

MÓDULO 19

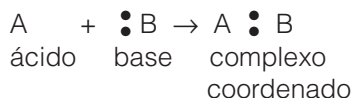
Conceitos de Ácidos e Bases II: A Teoria de Lewis

1. TEORIA DE LEWIS
SOBRE ÁCIDOS E BASES

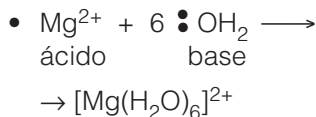
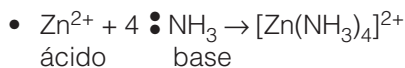
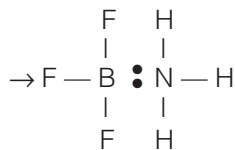
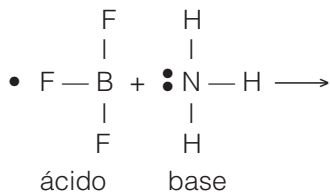
Em 1923, Lewis propôs um novo conceito de ácido-base mais amplo que Brønsted e Arrhenius, envolvendo pares de elétrons da base e do ácido. Para ele:

Base de Lewis: espécie química que fornece pares de elétrons (agente nucleófilo) para o ácido.

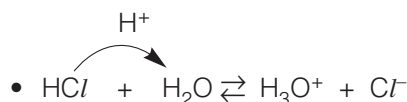
Ácido de Lewis: espécie química que fica com pares de elétrons (agente eletrófilo) proveniente de uma base.



Exemplos



É importante notar que os conceitos de ácidos e bases de Arrhenius, de Brønsted-Lowry e de Lewis não são contraditórios nem se excluem. Pelo contrário, eles se completam, pois as ideias de ácidos e bases de Lewis englobam os demais conceitos, como podemos ver pelos exemplos a seguir:



HCl é ácido de Arrhenius, pois libera H⁺.

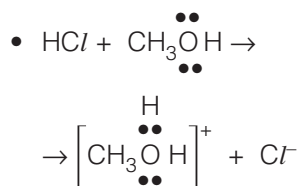
HCl é ácido de Brønsted, pois doa H⁺ (próton).

H⁺ é ácido de Lewis, pois fica com o par de e⁻ do oxigênio da água.

H₂O não é base de Arrhenius.

H₂O é base de Brønsted, pois recebe H⁺ (próton).

H₂O é base de Lewis, pois fornece par de elétrons para o H⁺.



HCl não é ácido de Arrhenius, pois o meio não é aquoso.

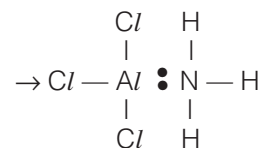
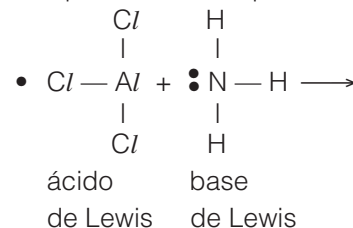
HCl é ácido de Brønsted, pois doa H⁺.

H⁺ é ácido de Lewis, pois fica com o par de e⁻ do oxigênio do álcool.

CH₃OH não é base de Arrhenius, pois não libera OH⁻.

CH₃OH é base de Brønsted, pois recebe H⁺.

CH₃OH é base de Lewis, pois fornece par de elétrons para o H⁺.



Os conceitos de Arrhenius e Brønsted não podem ser utilizados nesse exemplo.

2. QUADRO RESUMO

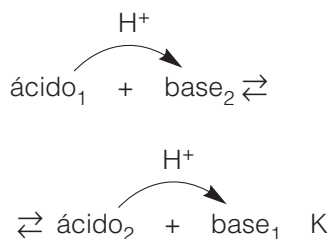
	Arrhenius	Brønsted	Lewis
ácido	libera H ⁺ (meio aquoso)	doa H ⁺	recebe par de elétrons
base	libera OH ⁻ (meio aquoso)	recebe H ⁺	fornece par de elétrons

MÓDULO 20

Força de Ácidos e Bases

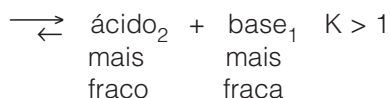
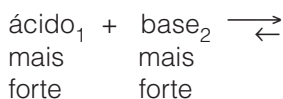
1. FORÇA NA TEORIA DE BRØNSTED E LOWRY

Vimos que, de acordo com Brønsted e Lowry, as reações ácido-base são reversíveis. O valor da constante de equilíbrio (K) vai indicar se o rendimento da reação é alto ou baixo.

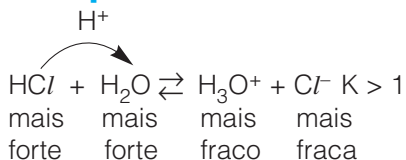


Temos duas possibilidades:

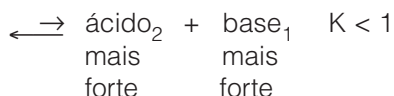
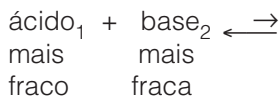
1) $K > 1$, a transferência de H⁺ é mais intensa entre ácido₁ e base₂ do que entre ácido₂ e base₁, portanto, ácido₁ é mais forte que ácido₂ e base₂ é mais forte que base₁.



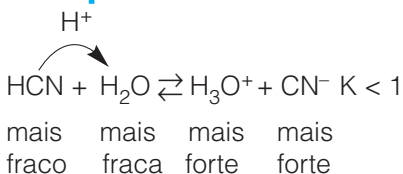
Exemplos



2) $K < 1$, a transferência de H^+ é mais intensa entre ácido₂ e base₁ do que entre ácido₁ e base₂, portanto, ácido₂ é mais forte que ácido₁ e base₁ é mais forte que base₂.



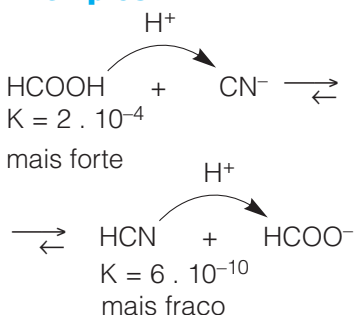
Exemplos



Conclusão

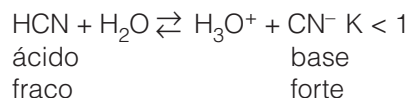
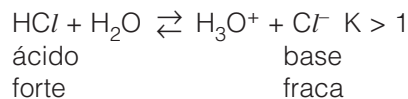
Quando se misturam os reagentes (ácido e base) em igual concentração, é favorecida a formação dos produtos quando se forma um ácido mais fraco.

Exemplos



2. FORÇA DE UM ÁCIDO E UMA BASE CONJUGADOS

Pelos exemplos citados, quando um ácido é forte, a sua base conjugada é fraca, e vice-versa.



Generalizando, temos:

ácido forte → base conjugada fraca

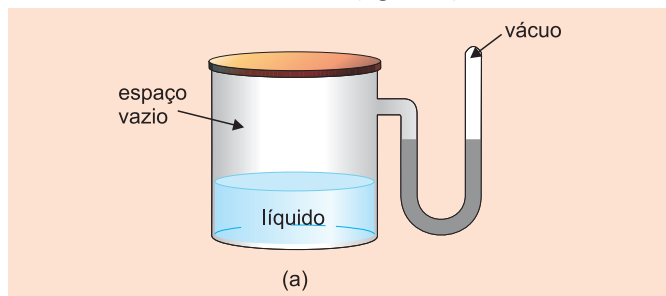
ácido fraco → base conjugada forte

MÓDULO 21

Propriedades Coligativas: Pressão Máxima de Vapor

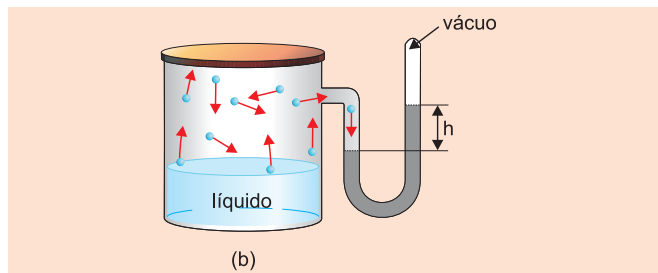
1. PRESSÃO MÁXIMA DE VAPOR

Consideremos um cilindro fechado contendo um líquido, com um espaço disponível acima do nível do líquido, e um manômetro. O nível de mercúrio nos dois ramos está na mesma altura (figura a).



Inicialmente, ocorre apenas o movimento de moléculas do líquido para o espaço vazio.

Forma-se uma fase gasosa. O vapor do líquido exerce uma pressão que é medida no manômetro. Verifica-se que o nível de mercúrio no ramo da direita vai subindo até que estaciona (figura b). O desnível h entre os dois níveis de mercúrio mede a pressão exercida pelo vapor do líquido.

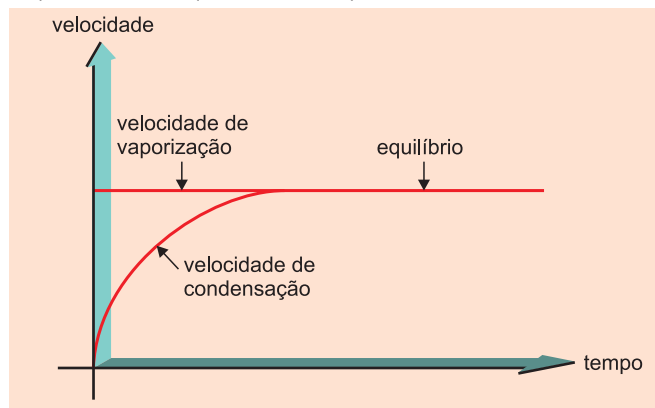


A pressão exercida pelo vapor em equilíbrio com o líquido chama-se pressão máxima de vapor.

Por que o nome pressão máxima de vapor?

Antes de atingir o equilíbrio, a velocidade de vaporização é maior que a velocidade de condensação. A quantidade de vapor vai aumentando e, portanto, a pressão do vapor também aumenta. Quando atinge o equilíbrio, a concentração de moléculas na fase de vapor fica constante e a pressão não aumenta mais, isto é, atinge o seu valor máximo.

A velocidade de vaporização é constante, porque a superfície do líquido e a temperatura não mudam.



No equilíbrio, a velocidade de condensação iguala a velocidade de vaporização, isto é, o número de moléculas que deixam o líquido fica igual ao número de moléculas que retornam para o líquido.

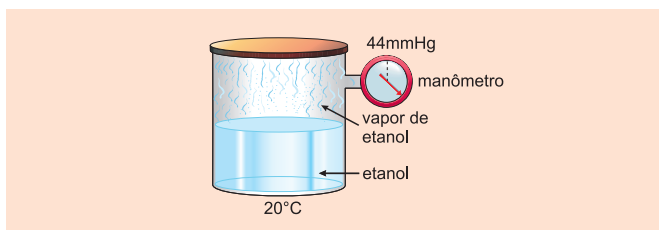
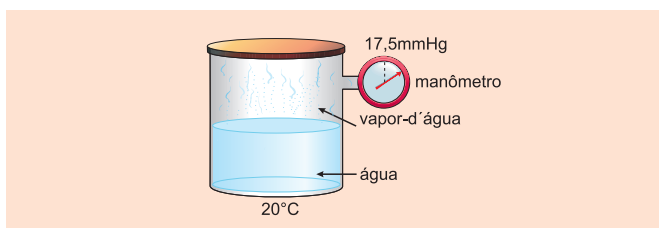
A pressão máxima de vapor ou pressão de vapor de equilíbrio costuma ser indicada apenas por **pressão de vapor**.

O vapor em equilíbrio com o seu líquido é chamado **vapor saturante**.

2. A PRESSÃO DE VAPOR DEPENDE SOMENTE DA NATUREZA DO LÍQUIDO E DA TEMPERATURA

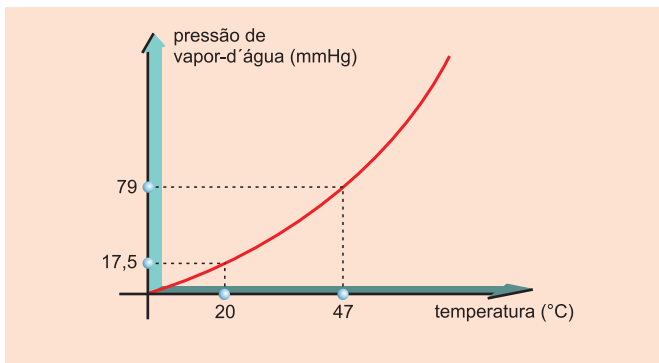
A pressão de vapor depende da natureza do líquido. Se as forças intermoleculares são de grande intensidade, a vaporização é difícil e a pressão de vapor é pequena. Mas se, ao contrário, as moléculas estão presas fracamente no líquido, a vaporização ocorre facilmente e a pressão de vapor é grande.

Assim, a 20°C, a pressão máxima de vapor de água é 17,5mmHg e a pressão máxima de vapor do álcool etílico (etanol), na mesma temperatura, é 44mmHg. Diz-se, então, que o **álcool é mais volátil que a água**.

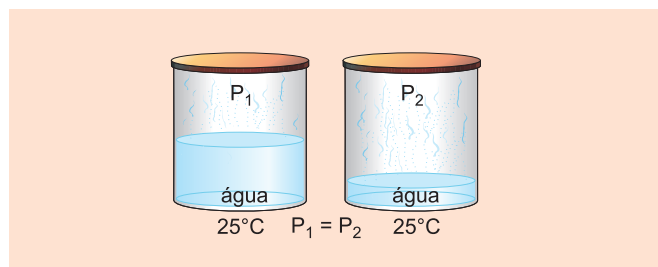


Para um mesmo líquido, a pressão máxima de vapor aumenta à medida que aumenta a temperatura. A 27°C, a pressão máxima de vapor da água é 26mmHg e, a 47°C, é 79 mmHg.

Costuma-se representar a influência da temperatura na pressão máxima de vapor em diagramas.



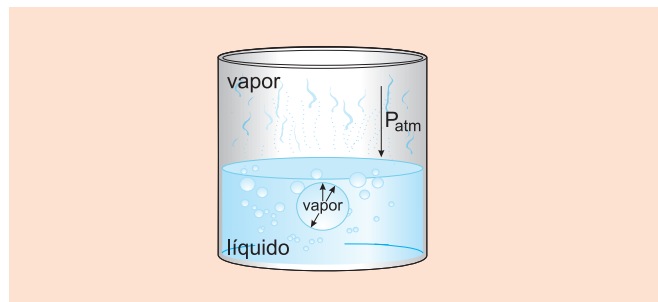
A pressão de vapor não depende da quantidade de líquido nem do espaço ocupado pelo vapor.



3. PRESSÃO DE VAPOR E PONTO DE EBULIÇÃO

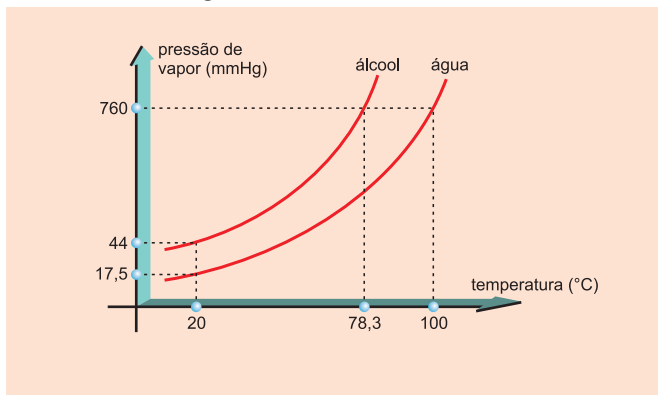
Experimentalmente, a ebulição é caracterizada pela formação de bolhas no líquido. Essas bolhas vão até a superfície e rebentam. A bolha, se formada no interior do líquido puro, contém somente moléculas no estado gasoso do líquido puro. Essas moléculas exercem, então, uma pressão contra as paredes internas da bolha. Consideremos uma bolha logo abaixo da superfície do líquido.

Neste caso, podemos considerar, aproximadamente, que a força que empurra a bolha para o interior do líquido é a que origina a pressão atmosférica. Aquecendo o líquido, a pressão de vapor na bolha aumenta e, a uma certa temperatura, iguala-se à pressão atmosférica, escapando do líquido. Esta é a temperatura de ebulição.



Ponto de ebulição é a temperatura na qual a pressão de vapor do líquido se iguala à pressão que existe sobre a superfície do líquido.

Quanto maior a pressão de vapor nas condições ambientes, mais fácil se torna ferver o líquido, isto é, quanto menor for o ponto de ebulição, mais volátil será o líquido. Assim, a 20°C, a pressão máxima de vapor da água é 17,5mmHg e a pressão máxima de vapor do álcool é 44mmHg.



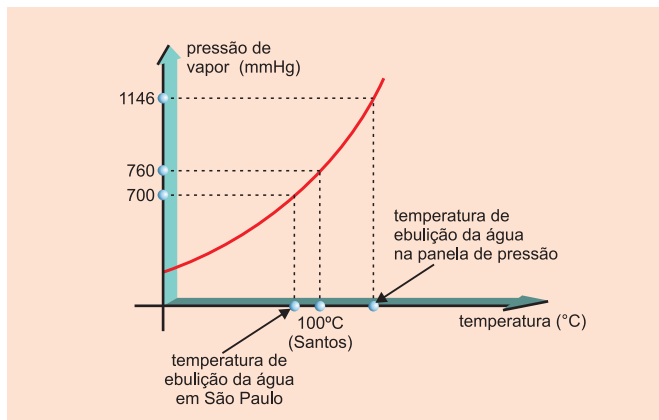
Ao nível do mar (760 mmHg), o álcool etílico ferve a 78,3°C, e a água, a 100°C.

Observe no gráfico que, aumentando a temperatura, a pressão máxima de vapor aumenta. A 78,3°C, o etanol ferve, pois sua pressão máxima de vapor se iguala à pressão atmosférica (igual a 760 mmHg ao nível do mar). A pressão máxima de vapor da água fica igual a 760 mmHg, a 100°C.

Quanto maior a pressão máxima de vapor nas condições ambientes, menor o ponto de ebulição e mais volátil o líquido.

Em Santos, onde a pressão atmosférica é 760 mmHg, a água entra em ebulição a 100°C. Em São Paulo, a pressão atmosférica é aproximadamente 700 mmHg e, conseqüentemente, a água ferve a uma temperatura menor que 100°C.

Em uma panela de pressão, a pressão que existe sobre a superfície do líquido está entre 1146 mmHg e 1520 mmHg, fazendo que a água ferva a uma temperatura maior que 100°C.



MÓDULO 22

Número de Partículas Dispersas. Tonometria

1. PROPRIEDADES COLIGATIVAS

Chamam-se propriedades coligativas das soluções as propriedades que dependem exclusivamente do número de partículas dispersas na solução; tais propriedades não dependem da natureza dessas partículas.

Nas soluções, observamos quatro propriedades coligativas:

- abaixamento da pressão máxima de vapor, estudado na **tonometria**;
- elevação da temperatura de ebulição, estudada na **ebuliometria**;
- abaixamento da temperatura de congelamento, estudado na **criometria**;
- pressão osmótica, estudada na **osmometria**.

Como os efeitos coligativos dependem do número de partículas dispersas (moléculas, íons, agregados de moléculas, agregados de íons) no solvente, vejamos, inicialmente, como se calcula o número total de partículas dispersas.

2. CÁLCULO DO NÚMERO DE PARTÍCULAS DISPERSAS

Para determinar o número de partículas dispersas em uma solução, devemos considerar 2 casos:

- soluções moleculares** – As moléculas que constituem o soluto simplesmente se dissolvem no solvente; as partículas dispersas são, portanto, moléculas do soluto, e o número de partículas dispersas é igual ao número de moléculas dissolvidas:

Logo: $N_{pd} = N_d$

N_{pd} – número de partículas dispersas;

N_d – número total de moléculas dissolvidas.

Exemplo

Calcular o número de partículas dispersas, quando se dissolvem 171g de sacarose em 1 litro de água.

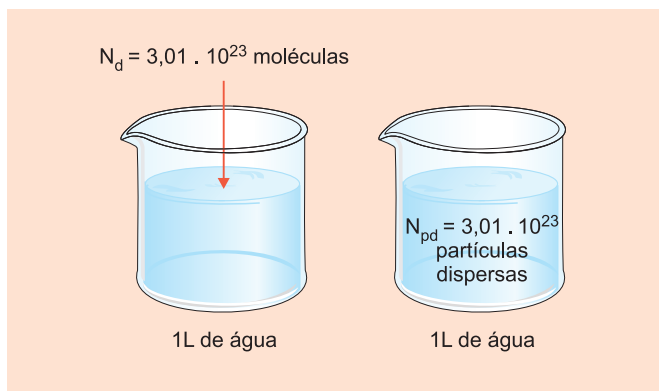
Massa molar da sacarose: 342 g/mol.

$$342\text{g} \quad \underline{\quad} \quad 6,02 \cdot 10^{23} \text{ moléculas}$$

$$171\text{g} \quad \underline{\quad} \quad x$$

$$x = \frac{171 \cdot 6,02 \cdot 10^{23}}{342}$$

$$N_{pd} = N_d = 3,01 \cdot 10^{23} \text{ partículas.}$$



- soluções iônicas** – O soluto ou já é constituído de íons, ou, ao se dissolver, sofre uma ionização, havendo o aparecimento de íons.

Logo:

N_{pd} = número de moléculas não ionizadas + número de íons.

Seendo α o grau de ionização do soluto na solução, temos:

$$\alpha = \frac{N_i}{N_d}$$

N_i – número de moléculas que se ionizaram.

Consideremos, como exemplo, a dissolução de 100 moléculas de HCl em água. Vamos supor que 90 moléculas se ionizam, produzindo 90 cátions H^+ e 90 ânions Cl^- . Sobram 10 moléculas de HCl intactas, sem sofrer ionização.

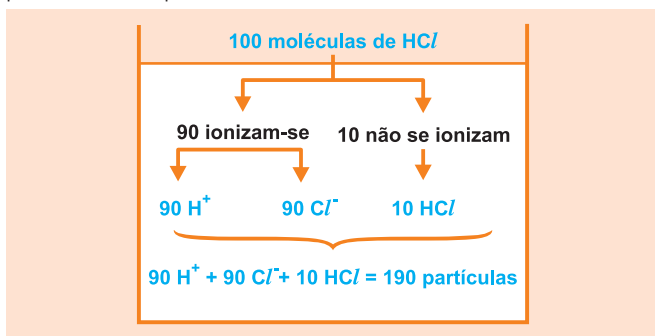


100 moléculas dissolvidas

90 moléculas ionizam-se \rightarrow 90 H^+ + 90 Cl^-

10 moléculas intactas

Portanto, ficaremos, no final, com um total de 190 partículas dispersas:



3. FATOR DE CORREÇÃO DE VAN'T HOFF (i)

Note que o número de partículas dispersas é igual ao número de moléculas dissolvidas multiplicado pelo fator de correção de van't Hoff.

$$N_{pd} = N_d \cdot i$$

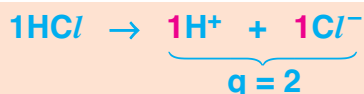
No nosso exemplo:
 $190 = 100 \cdot i \rightarrow i = 1,9$

Demonstra-se que:

$$i = 1 + \alpha (q - 1)$$

sendo q o número de íons formados na ionização de 1 molécula.

No nosso exemplo,



$$\alpha = \frac{N_i}{N_d} = \frac{90}{100} = 0,9$$

$$i = 1 + 0,9 (2 - 1) = 1,9$$

Notas

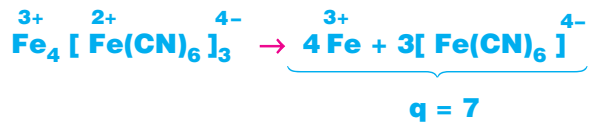
a) Quando $\alpha = 0$ (o soluto não se ioniza), temos:

$$i = 1 + 0 (q - 1) = 1$$

b) Quando $\alpha = 1$ (todas as moléculas se ionizam), temos:

$$i = 1 + 1(q - 1) = q$$

Outro exemplo: Calcular o fator de van't Hoff numa solução de ferrocianeto férrico, supondo $\alpha = 100\%$.



$$i = 1 + \alpha (q - 1) = 1 + 1 (7 - 1) = 7$$

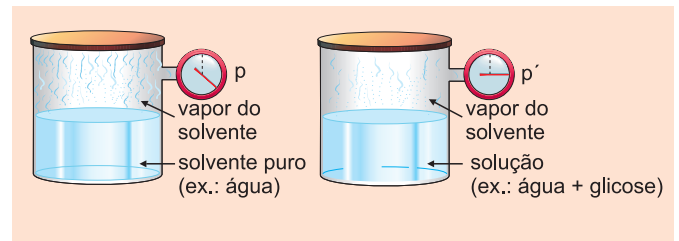
$$i = 7$$

4. TONOMETRIA OU TONOSCOPIA

A tonometria estuda o abaixamento da PMV (pressão máxima de vapor) de um solvente quando nele se dissolve uma substância não volátil.

Estudem, agora, a pressão máxima de vapor de um solvente no estado puro e do mesmo solvente em uma solução, na mesma temperatura.

Em um cilindro acoplado a um manômetro, colocamos um líquido puro (solvente) e, em outro cilindro semelhante ao anterior, colocamos o solvente misturado com um soluto X não volátil (solução).



p = pressão máxima de vapor do solvente puro.

p' = pressão máxima de vapor do solvente na solução.

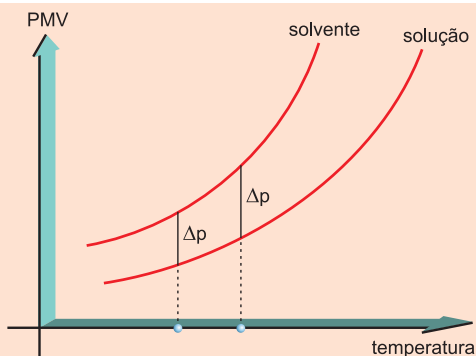
Observemos que a pressão de vapor da solução é menor que a do solvente puro; isto decorre do fato de as partículas do soluto X roubarem energia cinética das moléculas do solvente, impedindo que parte destas passem para o estado de vapor.

As partículas dispersas constituem uma barreira que dificulta a movimentação das moléculas do solvente do líquido para a fase gasosa.

A diferença entre a pressão máxima de vapor do solvente puro e a pressão máxima de vapor do solvente em solução denomina-se **abaixamento da pressão máxima de vapor**.

$$\Delta p = p - p'$$

O abaixamento da PMV (Δp) depende da temperatura.



Ao quociente entre o abaixamento da pressão máxima de vapor (Δp) e a pressão máxima de vapor do solvente puro (p) damos o nome de abaixamento relativo da pressão máxima de vapor.

$$\frac{\Delta p}{p} = \text{abaixamento relativo}$$

O abaixamento relativo independe da temperatura, porque a variação desta provoca uma variação de Δp e p , de mesma magnitude, não alterando o quociente, desde que o soluto seja não volátil.

Lei de Raoult: "O abaixamento relativo da pressão máxima de vapor de um líquido, produzido pela dissolução de uma substância não volátil (dando solução molecular), é diretamente proporcional à concentração da solução em mol/kg de solvente (W).

$$\frac{\Delta p}{p} = K_t \cdot W$$

em que:

K_t = constante tonométrica (característica do solvente)

$$K_t = \frac{\text{massa molar do solvente}}{1000}$$

W = concentração da solução em mol/kg (nome obsoleto: molalidade)

$$W = \frac{n_{\text{soluto}}}{m_{\text{solvente}}(\text{kg})}$$

em que:

n = quantidade de matéria (mols)

m = massa

A Lei de Raoult só é válida para soluções diluídas e moleculares. No caso das soluções iônicas, como o abaixamento relativo da pressão máxima de vapor é uma propriedade coligativa, ou seja, depende do número de partículas dispersas, deve ser introduzido nas equações o **fator de correção de van't Hoff (i)**.

$$\frac{\Delta p}{p} = K_t \cdot W \cdot i$$

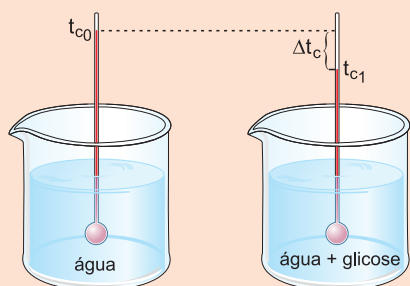
MÓDULO 23

Criometria e Ebuliometria

1. CRIOMETRIA OU CRIOSCOPIA

Pela dissolução de um soluto em uma massa líquida, provocamos um abaixamento do ponto de congelamento.

Ao tomarmos solvente puro e uma solução do mesmo solvente, verificaremos que o solvente da solução vai passar ao estado sólido, a uma temperatura inferior àquela em que o solvente puro se solidifica.



$$\Delta t_c = t_{c0} - t_{c1}$$

t_{c0} : temperatura de congelação do solvente puro.

t_{c1} : temperatura de início de congelação do solvente em solução.

Δt_c : abaixamento da temperatura de congelação.

Lei de Raoult: O abaixamento do ponto de congelação de um líquido pela dissolução de uma substância qualquer (dando solução molecular) é diretamente proporcional à concentração da solução em mol/kg de solvente (W).

$$\Delta t_c = K_c \cdot W$$

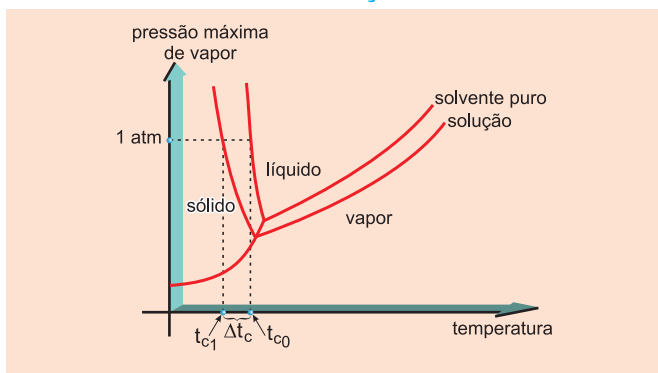
em que:

K_c = constante criométrica (característica do solvente)

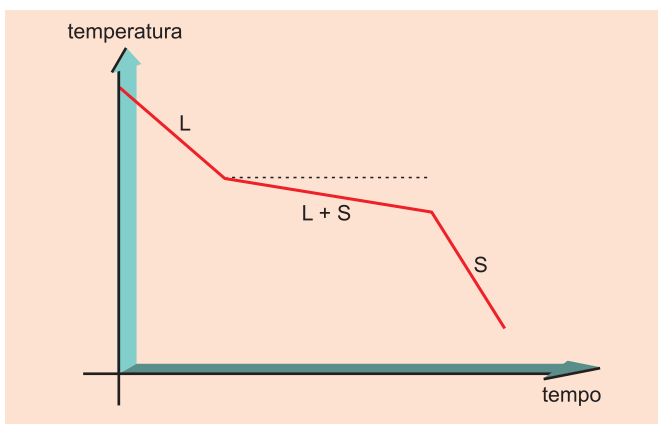
Para soluções iônicas:

$$\Delta t_c = K_c \cdot W \cdot i$$

Gráfico comparativo do solvente e da solução:



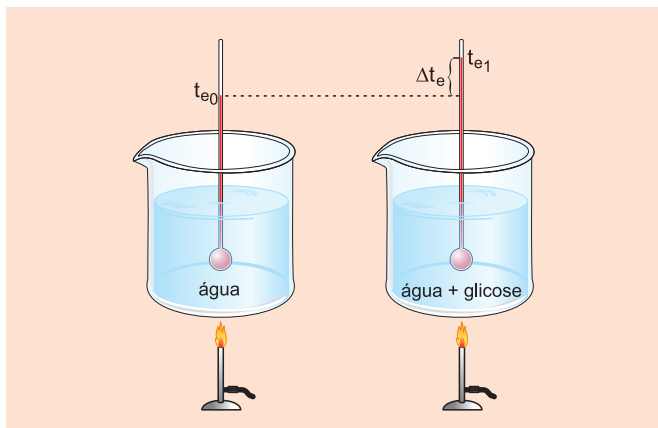
Uma solução tem ponto de fusão variável. Tendo-se, por exemplo, uma solução aquosa de NaCl, à medida que a água se solidifica, a concentração da solução restante aumenta, fazendo que o ponto de congelamento diminua.



2. EBULIOMETRIA OU EBULIOSCOPIA

Estuda a elevação da temperatura de ebulição de um solvente quando nele se dissolve uma substância não volátil.

Quando adicionamos soluto não volátil a um solvente líquido, ocorre aumento da temperatura de ebulição. O soluto não volátil atrapalha a evaporação das moléculas, roubando-lhes energia cinética.



$$\Delta t_e = t_{e1} - t_{e0}$$

t_{e0} = temperatura de ebulição do solvente puro

t_{e1} = temperatura de início de ebulição da solução

Δt_e = elevação da temperatura de ebulição

Lei de Raoult: A elevação do ponto de ebulição de um líquido, pela dissolução de uma substância não volátil (dando solução molecular), é diretamente proporcional à concentração da solução em mol/kg de solvente (W).

$$\Delta t_e = K_e \cdot W$$

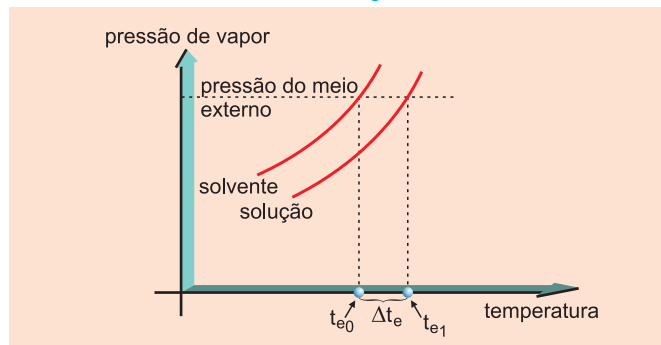
em que:

K_e = constante ebulliométrica (característica do solvente)

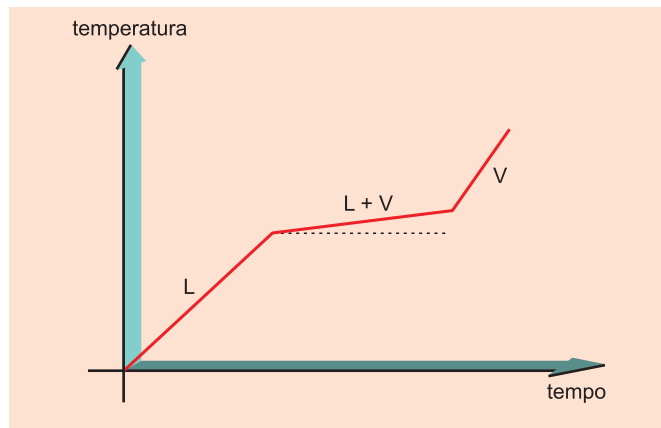
Para soluções iônicas:

$$\Delta t_e = K_e \cdot W \cdot i$$

Gráfico comparativo do solvente e da solução:



Uma solução tem ponto de ebulição variável, pois, à medida que o solvente se vaporiza, a concentração da solução restante aumenta, fazendo que a temperatura de ebulição aumente.





1. OSMOSE

Osmose é a passagem de um líquido através de uma membrana semipermeável.

Tipos de membranas:

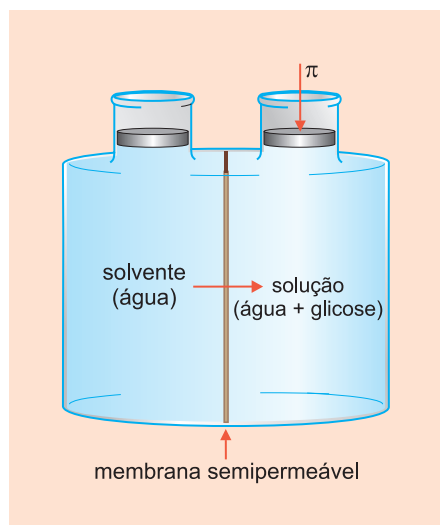
Permeáveis: são aquelas que permitem a passagem tanto do solvente como do soluto.

Semipermeáveis: são aquelas que permitem apenas a passagem do solvente.

Impermeáveis: são aquelas que não permitem a passagem de soluto e solvente.

2. PRESSÃO OSMÓTICA (π)

É a pressão que se deve aplicar sobre a solução para bloquear a entrada de solvente através de uma membrana semipermeável.



3. CONCLUSÕES DE VAN'T HOFF

Van't Hoff verificou a existência de uma notável analogia entre a pressão dos gases e a pressão osmótica das soluções diluídas. Observou-se incrível semelhança com as leis dos gases de Boyle e de Charles:

“A pressão osmótica de uma solução é igual à pressão que o soluto exerceria no estado gasoso, ocupando o mesmo volume da solução, na mesma temperatura.”

Podemos, portanto, aplicar a equação dos gases perfeitos:

$$\pi \cdot V = nRT$$

em que:

π = pressão osmótica

V = volume da solução

n = quantidade em mols do soluto

R = constante dos gases perfeitos

T = temperatura absoluta

Equação da Pressão Osmótica

$$\pi \cdot V = n \cdot R \cdot T$$

$$\pi = \frac{n}{V} \cdot R \cdot T$$

concentração em mol/L
(nome obsoleto: molaridade)

$$\pi = MRT$$

M = concentração em quantidade de matéria (mol/L)

Para pressão em atmosfera, o valor de R a ser utilizado é:

$$R = 0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{L}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$$

Para pressão em milímetro de mercúrio, o valor de R a ser utilizado é:

$$R = 62,3 \frac{\text{mmHg} \cdot \text{L}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$$

Quando se tratar de solução iônica, deve-se multiplicar pelo fator de correção de van't Hoff(i):

$$i = \alpha(q - 1) + 1$$

em que:

α = grau de ionização

q = número de íons formados na ionização de 1 molécula.

$$\pi = MRT \cdot i$$

A pressão osmótica é uma propriedade coligativa, pois depende da concentração de partículas dispersas.

Quanto maior o número de partículas dispersas, maior a pressão osmótica.

As soluções que apresentam mesma pressão osmótica denominam-se **isotônicas**. Em caso contrário, **anisotônicas**; a de maior pressão osmótica, **hipertônica**; e a de menor pressão osmótica, **hipotônica**.

Exemplo

A água do mar é hipertônica em relação à água potável.

MÓDULO 19

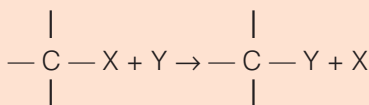
Reações Orgânicas I: Substituição em Alcanos e Aromáticos

As reações orgânicas podem ser classificadas em quatro tipos fundamentais: **substituição**, **adição**, **eliminação** e **oxidoredução**.

1. REAÇÃO DE SUBSTITUIÇÃO

Um grupo ligado a um átomo de carbono é removido e outro toma o seu lugar. Não há variação no grau de insaturação.

São reações que seguem o esquema geral:



Estas reações ocorrem principalmente com **alcanos**, **hidrocarbonetos aromáticos** e **derivados halogenados**.

2. REAÇÕES DE SUBSTITUIÇÃO EM ALCANO

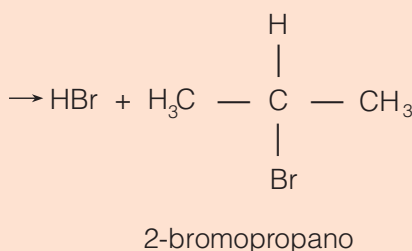
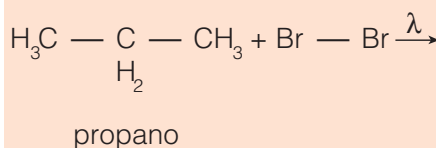
Os alcanos são também denominados **parafinas**, porque são pouco reativos (*parum* = pouca; *afinis* = afinidade). Eles geram, principalmente, **reações de substituição**.

O hidrogênio que sofre mais facilmente substituição é o ligado ao carbono terciário e o mais dificilmente substituído é o ligado ao carbono primário. Temos, portanto, a seguinte ordem decrescente de facilidade de substituição do H:

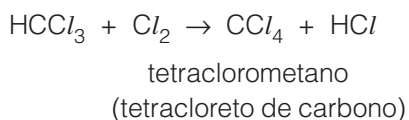
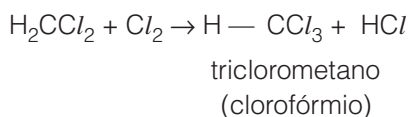
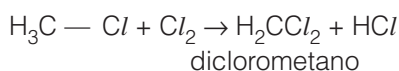
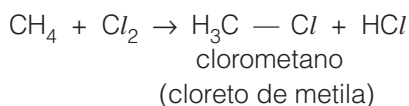
H ligado a C 3° > H ligado a C 2° > H ligado a C 1°

Exemplo

halogenação → bromação

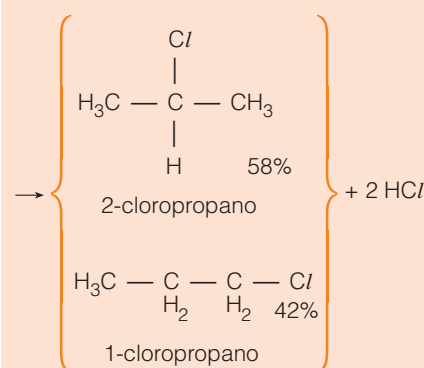
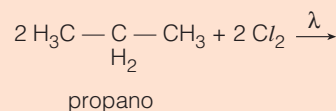


Na reação de metano com cloro (cloração), forma-se uma mistura de derivados clorados do metano. Na presença de luz solar ou ultravioleta, a reação chega a ser explosiva.



Já os alcanos com três ou mais átomos de carbono sofrem essa reação, fornecendo uma mistura de compostos, ocorrendo em maior quantidade a reação que aconteceu no carbono mais reativo. Além da reatividade do carbono, também deve ser considerada a quantidade de átomos de hidrogênio em cada tipo de carbono na molécula.

Exemplo



O H de C 2° é, aproximadamente, quatro vezes mais reativo que o H de C 1°.

Observe:

6 H de C 1° ——— 42%

1 H de C 1° ——— x

x = 7%

2 H de C 2° ——— 58%

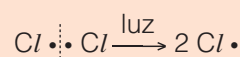
1 H de C 2° ——— y

y = 29%

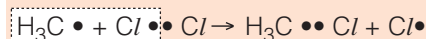
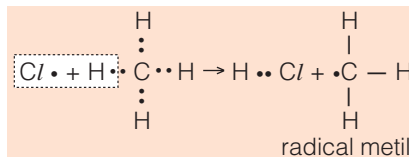
$$\frac{y}{x} = \frac{29\%}{7\%} = 4,1$$

Nota: Mecanismo da substituição em alcanos

a) Início da cadeia



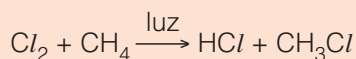
b) Propagação da cadeia



c) Término da cadeia:



Reação Total:



É uma substituição VIA RADICAL LIVRE.

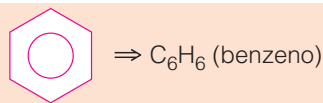
Experimentalmente, verificou-se que:

a) misturas de gás cloro e gás metano podem ser guardadas indefinidamente no escuro sem ocorrer reação.

b) uma exposição momentânea da mistura à luz inicia uma reação, que se realiza de maneira violenta. Estudos mostraram que a absorção de luz pelas moléculas de cloro provoca a dissociação das moléculas, produzindo átomos de cloro. Estes são muito reativos e atacam o metano, retirando átomos de hidrogênio e produzindo cloreto de hidrogênio e radicais metil. Estes reagem com moléculas de cloro, dando cloreto de metila e átomos de cloro. Uma reação em cadeia ocorre e muitas moléculas de cloreto de metila e cloreto de hidrogênio são produzidas para cada molécula de cloro que sofre fotólise. As cadeias terminam pela recombinação de átomos de cloro.

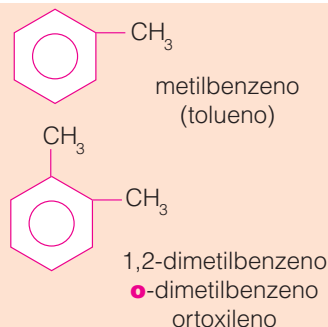
3. HIDROCARBONETOS AROMÁTICOS

São hidrocarbonetos que possuem pelo menos um anel benzênico na molécula.

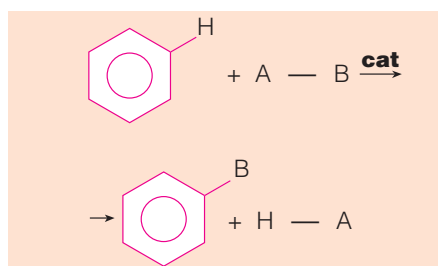


4. NOMENCLATURA

Geralmente, considera-se um composto benzênico como o benzeno ligado a grupos orgânicos.



5. REAÇÃO DE SUBSTITUIÇÃO EM AROMÁTICOS



A — B pode ser:

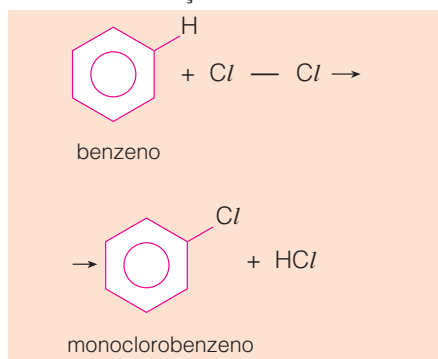
Br_2 ; $\text{HO} - \text{NO}_2$; $\text{R} - \text{Cl}$

Catalisador: ácidos de Lewis (AlCl_3 ...)

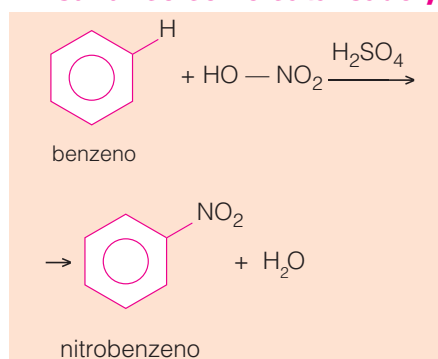
6. EXEMPLOS

Halogenação

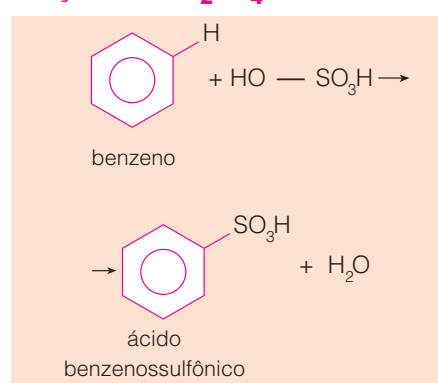
Monocloração de benzeno:



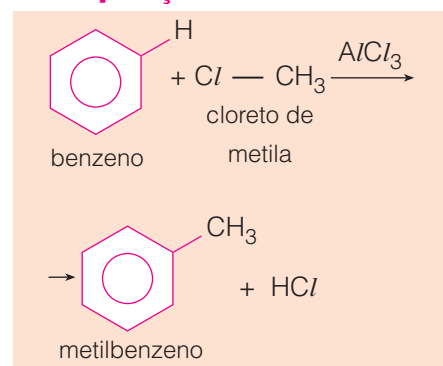
Nitração do benzeno (reação com HNO_3 , usando ácido sulfúrico como catalisador)



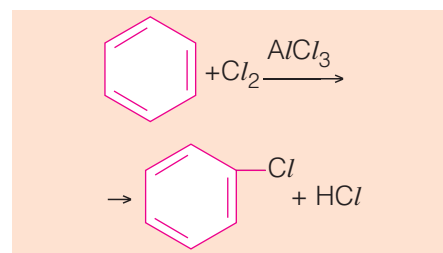
Sulfonação do benzeno (reação com H_2SO_4 concentrado)



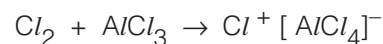
Alquilação de Friedel-Crafts



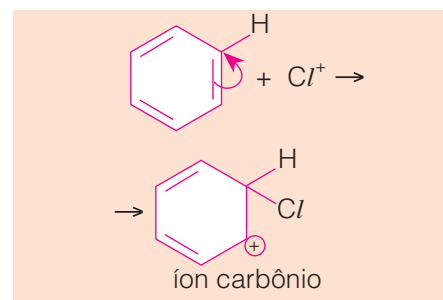
Nota
Mecanismo da substituição em aromáticos



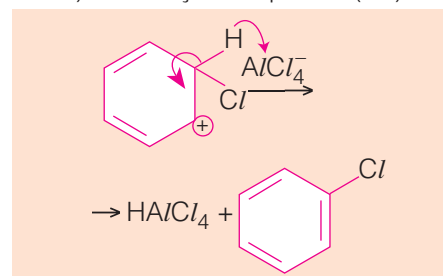
a) O catalisador (ácido de Lewis) reage com Cl_2 :



b) O benzeno é atacado pelo eletrófilo Cl^+ ("gosta de elétron"), formando íon carbônio (cátion com carga positiva em carbono):



c) Eliminação de próton (H^+):



É uma **substituição eletrófila**.

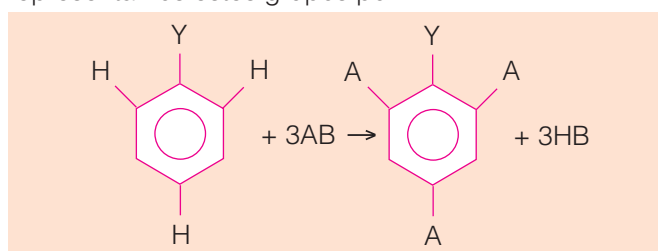


Em uma segunda substituição, o grupo ligado ao núcleo benzênico deverá orientar a substituição, ou na posição meta ou nas posições orto e para.

1. PRINCIPAIS GRUPOS DIRIGENTES

• ORTO, PARA (grupos de primeira classe)

São grupos que, quando ligados ao núcleo aromático, orientam as substituições, preferencialmente, para as posições orto e para. Simbolicamente, representamos estes grupos por Y.



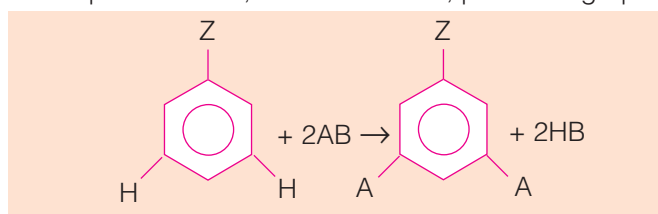
Os principais grupos dirigentes de 1ª classe, em ordem decrescente de sua força dirigente, são os seguintes:



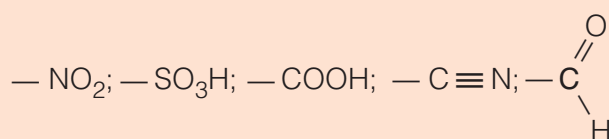
• META (grupos de segunda classe)

São grupos que, quando ligados ao núcleo aromático, orientam as substituições, preferencialmente, para as posições meta.

Representamos, simbolicamente, por Z tais grupos:

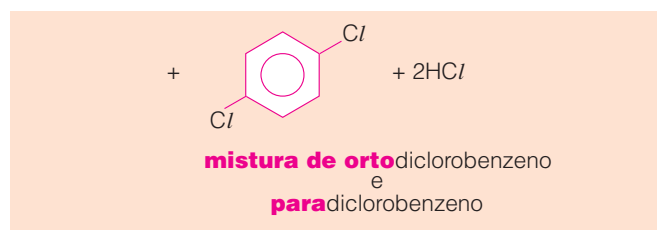
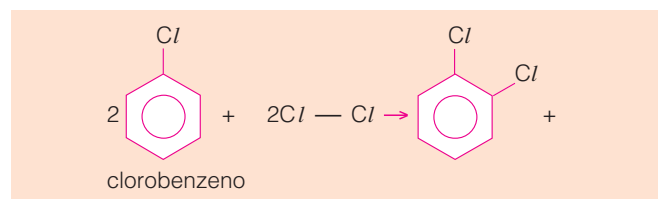


São os seguintes os principais grupos dirigentes de 2ª classe, em ordem decrescente de sua força dirigente:

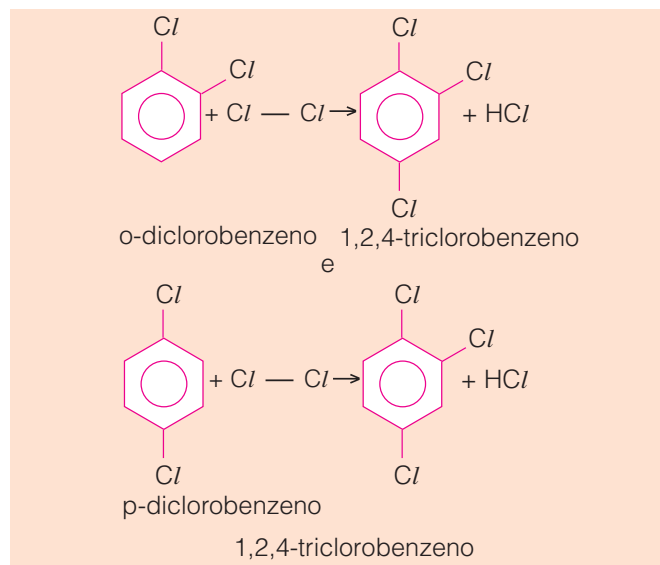


2. EXEMPLOS

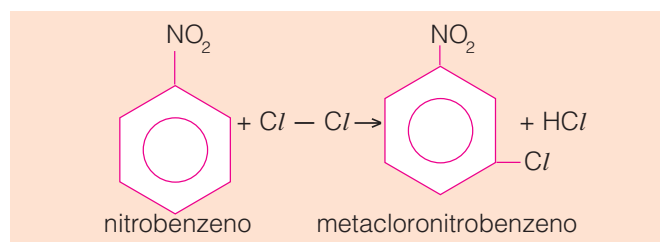
□ Entrada de um cloro no clorobenzeno



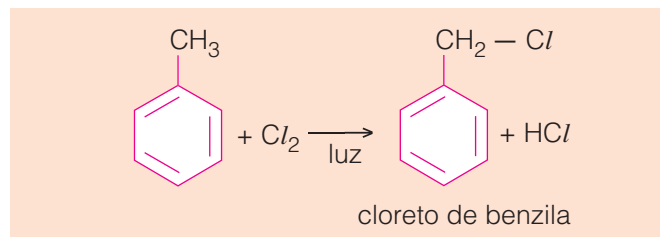
□ Entrada de um cloro no diclorobenzeno



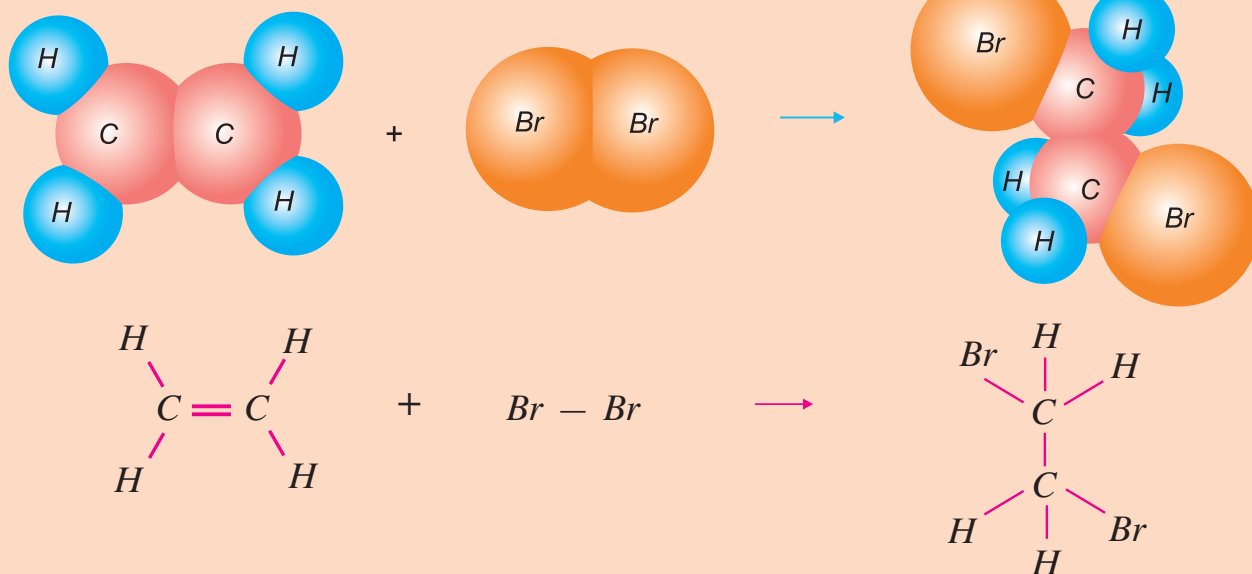
□ Entrada de um cloro no nitrobenzeno



Reação do tolueno com cloro: esta reação pode, dependendo das condições, ocorrer com substituição de H preso na cadeia lateral ou no núcleo aromático. Assim, se a reação for feita na presença de luz e a quente, a substituição ocorrerá no grupo — CH₃ (cadeia lateral). Regra CCC: calor, claridade, cadeia.



Por outro lado, se a reação for feita a frio, na ausência de luz e na presença de FeCl₃ como catalisador, a substituição ocorrerá no núcleo aromático. Regra NNN: noite, neve, núcleo.

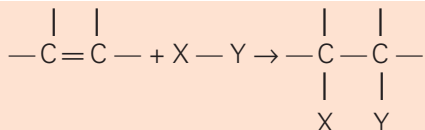


O etileno (eteno) reage com bromo produzindo 1,2-dibromoetano. É uma reação de adição.

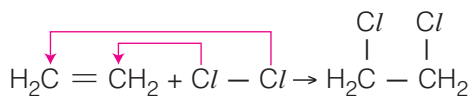
1. REAÇÃO DE ADIÇÃO

Há um aumento no número de grupos ligados ao carbono. A molécula torna-se mais saturada.

São reações que seguem o esquema geral:



Exemplo



2. ALCENOS OU OLEFINAS

Hidrocarbonetos de cadeia acíclica, insaturada com uma dupla-ligação.

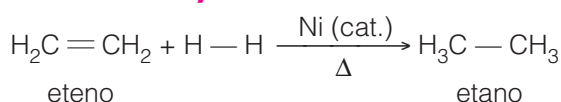
3. FÓRMULA GERAL



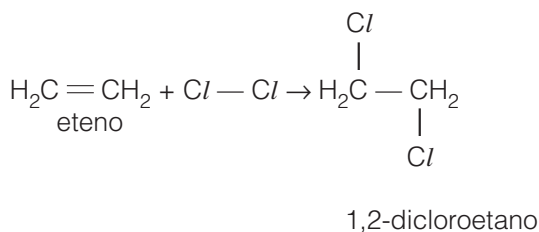
4. CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS

Apresentam reações de adição.

• Hidrogenação (Reação de Sabatier - Senderens)



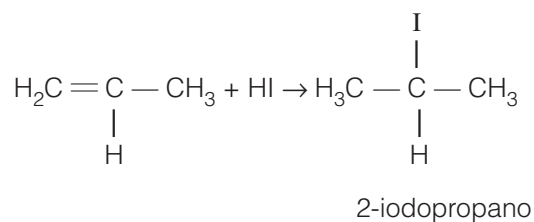
• Halogenação



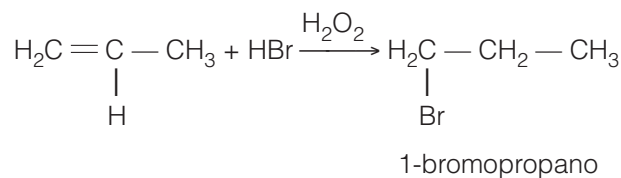
• Adição de HX

Regra de Markovnikov:

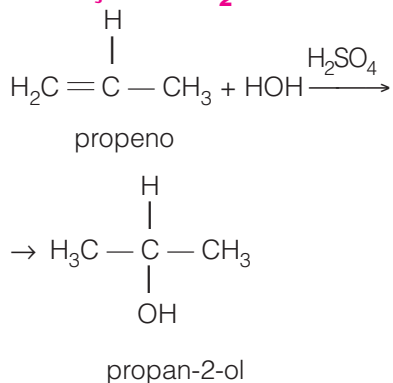
“Em uma reação de adição, o hidrogênio entra de preferência no carbono mais hidrogenado.”



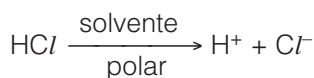
Nota: Na presença de peróxido, a adição desobedece à regra de Markovnikov.



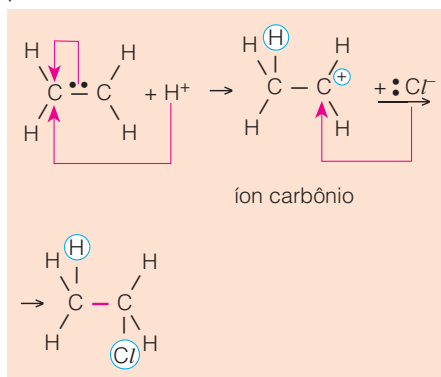
• **Adição de H₂O**



Observação
Mecanismo de adição em alcenos:



O H⁺ é um eletrófilo, isto é, ataca o composto orgânico à procura de um par de elétrons.



Adição eletrofílica (posição TRANS)

Observação
Íons carbônio

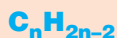
Íons carbônio apresentam carga positiva em átomo de carbono e serão tanto mais estáveis quanto mais ramificados eles forem.

5. ALCINOS OU HIDROCARBONETOS ACETILÊNICOS

□ **Definição**

Hidrocarbonetos de cadeia acíclica insaturada com tripla-ligação:

• **Fórmula geral**



□ **Classificação**

a) Alcinos verdadeiros: possuem pelo menos um H preso ao carbono da tripla.

b) Alcinos falsos: não possuem H preso ao carbono da tripla.

Exemplos



alcino verdadeiro

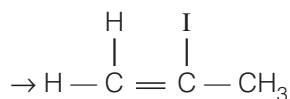
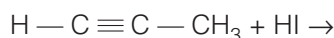
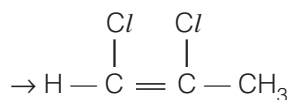
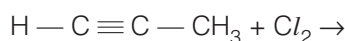


alcino falso

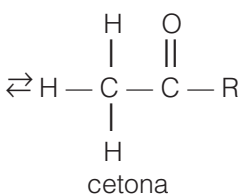
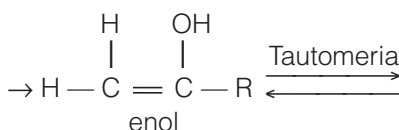
□ **Características químicas**

Os alcinos falsos dão somente reação de adição, porém os verdadeiros dão também reações de substituição do hidrogênio preso à tripla-ligação.

a) Adição de halogênios e HX.



b) Hidratação (adição catalítica de água)

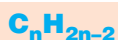


6. ALCADIENOS OU DIENOS

□ **Definição**

Hidrocarbonetos de cadeia acíclica, insaturada com duas duplas-ligações.

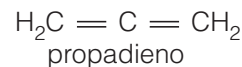
• **Fórmula geral**



□ **Classificação**

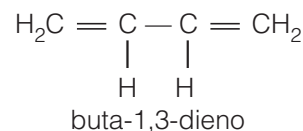
a) Acumulados

Apresentam as duas duplas no mesmo carbono.



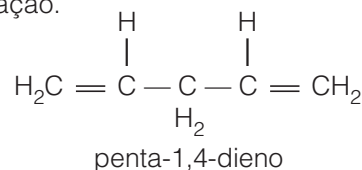
b) Conjugados

Apresentam duas duplas separadas por uma simples ligação.



c) Isolados

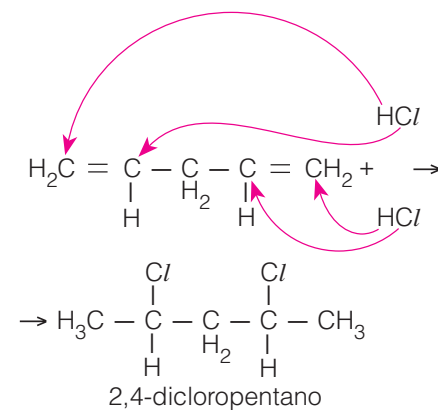
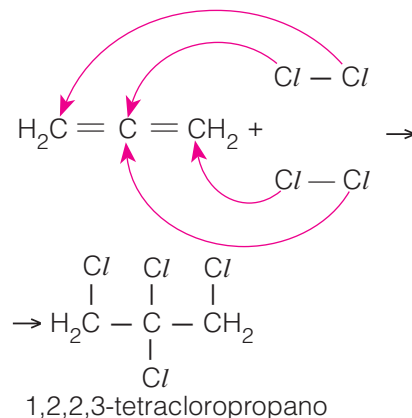
Apresentam duas duplas separadas por mais de uma simples ligação.



□ **Características químicas**

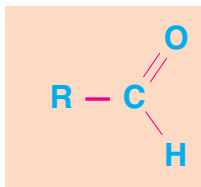
Os alcadienos fornecem as mesmas reações que os alcenos nas duas duplas.

Exemplo

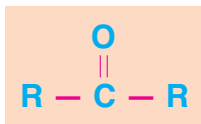


7. ALDEÍDOS E CETONAS

Aldeído

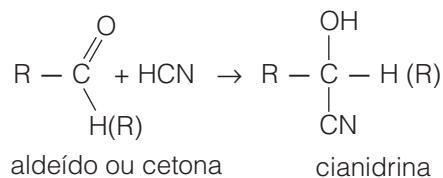


Cetona

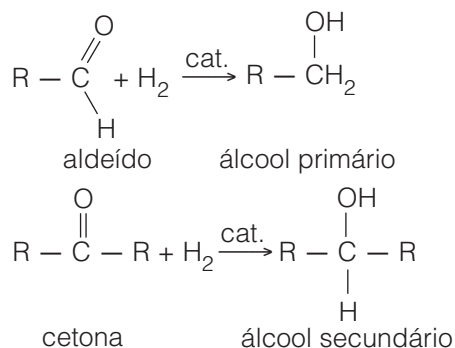


Os aldeídos e cetonas também sofrem reações de adição.

Com HCN



Com H₂ (redução)

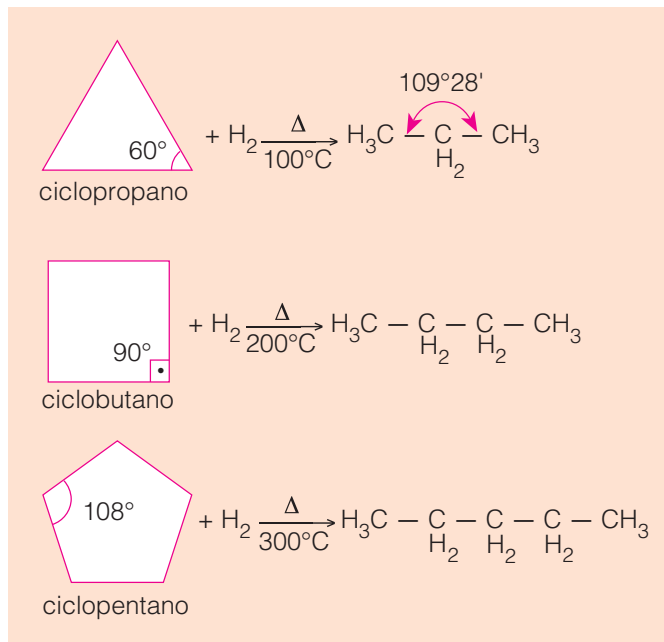


MÓDULO 22

Reatividade de Compostos Cíclicos

1. CICLANOS

Reações com hidrogênio (H₂)

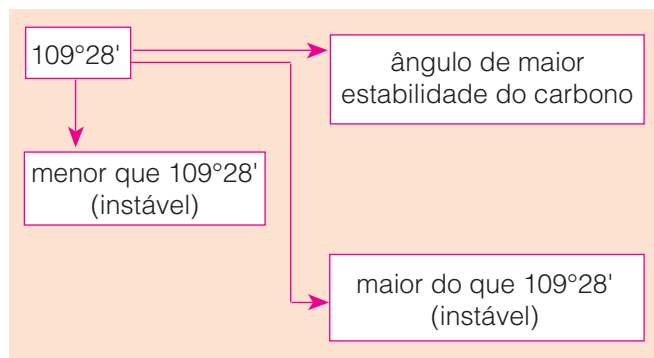


Teoria das tensões de Bayer

Segundo van't Hoff e Le Bell, o carbono ocupa o centro de um tetraedro regular. Então, o ângulo normal entre duas valências é 109°28'.

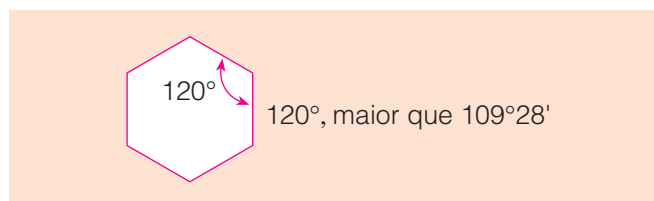
Segundo Bayer, os átomos de C nos ciclanos eram coplanares e suas valências não estavam com ângulo normal (109°28'), consequentemente as valências estavam sujeitas a tensões.

Quanto maior a tensão, maior a instabilidade.



Quanto maior o desvio do ângulo (em relação a 109°28'), maior a tensão e, portanto, menor a estabilidade.

Bayer propôs (erradamente) para o ciclo-hexano uma estrutura com átomos de carbono no mesmo plano.

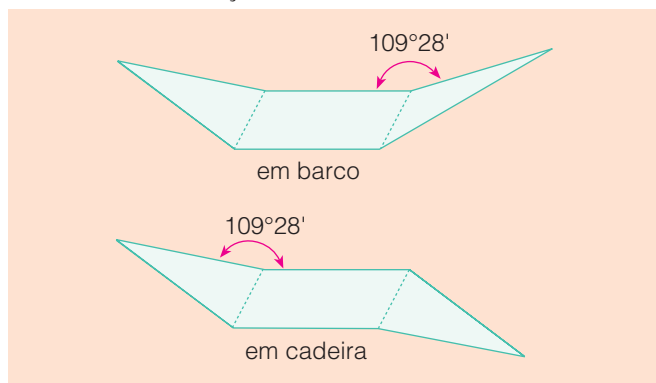


O ciclo-hexano **deveria ser instável**. Sabe-se, entretanto, que é mais estável que o ciclopentano.

Teoria de Sasche e Mohr

a) Os átomos de carbono no ciclo-hexano não são coplanares.

b) O ciclo-hexano desenvolve-se no espaço segundo duas conformações:

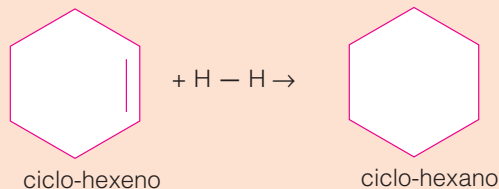
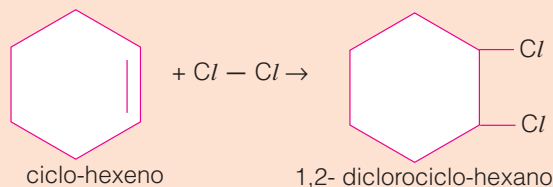
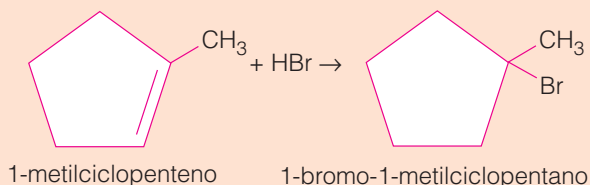
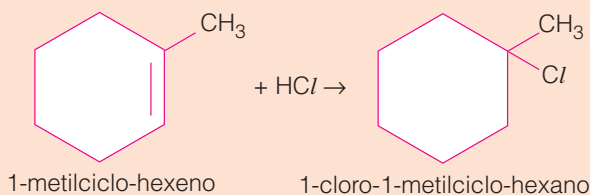


2. CICLENOS

Adição

Os ciclenos dão reações de adição com halogênios, hidrogênio e ácidos halogenídricos (vale a regra de Markovnikov).

Exemplos



MÓDULO 23

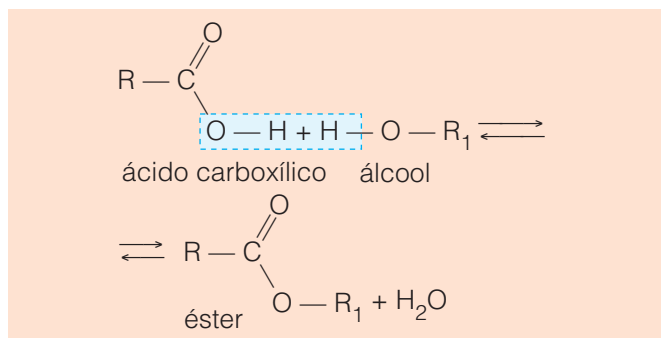
Esterificação, Saponificação e Eliminação

1. ESTERIFICAÇÃO

Reação de esterificação é a reação que ocorre entre um álcool e um ácido orgânico (ou inorgânico) produzindo éster e água.

Toda reação de esterificação é reversível.

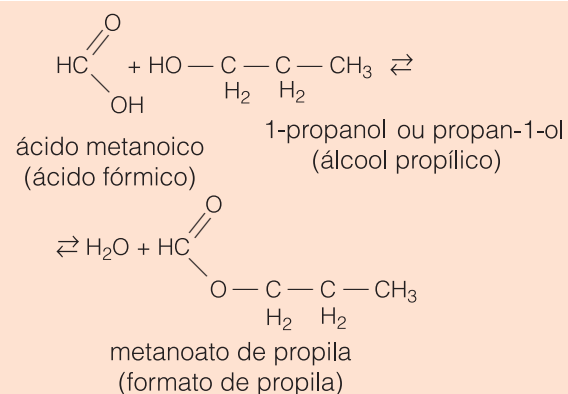
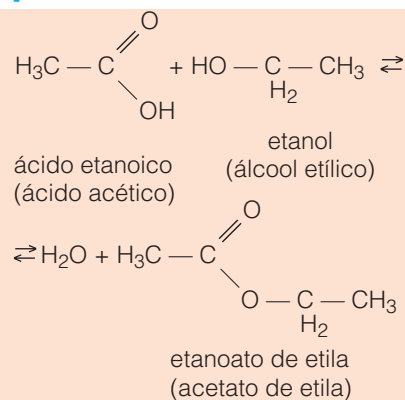
A reação inversa é uma hidrólise do éster.



Observação

Na esterificação temos, em geral, a reação do OH do ácido com o H (do OH) do álcool formando água.

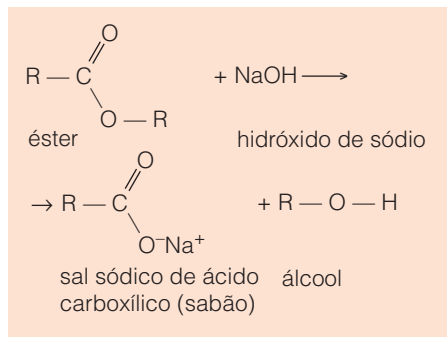
Exemplos



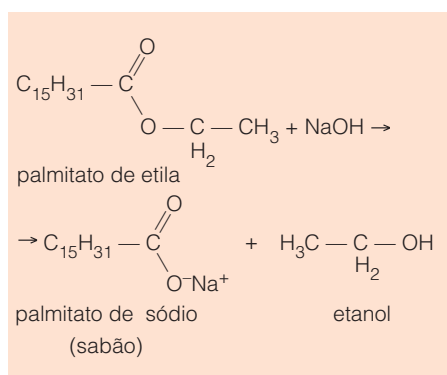
2. SAPONIFICAÇÃO

Os ésteres sofrem hidrólise básica, chamada saponificação.

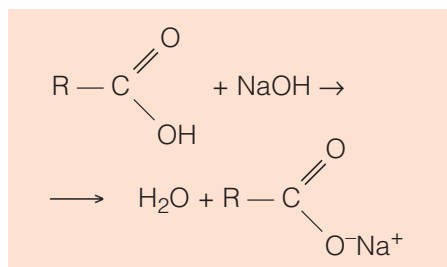
Os sabões, em geral, são sais sódicos ou potássicos de ácidos graxos (ácidos carboxílicos de cadeia longa).



Exemplos



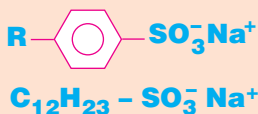
O sabão pode ser obtido também em uma reação de ácido graxo com base forte:



Todo sabão é biodegradável (decomposto sob a ação de micro-organismos que vivem no ambiente aquático). Os detergentes sintéticos podem ou não ser biodegradáveis. Os detergentes de cadeia carbônica não ramificada são biodegradáveis e os de cadeia ramificada não o são.

Exemplo

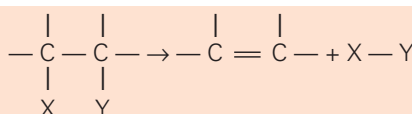
DETERGENTE



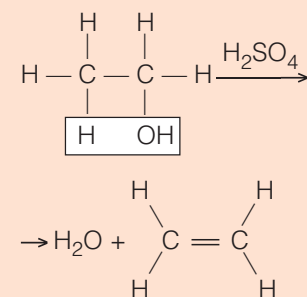
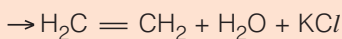
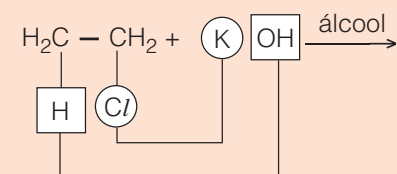
3. REAÇÃO DE ELIMINAÇÃO

Há uma diminuição no número de grupos ligados ao carbono. O grau de insaturação aumenta.

São reações que seguem o esquema geral:



Exemplos



4. DESIDRATAÇÃO DE ALCÓÓIS

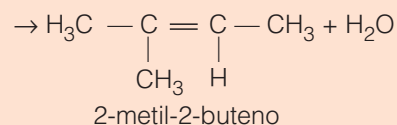
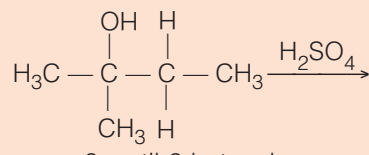
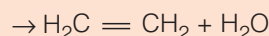
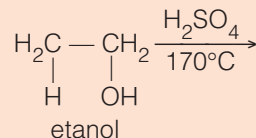
A desidratação (eliminação de água) de um álcool pode conduzir a alceno ou éter, dependendo das condições de reação.

Ordem de reatividade dos alcoóis na desidratação:

Terciário > Secundário > Primário

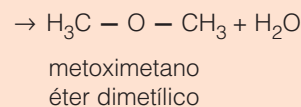
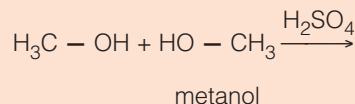
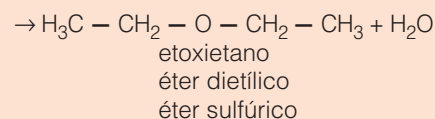
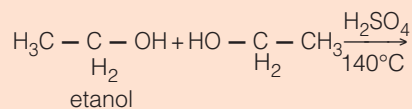
a) Desidratação intramolecular de um álcool conduz à formação de um alceno.

Exemplo



b) Desidratação intermolecular de um álcool conduz à formação de um éter.

Exemplo

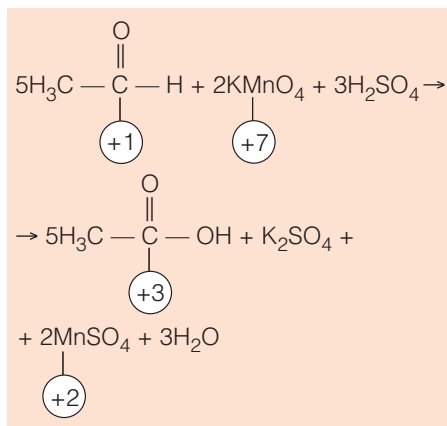




1. REAÇÃO DE OXIDORREDUÇÃO

Ocorre variação do número de oxidação do carbono.

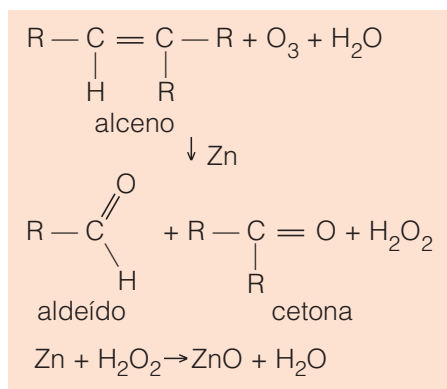
Exemplo



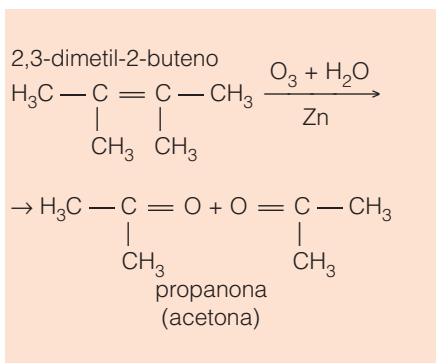
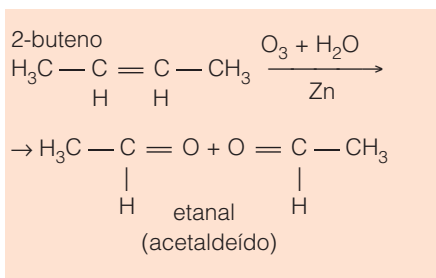
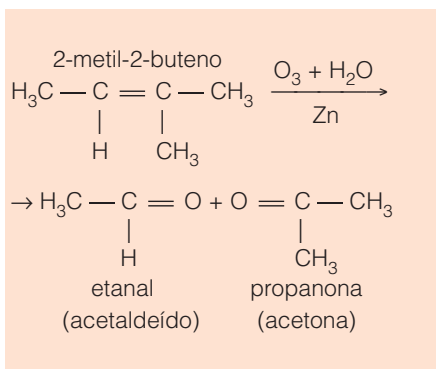
O carbono sofreu oxidação e o manganês, redução.

2. OZONÓLISE

Os alcenos adicionam ozônio formando ozonetos que, por reação com água (hidrólise), produzem aldeídos e cetonas.



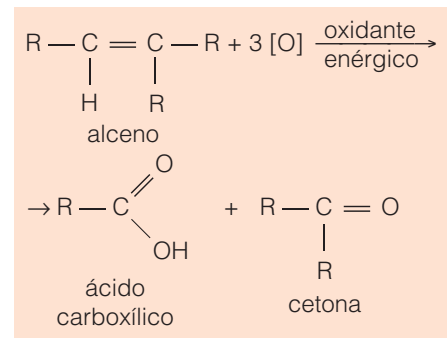
Exemplos



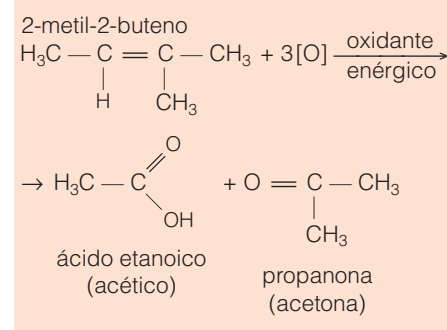
3. OXIDAÇÃO ENÉRGICA

Consiste em reagir o alceno com um oxidante enérgico (mistura sulfopermangânica ou mistura sulfocrômica), produzindo ácido carboxílico ou cetona. Mistura sulfopermangânica:

ca: $\text{KMnO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$ e mistura sulfocrômica: $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7/\text{H}_2\text{SO}_4$ serão representadas na equação por $[\text{O}]$, que denominamos oxigênio nascente ou atômico.

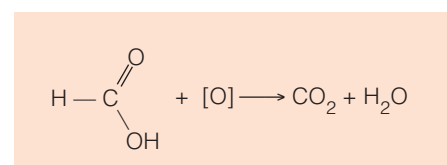


Exemplo



Observação

Ácido metanoico (fórmico) não resiste à oxidação enérgica e forma CO_2 e H_2O .



MÓDULO 19

Equilíbrio Químico II: Cálculo das Quantidades no Equilíbrio

1. CÁLCULO DAS QUANTIDADES NO EQUILÍBRIO

Analisemos a questão:

2 mols de uma substância AB são colocados em um recipiente de 2 litros. Atingido o equilíbrio, nota-se a presença de 0,5 mol de B.

Qual o K_C da reação:



Resolução

Este é o tipo de problema mais importante nos cálculos com a constante de equilíbrio. Como sabemos, a constante de equilíbrio só pode ser calculada com as concentrações no equilíbrio. No entanto, para este problema foram dadas apenas a quantidade inicial e uma quantidade no equilíbrio. Para resolvê-lo, devemos usar o “quadro” a seguir. Tal quadro consta de três linhas:

	AB	⇌	A	+	B
início					
reage e é produzido					
no equilíbrio					

Na primeira linha colocamos as quantidades iniciais. Evidentemente, no início não há produto. Só reagente. Logo, no início não há nada de A e B e o quadro começa assim:

	AB	⇌	A	+	B
início	2		0		0
reage e é produzido					
no equilíbrio					

O outro dado do problema é que no equilíbrio há 0,5 mol de B. Esse dado é colocado na 3ª linha. Ora, se no equilíbrio há 0,5 mol de B e, no início, não havia nada, isso significa que, durante a reação, produziu-se 0,5 mol de B. Esse dado é, então, passado automaticamente para a 2ª linha.

	AB	⇌	A	+	B
início	2		0		0
reage e é produzido					0,5
no equilíbrio					0,5

Para preencher a 2ª linha, devemos montar uma proporção (**regra de 3**) com os **coeficientes** das substâncias participantes. É um procedimento lógico, pois se 0,5 mol de B foi produzido, a partir desse dado, podemos saber quanto de A foi produzido e quanto de AB foi consumido.

	AB	⇌	A	+	B
início	2		0		0
reage e é produzido	0,5		0,5		0,5
no equilíbrio					0,5

A regra de 3 é facilmente mostrada:

$$\frac{1}{y} = \frac{1}{x} = \frac{1}{0,5} \quad \boxed{x = 0,5}$$

Agora, é só subtrair quando for reagente, e somar quando for produto. Isso é lógico, já que os reagentes foram consumidos (havia 2 mols; 0,5 mol reagiu; sobrou 1,5 mol) e os produtos foram formados (não havia nada; produziu-se 0,5 mol; existe 0,5 mol no equilíbrio).

Teremos, então:

	AB \rightleftharpoons	A +	B
início	2	0	0
reage e é produzido	\ominus 0,5	\oplus 0,5	\oplus 0,5
no equilíbrio	1,5 mol	0,5 mol	0,5 mol

Temos, então, as quantidades no equilíbrio. Dividindo todas pelo volume (em litros), teremos as respectivas concentrações (em mol/litro) e substituiremos na fórmula:

$$[AB] = \frac{1,5 \text{ mol}}{2 \text{ litros}} = 0,75 \text{ mol/litro}$$

$$[A] = \frac{0,5 \text{ mol}}{2 \text{ litros}} = 0,25 \text{ mol/litro}$$

$$[B] = \frac{0,5 \text{ mol}}{2 \text{ litros}} = 0,25 \text{ mol/litro}$$

$$K_c = \frac{[A] \cdot [B]}{[AB]}$$

$$K_c = \frac{0,25 \cdot 0,25}{0,75} = 8,3 \cdot 10^{-2}$$

Resposta: $K_c = 8,3 \cdot 10^{-2}$

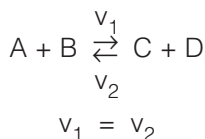
MÓDULOS 20 e 21

Deslocamento de Equilíbrio



1. DESLOCAMENTO DE EQUILÍBRIO

Um equilíbrio dinâmico é mantido pela igualdade das velocidades das reações direta e inversa.



Deslocar um equilíbrio por meio de um fator externo é alterar a condição de equilíbrio, favorecendo uma das reações. Isso significa tornar v_1 diferente de v_2 .

O deslocamento de equilíbrio é regido pelo princípio de **Le Châtelier** (fuga ante a força).

“Quando se aplica uma força externa num sistema em equilíbrio, o sistema tende a se ajustar por si mesmo, de modo a reduzir a um mínimo esta alteração, deslocando-se no sentido de fugir da ação da força.”

2. FATORES QUE DESLOCAM EQUILÍBRIO

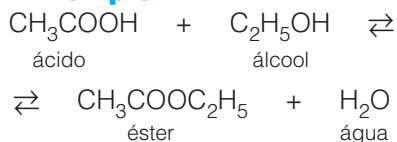
□ Efeito da concentração

Lembrando que a velocidade de uma reação é diretamente propor-

cional à concentração dos reagentes (lei de Guldberg-Waage), a adição de uma substância num sistema em equilíbrio aumenta a velocidade da reação em que tal substância funciona como reagente. Consequentemente, o equilíbrio desloca-se no sentido oposto ao que se encontra a substância.

Evidentemente, quando se diminui a concentração, ocorre o inverso.

Exemplo



Aumentando a concentração de ácido, aumenta a velocidade da reação direta e o equilíbrio desloca-se no sentido de formação de produtos (“para a direita”).

Aumentando a concentração de éster, aumenta a velocidade da reação inversa e o equilíbrio desloca-se no sentido de formação de reagentes (“para a esquerda”).

□ Efeito da temperatura

Numa reação reversível, se a reação direta é exotérmica, a reação inversa é endotérmica, e vice-versa.

Quando aumentamos a temperatura de um sistema em equilíbrio, favorecemos a reação que se dá com absorção de calor. Consequentemen-

te, o equilíbrio é deslocado no sentido da reação endotérmica.

Quando se diminui a temperatura, ocorre o inverso.

Na realidade, o aumento de temperatura aumenta a velocidade de ambas as reações (exotérmica e endotérmica). No entanto, a velocidade da endotérmica sofre um aumento mais acentuado e por isso o sistema é deslocado no sentido desta.

□ Efeito da pressão

Numa reação reversível, se a reação direta ocorre com contração de volume, a reação inversa ocorrerá com expansão de volume, e vice-versa.

Quando aumentamos a pressão sobre um sistema em equilíbrio, deslocamos o equilíbrio no sentido da reação que ocorre com contração de volume.

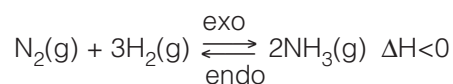
Quando diminuimos a pressão, ocorre o inverso.

Observação

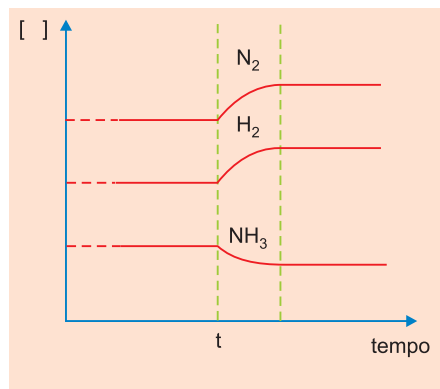
Catalisador não desloca equilíbrio, mas faz com que o equilíbrio seja atingido mais rapidamente.

3. GRÁFICOS

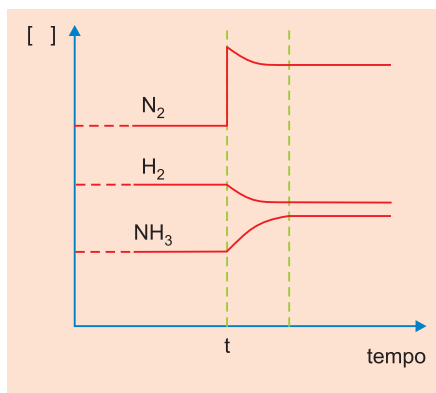
Considere a reação



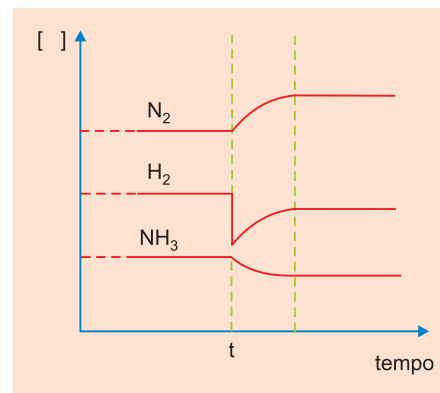
1. Aumentando-se a temperatura, no instante t, desloca-se o equilíbrio “para a esquerda”.



2. Aumentando-se a concentração de N₂, no instante t, desloca-se o equilíbrio “para a direita”.



3. Diminuindo-se a concentração de H₂, no instante t, desloca-se o equilíbrio “para a esquerda”.

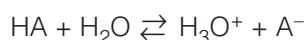


MÓDULO 22

Equilíbrio Iônico – I

1. CONSTANTE DE IONIZAÇÃO (K_i)

Seja a ionização de um ácido:



A constante de equilíbrio pode ser expressa por:

$$K = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{A}^-]}{[\text{HA}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}$$

Como a água é o solvente, sua concentração é praticamente constante para cada temperatura, e o produto [H₂O]. K dará outra constante, a constante de ionização K_i.

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

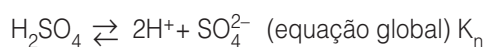
A constante de ionização só varia com a temperatura.

O seu valor numérico nos dá uma ideia da força do eletrólito. Quanto maior o valor de K_i, maior a força ácida ou básica.

2. IONIZAÇÃO DE POLIÁCIDOS

Poliácidos apresentam mais de um hidrogênio ionizável, e em água ioniza-se um H⁺ de cada vez.

Exemplo



O primeiro próton sai mais facilmente que o segundo, logo H₂SO₄ é ácido mais forte que HSO₄⁻ e a constante de ionização da primeira etapa será maior que a da segunda etapa.

$$K_1 > K_2$$

A constante de ionização global é igual ao produto das constantes de ionização de cada uma das etapas.

$$K_n = K_1 \cdot K_2$$

3. GRAU DE IONIZAÇÃO (α)

É a relação entre o número de moléculas ionizadas e o número de moléculas inicialmente dissolvidas.

$$\alpha = \frac{\text{número de moléculas ionizadas}}{\text{número de moléculas dissolvidas}}$$

Um eletrólito forte tem valores elevados para o grau de ionização e para a constante de ionização.

4. TABELA

Constantes de ionização (25°C)					K_a
HCl	\rightleftharpoons	H ⁺	+	Cl ⁻	10 ⁷
H ₂ SO ₄	\rightleftharpoons	H ⁺	+	HSO ₄ ⁻	10 ³
HSO ₄ ⁻	\rightleftharpoons	H ⁺	+	SO ₄ ²⁻	1,2 · 10 ⁻²
H ₂ SO ₃	\rightleftharpoons	H ⁺	+	HSO ₃ ⁻	1,3 · 10 ⁻²
H ₃ PO ₄	\rightleftharpoons	H ⁺	+	H ₂ PO ₄ ⁻	7,5 · 10 ⁻³
HCOOH	\rightleftharpoons	H ⁺	+	HCOO ⁻	1,7 · 10 ⁻⁴
HNO ₂	\rightleftharpoons	H ⁺	+	NO ₂ ⁻	5,1 · 10 ⁻⁴
CH ₃ COOH	\rightleftharpoons	H ⁺	+	CH ₃ COO ⁻	1,8 · 10 ⁻⁵
H ₂ CO ₃	\rightleftharpoons	H ⁺	+	HCO ₃ ⁻	4,6 · 10 ⁻⁷
H ₂ S	\rightleftharpoons	H ⁺	+	HS ⁻	1,0 · 10 ⁻⁷
HCN	\rightleftharpoons	H ⁺	+	CN ⁻	4,9 · 10 ⁻¹⁰

MÓDULO 23

Lei da Diluição de Ostwald

1. LEI DA DILUIÇÃO DE OSTWALD

Quanto mais diluída for a solução, maior será o seu grau de ionização.

Para um monoácido, pode-se demonstrar que:

$$K_i = \frac{\alpha^2 M}{1 - \alpha}$$

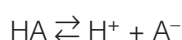
Para eletrólitos fracos, cujo grau de ionização é bastante pequeno,

$$(\alpha < 0,1):$$

$$K_i \cong \alpha^2 M$$

2. EFEITOS DO ÍON COMUM

Seja o equilíbrio:



Adicionando-se um sal BA (que contém o íon A⁻):
BA → B⁺ + A⁻, ocorrerá:

- deslocamento do equilíbrio do ácido “para a esquerda” pelo aumento da concentração de íons A⁻;
- aumento da concentração de HA não ionizado;
- diminuição da concentração de íons H⁺;
- diminuição do grau de ionização α do ácido.

Adicionando-se um ácido forte, como o HCl, ele se ioniza bastante aumentando a concentração de íons H⁺ e provocando o deslocamento de equilíbrio no sentido de formação do ácido não ionizado HA (“para a esquerda”).

Observação

É possível deslocar um equilíbrio iônico mesmo sem adicionar um íon comum, adicionando um íon que reaja com um dos participantes do equilíbrio, diminuindo sua concentração e deslocando o equilíbrio no sentido de sua formação.



1. PRODUTO IÔNICO DA ÁGUA

A água é um eletrólito bastante fraco e a sua ionização pode ser expressa por:

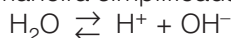


A concentração em mol/L da água é praticamente constante, e a constante de equilíbrio será chamada de produto iônico da água (K_w).

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

K_w só varia com a temperatura e, a 25°C, $K_w = 1,0 \cdot 10^{-14}$.

Para facilitar o estudo, representamos de maneira simplificada:



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

2. CARÁTER DAS SOLUÇÕES AQUOSAS

❑ Solução neutra

Um meio é neutro quando a concentração hidrogeniônica é igual à concentração hidroxiliônica.

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$$

$$\text{A } 25^\circ\text{C}, K_w = 1,0 \cdot 10^{-14} \therefore$$

$$\therefore [\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 1,0 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L}$$

❑ Solução ácida

Quando se adiciona um ácido em água, há um aumento da concentração hidrogeniônica; portanto, a concentração hidrogeniônica será maior que a hidroxiliônica.

$$[\text{H}^+] > [\text{OH}^-]$$

$$\text{A } 25^\circ\text{C}, [\text{H}^+] > 1,0 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L}$$

$$[\text{OH}^-] < 1,0 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L}$$

❑ Solução básica

Quando se adiciona uma base em água, há um aumento da concentração hidroxiliônica; portanto, a concentração hidrogeniônica será menor que a hidroxiliônica.

$$[\text{H}^+] < [\text{OH}^-]$$

$$\text{A } 25^\circ\text{C}, [\text{H}^+] < 1,0 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L}$$

$$[\text{OH}^-] > 1,0 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L}$$

3. pH E pOH

O potencial hidrogeniônico (pH) é o cologaritmo da concentração hidrogeniônica.

$$\text{pH} = \text{colog} [\text{H}^+] = -\log [\text{H}^+]$$

O potencial hidroxiliônico (pOH) é o cologaritmo da concentração hidroxiliônica.

$$\text{pOH} = \text{colog} [\text{OH}^-] = -\log [\text{OH}^-]$$

4. pH E pOH DE SOLUÇÕES

❑ Solução neutra

$$\text{A } 25^\circ\text{C}, K_w = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 10^{-14}$$

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7} \text{ mol/L} \therefore$$

$$\therefore \text{pH} = \text{pOH} = 7$$

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

❑ Solução ácida

$$\text{A } 25^\circ\text{C}, [\text{H}^+] > 10^{-7} \Rightarrow \text{pH} < 7$$

$$[\text{OH}^-] < 10^{-7} \Rightarrow \text{pOH} > 7$$

❑ Solução básica

$$\text{A } 25^\circ\text{C}, [\text{H}^+] < 10^{-7} \Rightarrow \text{pH} > 7$$

$$[\text{OH}^-] > 10^{-7} \Rightarrow \text{pOH} < 7$$

5. TABELAS

A) Variação do K_w com a temperatura

Temperatura	K_w
0°C	$1,1 \cdot 10^{-15}$
10°C	$2,9 \cdot 10^{-15}$
20°C	$6,9 \cdot 10^{-15}$
25°C	$1,0 \cdot 10^{-14}$
30°C	$1,5 \cdot 10^{-14}$
40°C	$3,0 \cdot 10^{-14}$

B) Alguns valores aproximados de pH

Sistemas	pH
1,0mol/L HCl	0,0
0,1mol/L HCl	1,0
0,05mol/L H ₂ SO ₄	1,0
Suco gástrico	2,0
0,005mol/L H ₂ SO ₄	2,1
Limão	2,3
Vinagre	2,8
Refrigerante	3,0
Maçã	3,1
Laranja	3,5
Tomate	4,2
Banana	4,6
Pão	5,5
Batata	5,8
Água de chuva	6,2
Leite	6,5
Água pura	7,0
Sangue	7,4
Ovos	7,8
0,1mol/L NaHCO ₃	8,4
Água do mar	8,5
Sabonete	10,0
Leite de Magnésia	10,5
0,1mol/L NH ₃	11,1
0,1mol/L NaOH	13,0
1,0mol/L NaOH	14,0

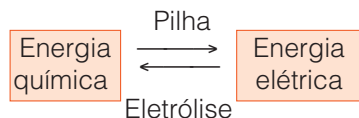
MÓDULO 19

Reações de Deslocamento

1. DEFINIÇÃO

Eletroquímica é o capítulo da Química que estuda a relação existente entre a energia química e a energia elétrica.

Esquemmatizando, temos:



As reações de deslocamento são muito importantes na Eletroquímica.

2. REAÇÕES DE DESLOCAMENTO OU SIMPLES TROCA

São reações do tipo:

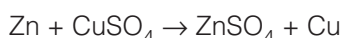
1º Tipo

Metal desloca cátion da substância composta.



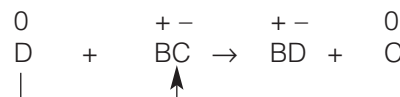
Condição

Metal deslocante deve ser mais reativo que o metal deslocado.



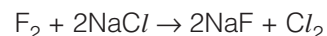
2º Tipo

Ametal desloca ânion da substância composta.

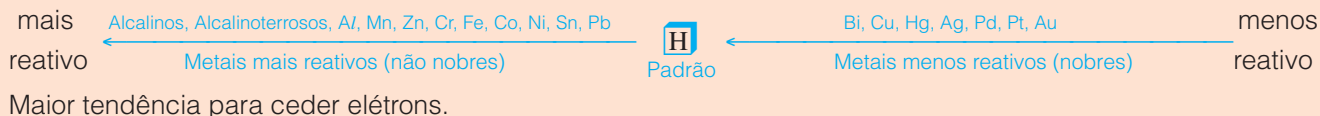


Condição

Ametal deslocante deve ser mais reativo que ametal deslocado.

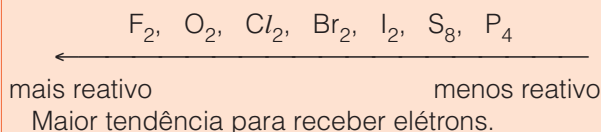


3. FILA DE REATIVIDADE QUÍMICA DOS METAIS



Maior tendência para ceder elétrons.

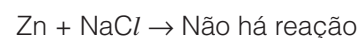
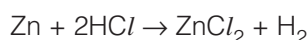
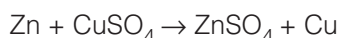
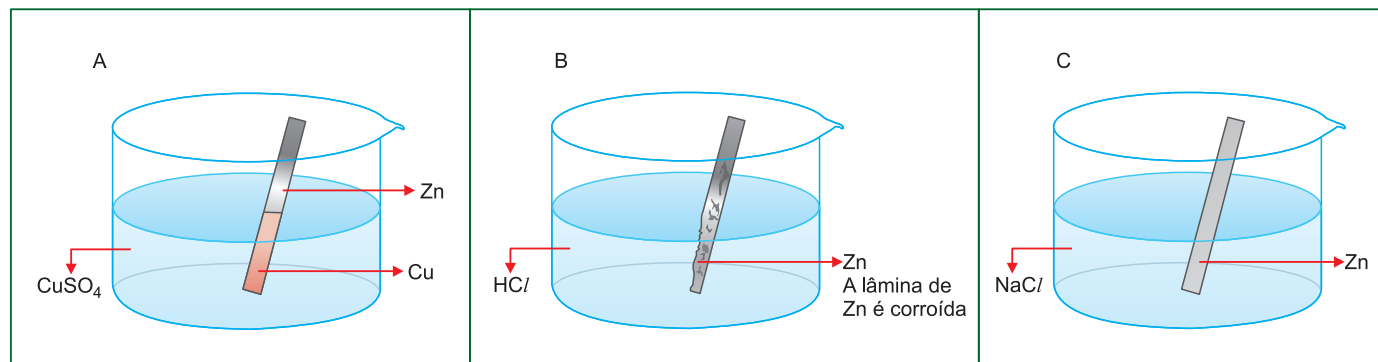
4. FILA DE REATIVIDADE QUÍMICA DOS AMETAIS



Maior tendência para receber elétrons.

5. REAÇÕES DE DESLOCAMENTO

Ocorrem com transferência de elétrons.



Nesta reação, o cobre, produto da reação espontânea, deposita-se na lâmina de zinco.

Nesta reação, há liberação de gás hidrogênio.

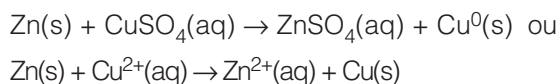
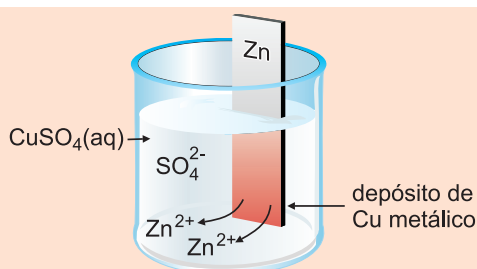
Neste caso, não há reação espontânea.

1. DEFINIÇÃO DE ELETROQUÍMICA

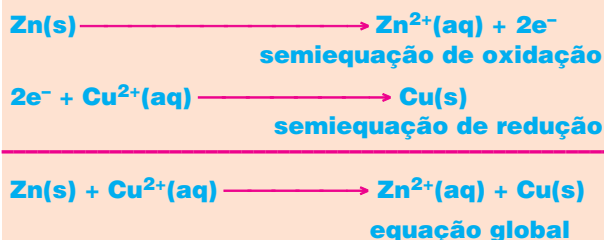
É a parte da química que estuda a relação entre a energia química e a elétrica.

2. REAÇÕES ESPONTÂNEAS E A CÉLULA GALVÂNICA

Considere a reação de deslocamento simples, que ocorre espontaneamente quando mergulhamos uma barra de zinco metálico em uma solução aquosa de sulfato de cobre (II).

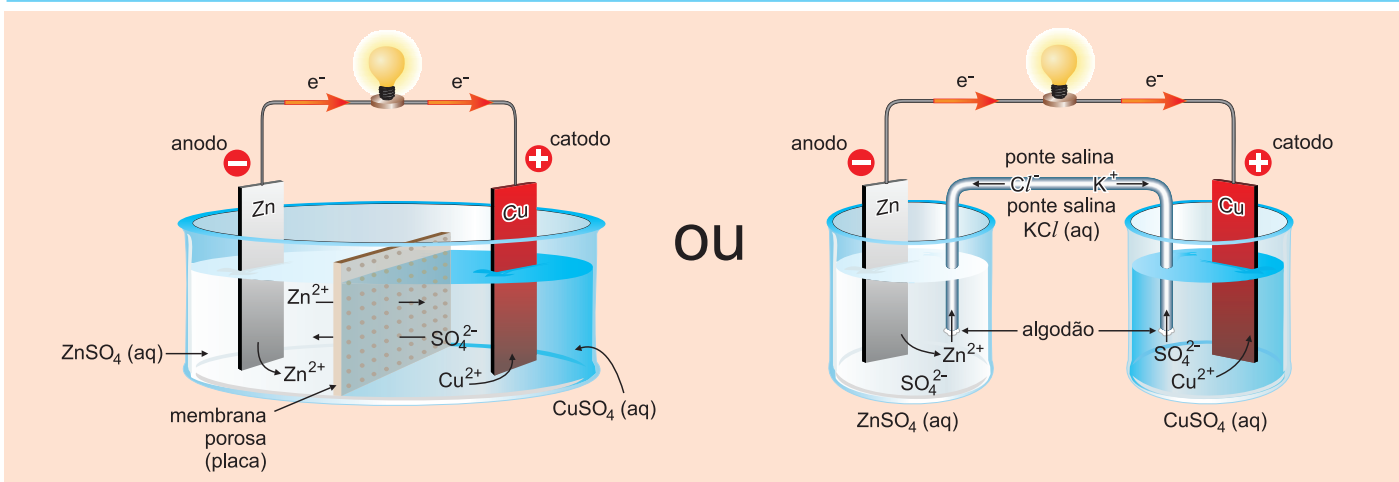


O zinco é oxidado e os íons cúprico são reduzidos segundo as **semirreações**:



Suponhamos, por exemplo, que separemos fisicamente a barra de zinco da solução de sulfato de cobre (II), como é ilustrado a seguir:

Este dispositivo forma uma célula galvânica, também conhecida por pilha de DANIELL.



❑ Sentido dos elétrons

Os elétrons circulam do eletrodo onde está o redutor para o eletrodo onde está o oxidante. No caso da pilha de DANIELL, os elétrons vão do Zn para o Cu.

❑ Polos das pilhas

Polo positivo: onde ocorre redução, Cu.

Polo negativo: onde ocorre oxidação, Zn.

❑ Catodo e Anodo

Placa positiva → Cu: Catodo (onde ocorre redução).

Placa negativa → Zn: Anodo (onde ocorre oxidação).

❑ Variação de massa nas placas

Placa de Zn (reductor) diminui.

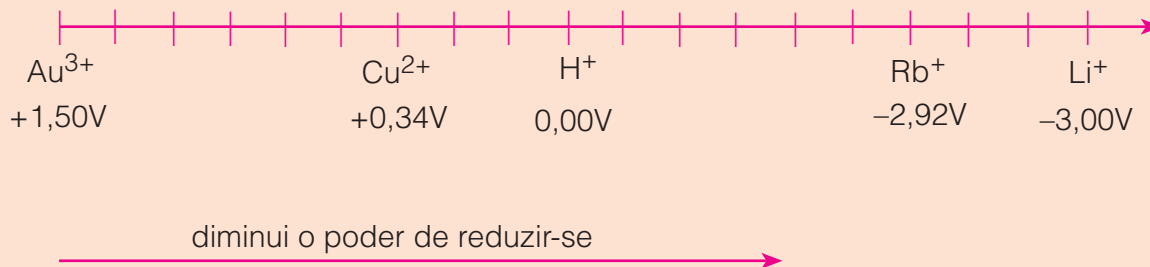
Placa de Cu (onde está o oxidante) aumenta.

1. POTENCIAL DE REDUÇÃO (E_{red})

Mede a capacidade de uma espécie química de receber elétrons.

					E_{red}
Au^{3+}	+	$3e^{-}$	\rightarrow	Au	+ 1,50V
Ag^{+}	+	e^{-}	\rightarrow	Ag	+ 0,80V
Cu^{2+}	+	$2e^{-}$	\rightarrow	Cu	+ 0,34V
2H^{+}	+	$2e^{-}$	\rightarrow	H_2	0,00V
Al^{3+}	+	$3e^{-}$	\rightarrow	Al	- 1,66V
Rb^{+}	+	e^{-}	\rightarrow	Rb	- 2,92V
Li^{+}	+	e^{-}	\rightarrow	Li	- 3,00V

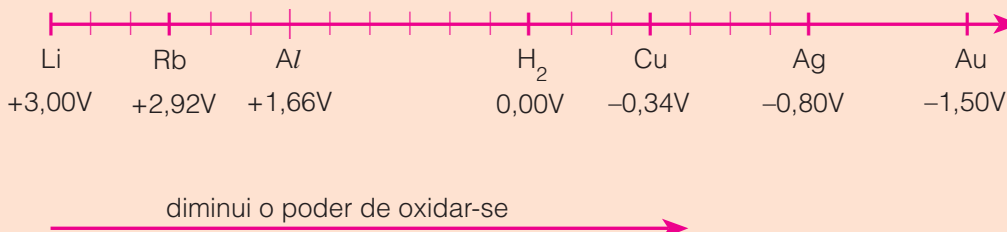
Alguns exemplos:



Quanto maior o potencial de redução, maior a tendência da espécie química de receber elétrons. Pela tabela, vemos que o cátion Au^{3+} tem maior tendência a receber elétrons (+1,50V) do que o cátion Li^{+} (-3,00V).

2. POTENCIAL DE OXIDAÇÃO (E_{oxi})

E_{oxi} mede a capacidade que uma espécie química tem de doar elétrons ($E_{\text{oxi}} = -E_{\text{red}}$).

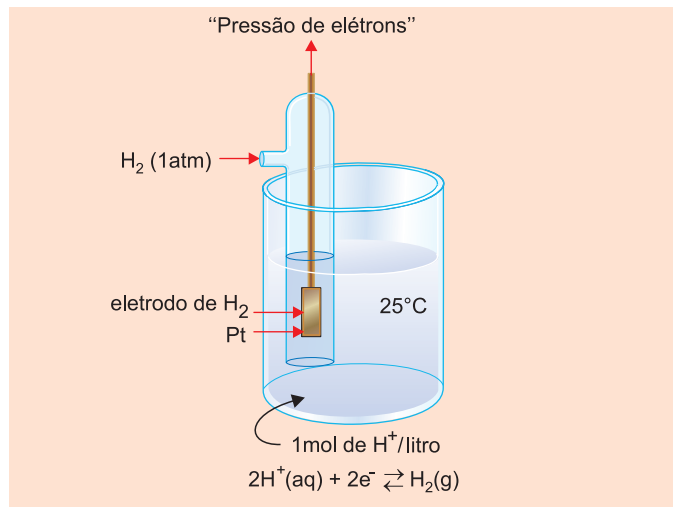


A fila dos E_{oxi} coincide com a fila de reatividade dos metais. O E_{oxi} de $\text{H}_2/2\text{H}^+$ é considerado padrão e fixado em zero. Os metais mais reativos que o hidrogênio têm $E_{\text{oxi}} > 0$, e os menos reativos que o hidrogênio, $E_{\text{oxi}} < 0$.

Assim, o lítio tem maior tendência a ceder elétrons do que o rubídio.

3. ELETRODO PADRÃO DE H_2

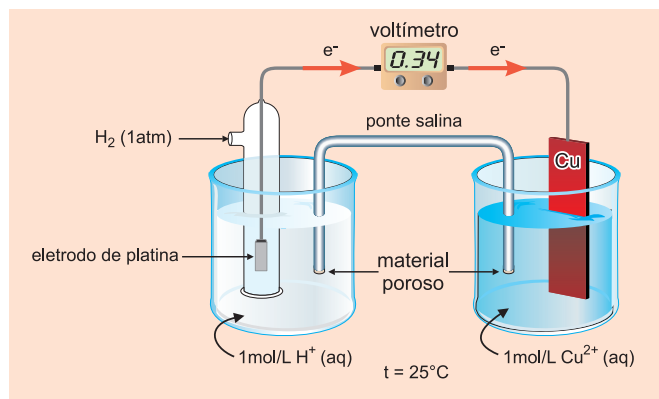
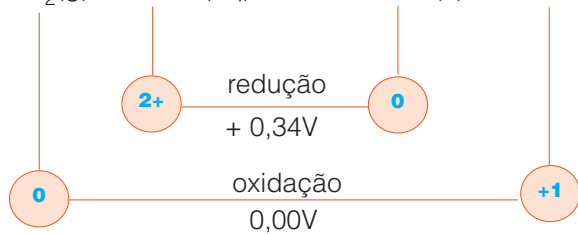
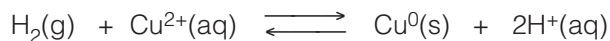
O potencial de redução do íon H^+ , por convenção, foi fixado em zero.



4. MEDIDA DO POTENCIAL PADRÃO DE REDUÇÃO DO COBRE ($E^0_{\text{red Cu}^{2+}}$)

O potencial padrão E^0 é medido a 25°C, pressão de 1 atm e concentração 1 mol/L dos íons.

A reação que ocorre é a seguinte:



$$\Delta E^0 = + 0,34\text{V (voltímetro)}$$

$$E^0_{\text{red Cu}^{2+}} = + 0,34\text{V}$$

$$E^0_{\text{oxi Cu}} = - 0,34\text{V}$$

Como o potencial de oxidação do H_2 é zero, o ΔE^0 será o potencial de redução do $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$. O potencial de oxidação do $\text{Cu}^0(\text{s})$ é igual a $- 0,34\text{V}$.

5. CÁLCULO DA VOLTAGEM (ΔE) DE UMA REAÇÃO DE OXIDORREDUÇÃO

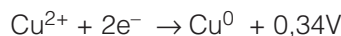
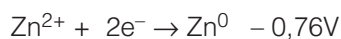
A voltagem (tensão elétrica, ddp ou força eletromotriz) pode ser calculada da seguinte forma:

a)
$$\Delta E^0 = E^0_{\text{red}} - E^0_{\text{red}}$$

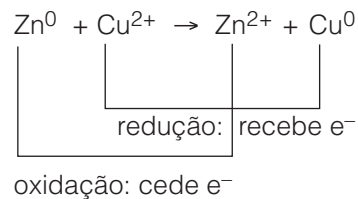
recebe e cede e

para qualquer reação de oxidorredução.

Dados os potenciais de redução:



calcular a voltagem da reação abaixo:



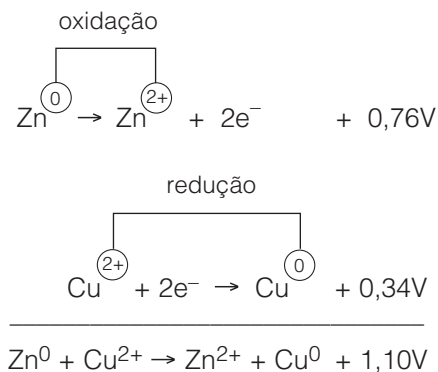
$$\Delta E^0 = E^0_{\text{red}} - E^0_{\text{red}}$$

recebe e cede e

$$\Delta E^0 = + 0,34\text{V} - (- 0,76\text{V})$$

$$\Delta E^0 = + 1,10\text{V}$$

b) **A voltagem também pode ser calculada pela soma das semirreações. A de menor potencial deve ser invertida, se a reação for espontânea.**



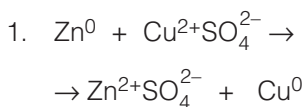


1. ESPONTANEIDADE DE UMA REAÇÃO

O sinal de ΔE^0 indica se uma reação de oxidorredução é espontânea ou não.

$\Delta E^0 > 0$: reação espontânea
 $\Delta E^0 < 0$: reação não espontânea

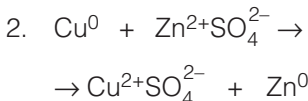
Exemplos



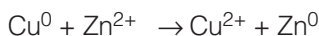
ou



$\Delta E^0 = +1,10V \rightarrow$ reação espontânea



ou



$\Delta E^0 = -1,10V \rightarrow$ reação não espontânea

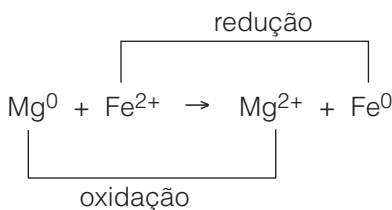
2. CORROSÃO DO FERRO

Para evitar a corrosão do ferro, colocamos blocos de **metais de sacrifício** em contato com o ferro. Esses metais serão oxidados, enquanto o ferro permanecerá intacto.

Os metais de sacrifício devem ter maior potencial de oxidação que o ferro (ou menor potencial de redução que o ferro).

Exemplo

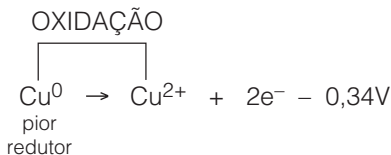
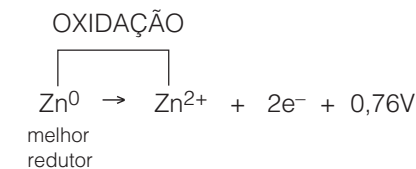
O magnésio (Mg).



3. MELHOR REDUTOR E MELHOR OXIDANTE

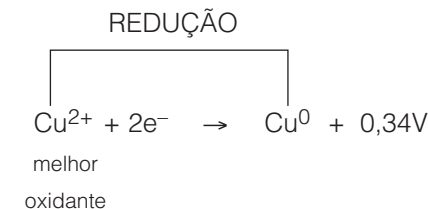
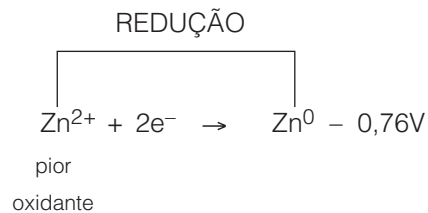
Um redutor sofre oxidação, isto é, cede elétron.

Um bom redutor cede elétron facilmente, isto é, tem grande capacidade para sofrer oxidação e, portanto, tem grande potencial de oxidação. O zinco é melhor redutor que o cobre, pois o E_{oxi} do Zn é maior que o E_{oxi} do cobre.



Por outro lado, um oxidante sofre redução, isto é, recebe elétron.

Um bom oxidante recebe elétron facilmente, isto é, tem grande capacidade para sofrer redução e, portanto, tem grande potencial de redução. O cátion Cu^{2+} é melhor oxidante que o cátion Zn^{2+} , pois o E_{red} do Cu^{2+} é maior que o E_{red} do Zn^{2+} .



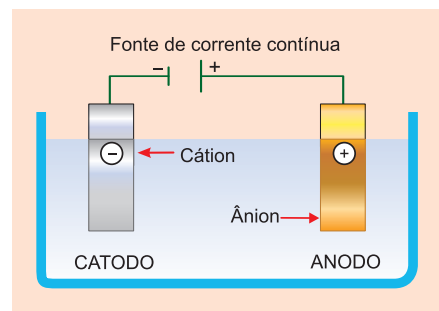
Observe que ao melhor redutor (Zn^0) está associado o pior oxidante (Zn^{2+}) e vice-versa, ao pior redutor (Cu^0) está associado o melhor oxidante (Cu^{2+}).

4. DEFINIÇÃO DE ELETRÓLISE

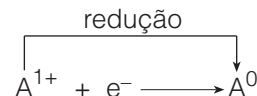
É a decomposição de uma substância pela passagem de corrente elétrica contínua.

É uma reação não espontânea de oxidorredução.

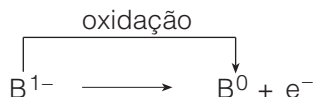
5. CUBA ELETROLÍTICA



Os cátions movimentam-se em direção ao catodo e sofrem descarga elétrica (reação catódica).



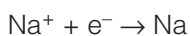
Os ânions movimentam-se em direção ao anodo e sofrem descarga elétrica (reação anódica).



As reações que ocorrem na cuba eletrolítica são reações não espontâneas ($\Delta E < 0$).

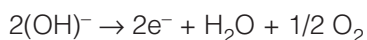
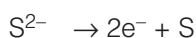
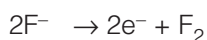
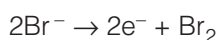
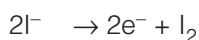
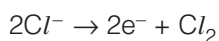
6. DESCARGAS CATÓDICAS

Exemplos



7. DESCARGAS ANÓDICAS

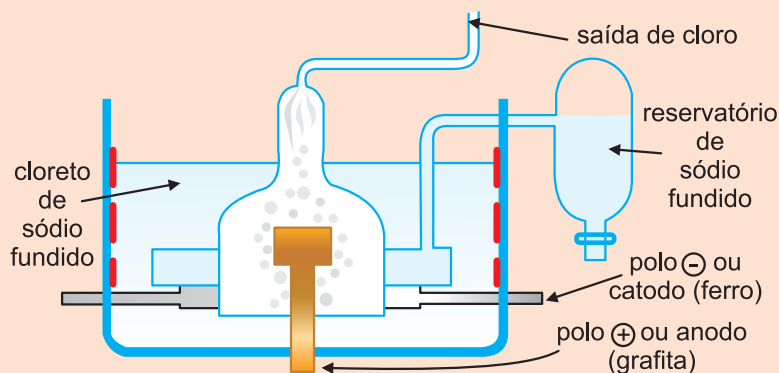
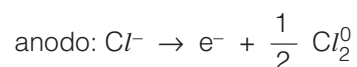
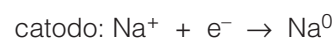
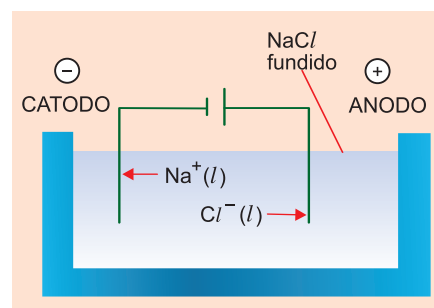
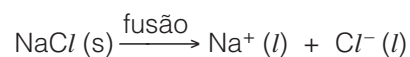
Exemplos



8. ELETRÓLISE ÍGNEA

A eletrólise ígnea é realizada com o material fundido a altas temperaturas. Como não existem moléculas de água no sistema, qualquer que seja o cátion ou ânion, ele sofrerá eletrólise.

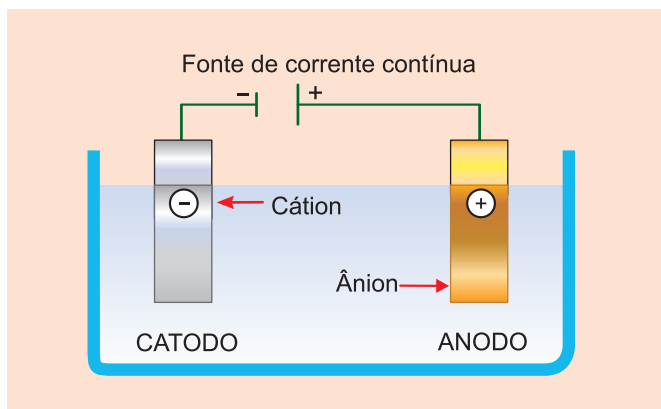
Na eletrólise ígnea de NaCl, teremos:



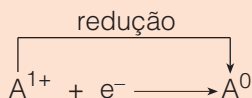
Um provável conjunto de aparelhagens que pode ser usado para eletrólise ígnea do cloreto de sódio.



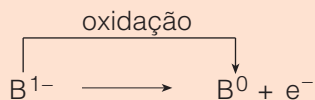
1. CUBA ELETROLÍTICA



Os cátions movimentam-se em direção ao catodo e sofrem descarga elétrica (reação catódica).



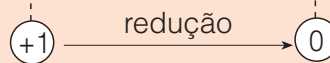
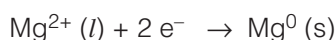
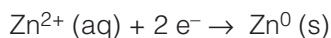
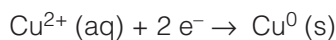
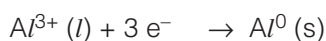
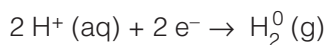
Os ânions movimentam-se em direção ao anodo e sofrem descarga elétrica (reação anódica).



As reações que ocorrem na cuba eletrolítica são reações não espontâneas.

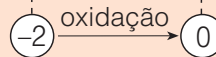
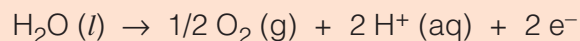
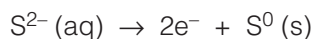
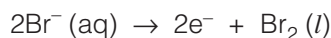
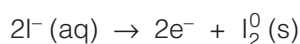
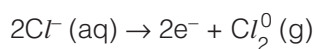
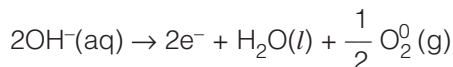
2. EXEMPLOS DE REAÇÕES CATÓDICAS

No catodo ocorre redução.



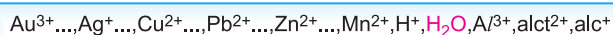
3. EXEMPLOS DE REAÇÕES ANÓDICAS

No anodo ocorre oxidação.



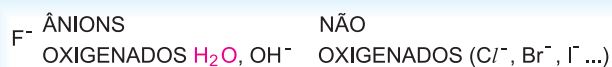
4. ORDEM DE DESCARGA

• DESCARGA DE CÁTIONS



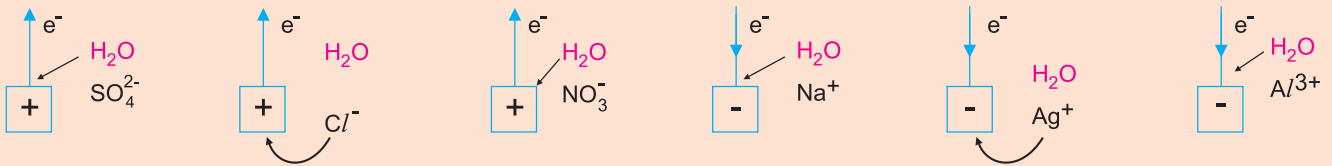
AUMENTA A TENDÊNCIA PARA RECEBER ELÉTRONS

• DESCARGA DE ÂNIONS



AUMENTA A TENDÊNCIA PARA CEDER ELÉTRONS

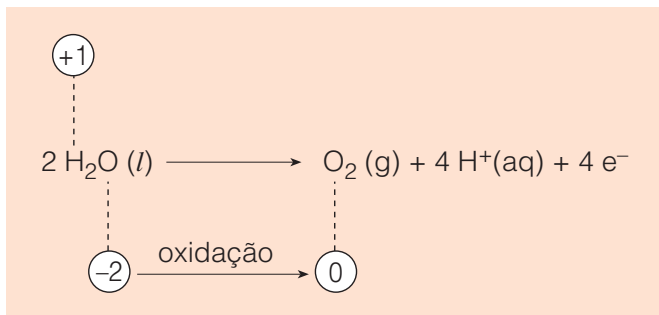
EXEMPLOS DE DESCARGA



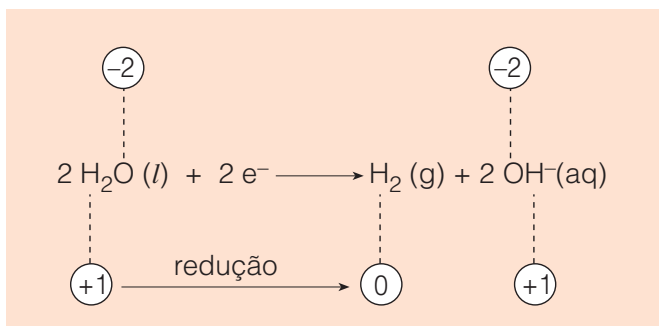
5. ELETRÓLISE EM SOLUÇÃO AQUOSA

A água pode ser oxidada ou reduzida.

• Oxidação da água (anodo)



• Redução da água (catodo)



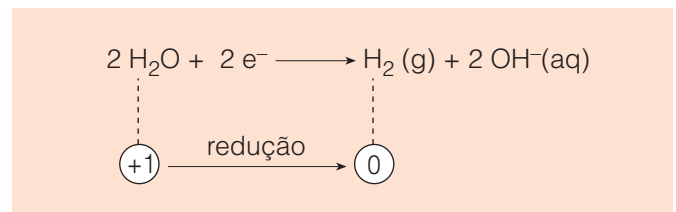
6. PREVISÃO DOS PRODUTOS DE ELETRÓLISE EM SOLUÇÃO AQUOSA

A previsão de quais reações ocorrerão nos eletrodos não é fácil de ser realizada. Podem ocorrer a oxidação e a redução do solvente (água) e dos íons do soluto. A redução do cátion ou da água e a oxidação do ânion ou da água dependem da facilidade de ocorrerem essas reações. Analisemos as reações mais comuns.

Redução (catodo)

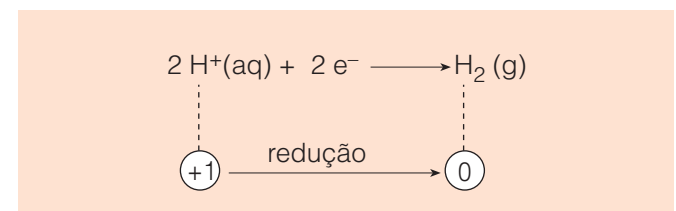
• Redução de moléculas de água

Os cátions dos metais alcalinos, alcalinoterrosos e Al^{3+} são dificilmente reduzidos ao metal. Nesses casos, são reduzidas as moléculas de água.



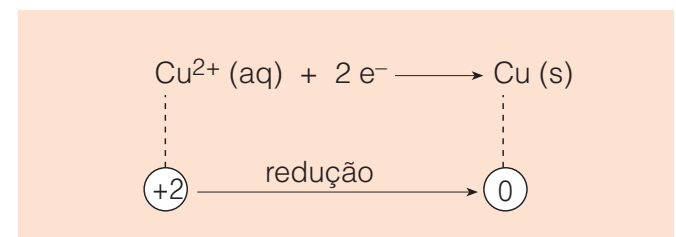
• Redução de íons H^+

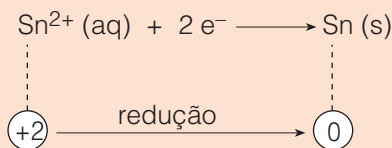
Em uma solução aquosa de ácido forte (HCl , H_2SO_4), ocorre a redução dos íons H^+ .



• Redução de um cátion ao metal correspondente

Os cátions dos metais de transição e pós-transição são facilmente reduzidos.

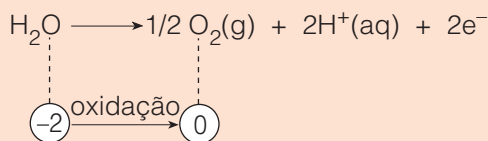




Oxidação (anodo)

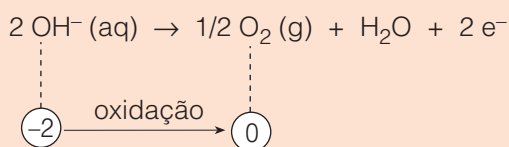
• Oxidação de moléculas de água

O ânion fluoreto (F^{-}) e os ânions oxigenados (NO_3^{-} , SO_4^{2-}) são difíceis de serem oxidados. Nesses casos, são oxidadas as moléculas de água.



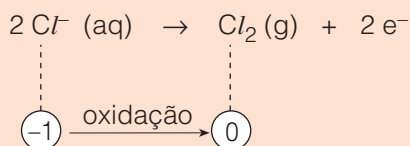
• Oxidação de íons OH^{-}

Em uma solução aquosa de base forte (NaOH , $\text{Ba}(\text{OH})_2$), ocorre a oxidação dos íons OH^{-} .



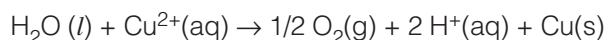
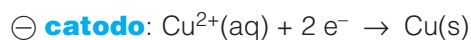
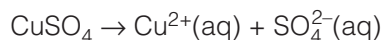
• Oxidação de um ânion ao não metal correspondente

Os ânions não oxigenados (I^{-} , Br^{-} , Cl^{-}) são facilmente oxidados.

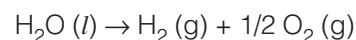
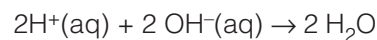
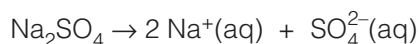


7. EXEMPLOS DE ELETRÓLISE EM SOLUÇÃO AQUOSA

• Eletrólise de solução aquosa de CuSO_4

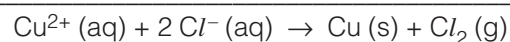
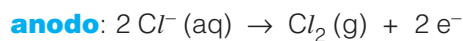
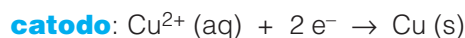
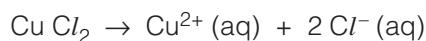


• Eletrólise de solução aquosa de Na_2SO_4



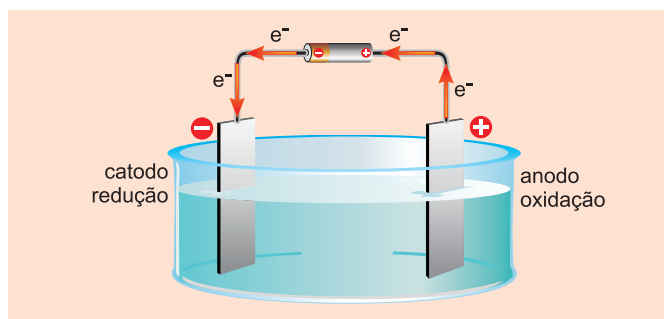
É a água que sofre eletrólise. A função do Na_2SO_4 é a de aumentar a condutividade elétrica do meio.

• Eletrólise de solução aquosa de CuCl_2





1. ESTEQUIOMETRIA NA ELETRÓLISE



A quantidade (mol, massa ou volume, se for gás) que é produzida em um eletrodo está relacionada com a sua semirreação.

Exemplo

Formação de prata metálica no catodo.



Um mol de Ag^+ , ao receber um mol de elétrons, produz um mol de Ag.

2. CARGA DE 1 MOL DE ELÉTRONS (F)

Em 1909, Millikan determinou que a carga elétrica de um elétron é igual a $1,6 \cdot 10^{-19}\text{C}$ e, como sabemos que 1 mol de elétrons corresponde a $6,02 \cdot 10^{23}$ elétrons, podemos calcular a carga de 1 mol de elétrons por regra de três:

$$\begin{array}{l} 1 \text{ elétron} \text{ ————— } 1,6 \cdot 10^{-19}\text{C} \\ 6,02 \cdot 10^{23} \text{ elétrons} \text{ — } x \end{array}$$

$$x \cong 96500 \text{ C}$$

96500 C correspondem à carga de 1 mol de elétrons e essa quantidade é denominada constante de Faraday (1F).

Observação: Nos exercícios que envolvem estequiometria na eletrólise, é comum usar a seguinte fórmula:

$$Q = it$$

Q = quantidade de carga em coulombs (C)

i = corrente elétrica em ampères (A)

t = tempo decorrido em segundos (s)

Exemplo

Formação de prata metálica no catodo.



Podemos deduzir que

1 mol de e^- produz 1 mol de Ag (108g)

ou

96500 C produzem 1 mol de Ag (108g)

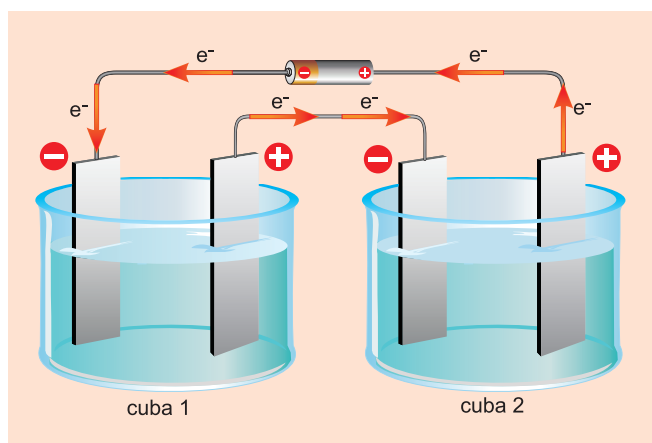
ou

1F produz 1 mol de Ag (108g)

3. ELETRÓLISE EM SÉRIE

Podemos realizar várias eletrólises com a utilização de um mesmo gerador e formar um circuito em série.

Exemplo



Pelo esquema, podemos notar:

As quantidades de cargas envolvidas nas duas cubas são iguais.

$$Q_1 = Q_2$$