreen / Dreamstime; pág. 91 – Rosário Leote de Carvalho; pág. 92 – Karlnaundorf / Dreamstime; pág. 118 – Felixcoinc / Dreamstime e Korolevskaya / Dreamstime.

SÍMBOLOS DA REPÚBLICA DE MOÇAMBIQUE

Bandeira

Emblema

Hino Nacional

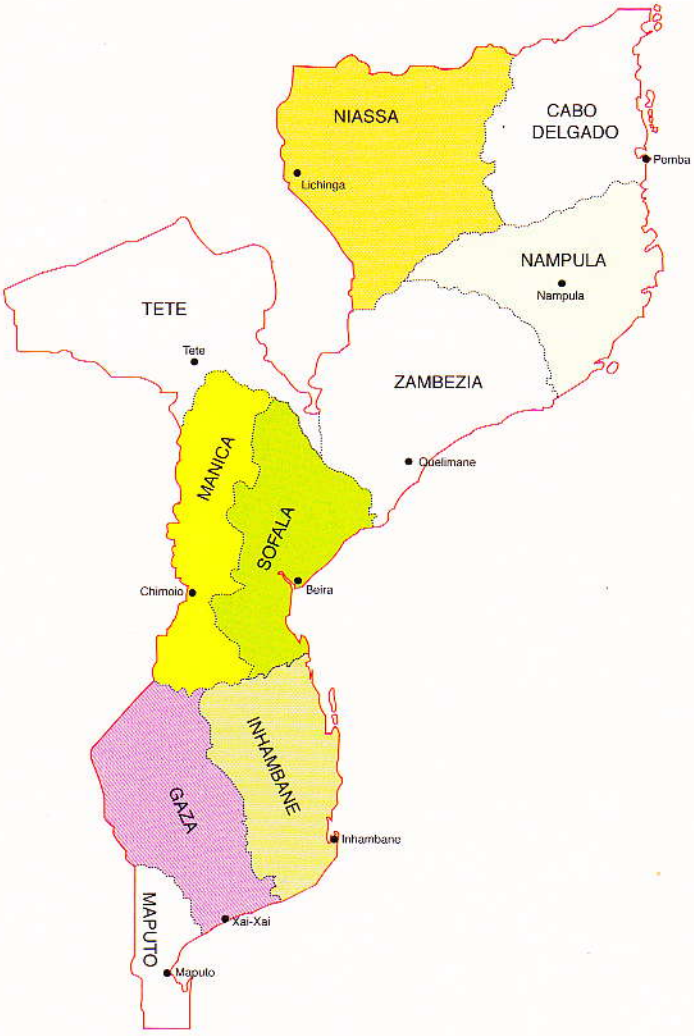
Pátria Amada

Na memória de África e do mundo
Pátria bela dos que ousaram lutar
Moçambique o teu nome é liberdade
O sol de Junho para sempre brilhará.

Coro
Moçambique nossa terra gloriosa
Pedra a pedra construindo o novo dia
Milhões de braços, uma só força
Ó pátria amada vamos vencer.

Povo unido do Rovuma ao Maputo
Colhe os frutos do combate pela paz
Cresce o sonho ondulado na Bandeira
E vai lavrando na certeza do amanhã.

Flores brotando no chão do teu suor
Pelos montes, pelos rios pelo mar
Nós juramos por ti, ó Moçambique.
Nenhum tirano nos irá escravizar.



ISBN 978-06361-125-9-9
9 780636 112599

Long
Moçam