

**Química 3**  
**Físico-química I**



# **Pré-Vestibular**

## **Teoria e Exercícios Propostos**



Editora COC – Empreendimentos Culturais Ltda.  
Rua General Celso de Mello Rezende, 301  
Tel.: (16) 3603.9700 – CEP 14095-270  
Lagoinha – Ribeirão Preto – SP





## Capítulo 01. Soluções

1. Saturação de uma Solução .....	9
2. Classificação das Soluções quanto à Saturação .....	10
2.1. Solução Insaturada ou Não-Saturada .....	10
2.2. Solução Saturada .....	10
2.3. Solução Supersaturada .....	11
3. Solubilidade de Gases em Líquidos .....	11
3.1. Temperatura .....	11
3.2. Pressão .....	11
4. Curvas de solubilidade .....	12
5. Concentração de Soluções .....	13
5.1. Concentração Comum ou Concentração g/L .....	13
5.2. Densidade de uma Solução .....	13
5.3. Título em Massa ( $\epsilon_m$ ) ou Porcentagem em Massa .....	14
5.4. Título em Volume ( $\epsilon_v$ ) ou Porcentagem em Volume .....	14
5.5. Concentração em mol/L ou Concentração Molar .....	15
5.6. Concentração Molar para Soluções Iônicas .....	15
5.7. Relações entre as Expressões de Concentração .....	15
5.8. Partes por Milhão (ppm) .....	15
6. Diluição .....	16
7. Mistura de Soluções de Mesmo Solute .....	16
8. Mistura de Soluções (Reação Química) .....	17
9. Titulação .....	18

## Capítulo 02. Termoquímica

1. Entalpia (H) .....	20
2. Tipos de reações .....	20
2.1. Reações Exotérmicas .....	20
2.2. Reações Endotérmicas .....	21
3. Diagrama de Entalpia .....	21
3.1. Diagrama de Reação Exotérmica .....	21
3.2. Diagrama de Reação Endotérmica .....	21
4. Fatores que alteram o DH .....	22
4.1. Estado Físico de Reagentes e Produtos .....	22
4.2. Estado Alotrópico de Reagentes e Produtos .....	22
4.3. Temperatura .....	24
4.4. Quantidade de Reagentes e Produtos .....	24

# Índice.química 3

5. O Estado-Padrão .....	24
6. Equação Termoquímica .....	24
7. Calor de Reação .....	25
7.1. Calor de Formação .....	25
7.2. Calor de Combustão .....	25
7.3. Energia de Ligação .....	26
8. Lei de Hess .....	27

## Capítulo 03. Oxirredução

1. Introdução .....	28
2. Definições .....	29
2.1. Oxidação .....	29
2.2. Redução .....	29
3. Número de Oxidação (Nox) .....	29
3.1. Nox em Compostos Iônicos .....	29
3.2. Nox em Compostos Covalentes .....	29
3.3. Regras Práticas para Determinação do Nox .....	31
4. Oxirredução e Nox .....	32
5. Agentes Oxidante e Redutor .....	32
5.1. Oxidante .....	32
5.2. Redutor .....	32
6. Balanceamento por oxirredução .....	32

## Capítulo 04. Eletroquímica

1. Pilhas .....	33
1.1. Eletrodo .....	35
1.2. Condições para Condução da Corrente Elétrica .....	35
1.3. Pilha de Daniell .....	36
1.4. Esquema e Representação .....	38
1.5. Medindo a ddp de uma Pilha .....	38
2. Espontaneidade das Reações de Oxirredução .....	42
3. Eletrólise .....	42
3.1. Como Funciona a Eletrólise .....	42
3.2. Eletrólise Ígnea .....	43
3.3. Eletrólise em solução aquosa .....	43
3.4. Estequiometria da Eletrólise .....	44

# Índice.química 3

## Capítulo 05. Pressão Máxima de Vapor

1. Definição .....	45
2. Fatores que influenciam .....	45
2.1. Natureza do Líquido .....	45
2.2. Temperatura .....	45
3. Diagrama de Fases da Água .....	47

## Capítulo 06. Propriedades Coligativas

1. Classificação de uma Solução quanto à Natureza do Solute .....	48
2. Soluções Iônicas .....	49
3. Tonoscopia .....	49
4. Ebulioscopia .....	50
5. Crioscopia .....	50
6. Osmose .....	51
7. Pressão Osmótica (Osmoscopia) .....	52
8. Leis de Van't Hoff para a Osmose .....	52

<b>Exercícios Propostos .....</b>	<b>53</b>
-----------------------------------	-----------





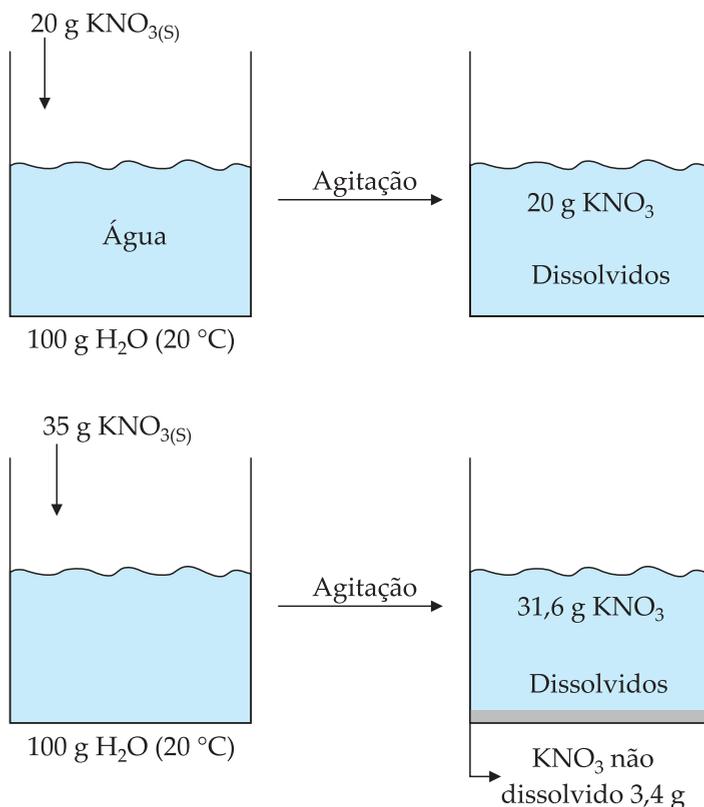
## Capítulo 01. Soluções

### 1. Saturação de uma Solução

Quando um sólido é colocado gradativamente em um líquido, em temperatura constante e agitação contínua, observa-se que existe um limite para dissolução desse sólido. Uma vez atingido o limite, todo o sólido adicionado irá se depositar no fundo do recipiente, formando o corpo de chão ou corpo de fundo. Podemos dizer, então, que esta solução é saturada. O limite de saturação é estabelecido pelo **coeficiente de solubilidade**.

O coeficiente de solubilidade corresponde à quantidade máxima de uma substância que pode dissolver-se numa quantidade fixa de solvente a uma dada pressão e temperatura.

Por exemplo, a 20 °C, a solubilidade do  $\text{KNO}_3$  é 31,6 g em cada 100 g de  $\text{H}_2\text{O}$ . Isto significa que podemos dissolver até 31,6 g de  $\text{KNO}_3$  a 20 °C em 100 g de  $\text{H}_2\text{O}$ .

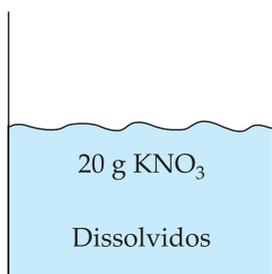


A variação de temperatura pode alterar o coeficiente de solubilidade de uma substância. Geralmente, o aumento da temperatura aumenta a solubilidade da maioria das substâncias.

## 2. Classificação das Soluções quanto à Saturação

### 2.1. Solução Insaturada ou Não-Saturada

Ocorre quando a quantidade de soluto adicionada é inferior ao coeficiente de solubilidade. Por exemplo, o coeficiente de solubilidade do  $\text{KNO}_3$  em água a  $20^\circ\text{C}$  é  $31,6\text{ g}/100\text{ g H}_2\text{O}$ , portanto, a adição de qualquer quantidade de  $\text{KNO}_3$  abaixo de  $31,6\text{ g}$  em  $100\text{ g}$  de água, a  $20^\circ\text{C}$ , produz solução insaturada.

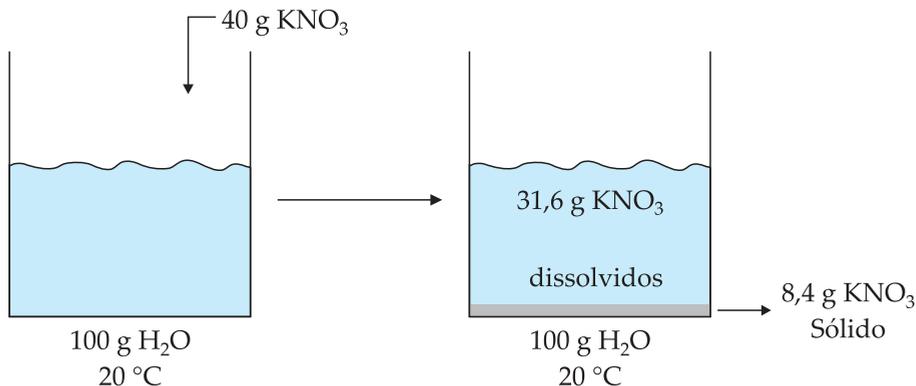


100 g H<sub>2</sub>O (20 °C)  
Solução insaturada

### 2.2. Solução Saturada

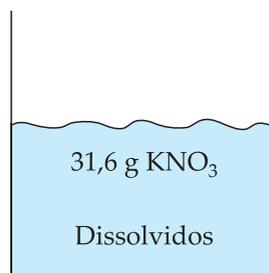
Ocorre quando a quantidade do soluto dissolvida é igual ao coeficiente de solubilidade. Podemos encontrar duas situações para soluções saturadas, a saber:

1ª) A quantidade do soluto adicionada é igual



ao coeficiente de solubilidade.

Por exemplo, em  $100\text{ g}$  de  $\text{H}_2\text{O}$ , a  $20^\circ\text{C}$ , adicionamos  $31,6\text{ g}$  de  $\text{KNO}_3$ .



100 g H<sub>2</sub>O (20 °C)  
Solução saturada

2ª) A quantidade do soluto adicionada é superior ao coeficiente de solubilidade. Por exemplo, em  $100\text{ g}$  de  $\text{H}_2\text{O}$ , a  $20^\circ\text{C}$ , são adicionados  $40\text{ g}$  de  $\text{KNO}_3$ . Ocorre a dissolução de  $31,6\text{ g}$  de  $\text{KNO}_3$  e, o excesso adicionado ( $8,4\text{ g}$ ) não dissolvido, forma o chamado corpo de fundo ou corpo de chão. Tal sistema descrito é denominado de sistema heterogêneo formado por sobrenadante (solução saturada) e corpo de fundo.

#### Observação

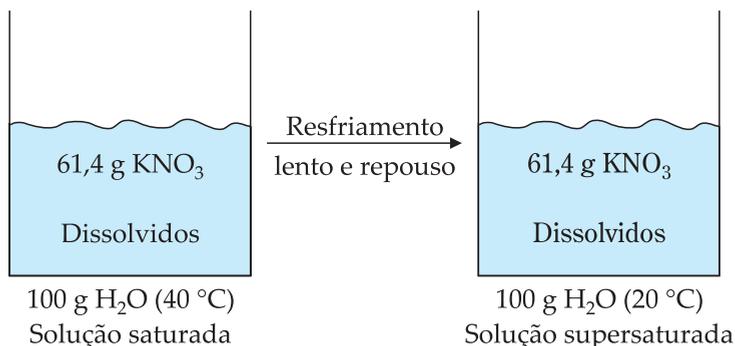
Não classificar o sistema como solução saturada com corpo de fundo, pois o termo solução indica mistura homogênea.



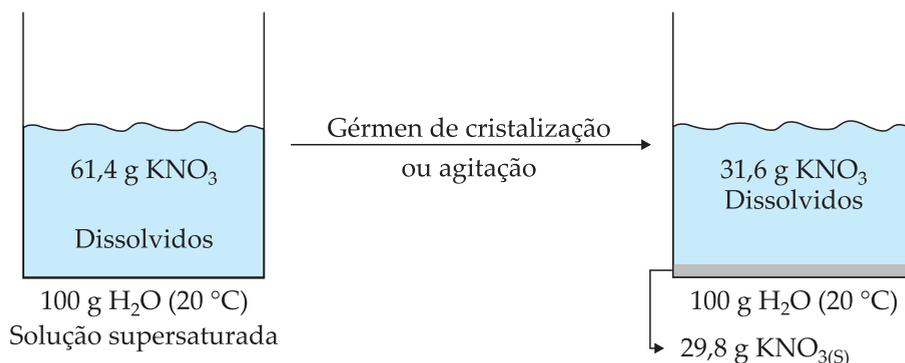
### 2.3. Solução Supersaturada

Quando a quantidade de soluto supera o coeficiente de solubilidade.

Por exemplo: a 40 °C, a solubilidade do  $\text{KNO}_3$  é 61,47 g/100 g  $\text{H}_2\text{O}$  e, a 20 °C, é 31,6 g/100 g  $\text{H}_2\text{O}$ .



As soluções supersaturadas são instáveis, ou seja, qualquer perturbação no meio irá fazer com que o  $\text{KNO}_3$  precipite, tornando o sistema heterogêneo.



## 3. Solubilidade de Gases em Líquidos

Normalmente, os gases são pouco solúveis nos líquidos. Dois fatores alteram consideravelmente a solubilidade:

### 3.1. Temperatura

Todo aumento de temperatura diminui a solubilidade do gás no líquido – Por exemplo, para eliminar gases dissolvidos na água, é feito o aquecimento por um certo período de tempo.

### 3.2. Pressão

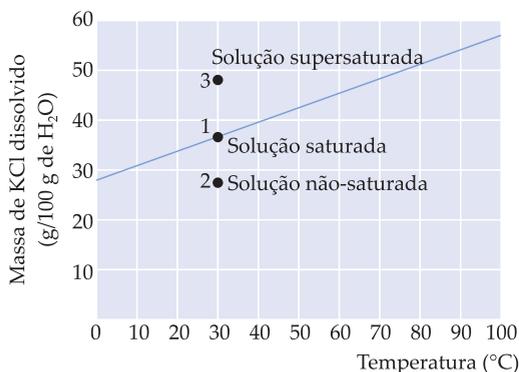
Quando não ocorre reação do gás com o líquido, a influência da pressão é estabelecida pela lei de Henry:

*“Em temperatura constante, a solubilidade de um gás num líquido é diretamente proporcional à pressão”.*

Por exemplo, podemos citar os refrigerantes, que apresentam grande quantidade de  $\text{CO}_2$  dissolvido sob pressão. Quando o refrigerante é aberto, a pressão diminui, fazendo com que o excesso de  $\text{CO}_2$  dissolvido no refrigerante escape.

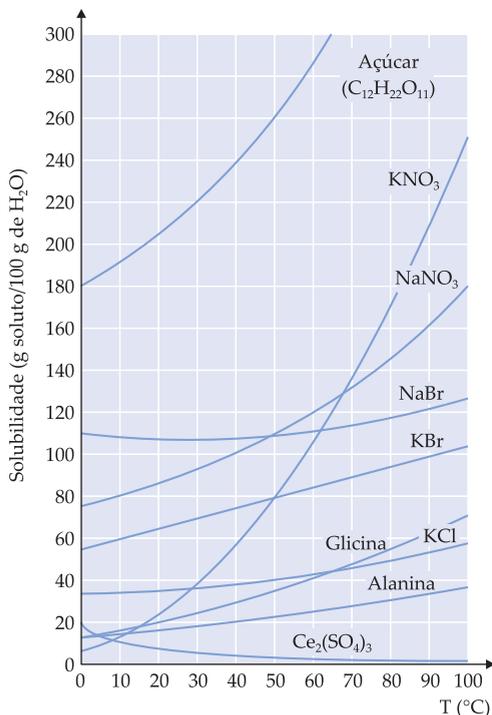
## 4. Curvas de Solubilidade

São diagramas que mostram a variação dos coeficientes de solubilidade das substâncias em função da temperatura.



Analisando o gráfico, observamos que regiões abaixo da curva representam solução não-saturada, sobre a curva, região saturada e acima da curva, desde que as quantidades permaneçam em solução, região supersaturada.

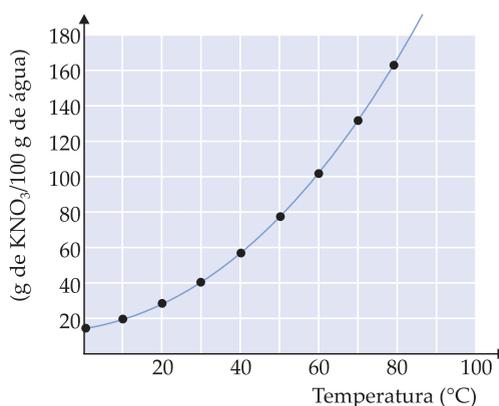
O gráfico abaixo representa a solubilidade de várias substâncias em função da temperatura.



Observamos que a maioria das substâncias aumenta a solubilidade com o aumento da temperatura. Podemos dizer, então, que se trata de uma **dissolução endotérmica**.

Para uma substância como Ce<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, a solubilidade diminui com o aumento da temperatura; portanto, trata-se de uma **dissolução exotérmica**.

O gráfico do coeficiente de solubilidade em função da temperatura é utilizado principalmente para informar a solubilidade de uma ou várias substâncias em função da temperatura. Por exemplo:



Interpretando o gráfico:

- na temperatura de 50 °C, a quantidade máxima de KNO<sub>3</sub> que se dissolve em 100 g de água são 80 g. A solução em questão é saturada.
- para obtermos uma solução saturada KNO<sub>3</sub> a 40 °C, basta dissolver 60 g de KNO<sub>3</sub> em 100 g de água.
- se resfriarmos uma solução saturada de 50 °C para 40 °C, teremos um corpo de fundo igual a 20 g de KNO<sub>3</sub>.
- 200 g de água a 40 °C dissolvem no máximo 120 g de KNO<sub>3</sub>.



## 5. Concentração de Soluções

Ao se preparar uma solução para uso doméstico ou em laboratórios (produtos de limpeza, remédios, soro caseiro etc.) é necessário, dentre outras coisas, observar o seguinte:

- especificar o soluto e o solvente.
- indicar a quantidade de soluto presente numa dada quantidade de solvente ou de solução.
- a quantidade de soluto pode ser expressa pela sua massa, mas hoje em dia ela é expressa em mols. Já a quantidade de solvente (água) ou de solução (sol. aquosa) pode ser expressa pelo seu volume ( $1\text{mL}_{\text{H}_2\text{O}} = 1\text{g}$ ;  $1\text{L}_{\text{H}_2\text{O}} = 1\text{kg}$ ).
- a representação da quantidade de soluto numa certa quantidade de solvente ou de solução é feita por meio de frações matemáticas. O conjunto das frações matemáticas, cuja finalidade é representar uma solução, é chamado de **concentração de soluções**.
- cada frasco contendo uma solução terá um rótulo e nele constará o soluto e a expressão de concentração referente à solução contida no frasco.

Existem muitas maneiras de exprimir a concentração de uma solução. Vamos apresentar algumas formas, nas quais usaremos a seguinte convenção:

- índice 1 = quantidade relativa ao soluto  
 $m_1$  = massa do soluto
- índice 2 = quantidade relativa ao solvente  
 $n_2$  = quantidade em mols do solvente
- sem índice = quantidade relativa à solução  
 $V$  = volume de solução

### 5.1. Concentração Comum ou Concentração g/L

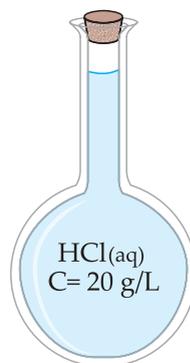
Indica a massa de soluto presente em cada litro de solução.

$$C = \frac{m_1}{V}$$

$m_1$  = massa de soluto em gramas }  
 $V$  = volume da solução em litros }

$$C = \text{g/L}$$

### Interpretação



Soluto = HCl  
Solvente =  $\text{H}_2\text{O}$

Em cada 1,0 L da solução contida no frasco, existem 20 g de HCl, ou em cada 0,5 L da solução contida no frasco, existem 10 g de HCl, ou em cada 0,25 L da solução contida no frasco, existem 5,0 g de HCl, ou...

### 5.2. Densidade de uma Solução

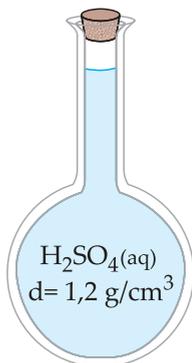
Indica a relação entre a massa da solução e o seu volume.

$$d = \frac{m}{V}$$

$m$  = massa da solução em gramas }  
 $V$  = volume da solução em mL ou L }

$$d = \text{g/mL ou } d = \text{g/L}$$

Interpretação



Soluto =  $\text{H}_2\text{SO}_4$

Solvente =  $\text{H}_2\text{O}$

Cada  $1,0 \text{ cm}^3$  de solução possui uma massa igual a  $1,2 \text{ g}$ .

Cada  $10 \text{ cm}^3$  da solução possui uma massa igual a  $12 \text{ g}$ .

Cada  $100 \text{ cm}^3$  da solução possui uma massa igual a  $120 \text{ g}$ .

Cada  $1.000 \text{ cm}^3$  ( $1\text{L}$ ) da solução possui uma massa igual a  $1.200 \text{ g}$  ( $1,2 \text{ kg}$ ).

**5.3. Título em Massa ( $\epsilon_m$ ) ou Porcentagem em Massa**

Relaciona a massa de soluto presente numa dada massa de solução.

$$\epsilon = \frac{m_1}{m}$$

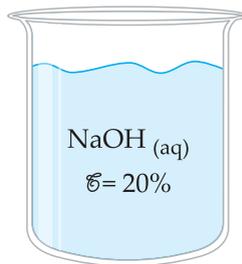
$m_1$  = massa de soluto em gramas }  
 $m = m_1 + m_2$  = massa de solução em gramas }

$\epsilon_m$  não tem unidade!

O título pode ser expresso em porcentagem e, dessa maneira, pode ser chamado de porcentagem em massa do soluto.

$$\% \epsilon = 100 \cdot \epsilon$$

Interpretação



(1) =  $\text{NaOH}$

(2) =  $\text{H}_2\text{O}$

Em cada  $100 \text{ g}$  de solução contida no frasco existem  $20 \text{ g}$  de  $\text{NaOH}$  e  $80 \text{ g}$  de água.

Se evaporarmos a água presente em  $200 \text{ g}$  desta solução, restarão  $40 \text{ g}$  de  $\text{NaOH}$  no frasco.

**5.4. Título em Volume ( $\epsilon_v$ ) ou Porcentagem em Volume**

Relaciona o volume do soluto em um certo volume de solução.

$$\epsilon = \frac{V_1}{V}$$

$V_1$  = volume do soluto }  
 $V$  = volume da solução }

$\epsilon_v$  não tem unidade!

Interpretação



(1) água

(2) álcool

Em cada  $100 \text{ L}$  da solução contida no frasco existem  $96 \text{ L}$  de álcool e  $4 \text{ L}$  de água.



### A Escala Gay-Lussac

A proporção entre as quantidades de álcool e água é determinada diretamente com o uso da escala G.L.

Assim: 10% G.L. significa 10 mL de álcool e 90 mL de água;

90% G.L. significa 90 L de álcool e 10 L de água.

### 5.5. Concentração em mol/L ou Concentração Molar

Relaciona a quantidade em mols do soluto presente em cada 1,0 L de solução.

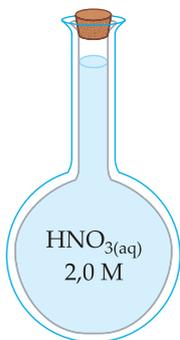
$$M = \frac{n_1}{V}$$

$n_1$  = quantidade em mols do soluto

$V$  = volume da solução em litros

Unidade: mol/L ou molar

#### Interpretação



(1)  $\text{HNO}_3$

(2)  $\text{H}_2\text{O}$

Em cada 1,0 L da solução contida no balão, existem 2,0 mols de  $\text{HNO}_3$ .

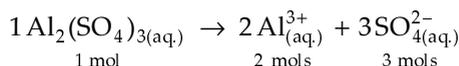
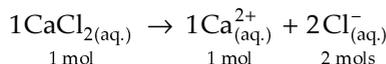
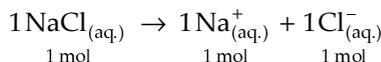
Em cada 2,0 L da solução contida no balão, existem 4,0 mols de  $\text{HNO}_3$ .

Em cada 0,5 L da solução contida no balão, existe 1,0 mol de  $\text{HNO}_3$ .

$$2,0\text{M} = \frac{2,0\text{ mols}}{1,0\text{L}} = \frac{4,0\text{ mols}}{2,0\text{L}} = \frac{1,0\text{ mol}}{0,5\text{L}}$$

### 5.6. Concentração Molar para Soluções Iônicas

Monta-se a equação da dissociação do eletrólito (soluto) e, em seguida, verifica-se a quantidade em mols do cátion e do ânion produzidos para cada mol do soluto. Assim, teremos uma relação em mol/L entre o soluto e os íons produzidos. Observe os exemplos a seguir.



### 5.7. Relações entre as Expressões de Concentração

- Concentração Comum e Título

$$\frac{C}{\rho} = \frac{\frac{m_1}{V}}{\frac{m_1}{m}} = \frac{\cancel{m_1} \cdot m}{V \cdot \cancel{m_1}} = \frac{m}{V} = d \Rightarrow$$

$$\Rightarrow C = d \cdot \rho \quad \text{ou} \quad C = 1000 \cdot d \cdot \rho$$

g/L                      g/mL

- Concentração Comum e Concentração Molar

$$\frac{C}{\mathcal{M}} = \frac{\frac{m_1}{V}}{\frac{n_1}{V}} = \frac{m_1 \cdot \cancel{V}}{\cancel{V} \cdot n_1} = \frac{\cancel{m_1}}{\frac{\cancel{m_1}}{M_1}} = M_1 \Rightarrow$$

$$\Rightarrow C = \mathcal{M} \cdot M_1$$

$$C = \mathcal{M} \cdot M_1$$

- Unindo as expressões, temos:

$$C = d \cdot \rho = \mathcal{M} \cdot M_1$$

### 5.8. Partes por Milhão (ppm)

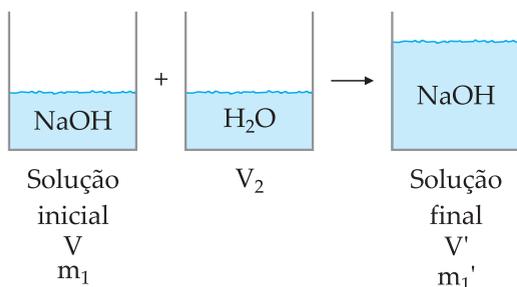
Indica quantas partes do soluto existem em um milhão de partes do solvente. Por exemplo, no ar, a quantidade de  $\text{CO}_2$  é, em torno de 350 ppm. Significa que há 350 g de  $\text{CO}_2$  em cada milhão de gramas de ar.

Para soluções aquosas diluídas, o ppm exprime a relação massa do soluto, em gramas, presente em 1.000 L de solução. Por exemplo, uma solução aquosa contendo 0,08 ppm de íons  $Pb^{2+}$  indica que existem 0,08 g de íons  $Pb^{2+}$  em 1.000 L de água (para soluções muito diluídas, considerar o volume do solvente igual ao volume da solução).

## 6. Diluição

Diluir uma solução consiste em adicionar uma quantidade de solvente puro, que provoca uma mudança no volume, mudando com isso a proporção soluto/solvente e, portanto, a concentração da solução se altera (diminui).

Consideremos o seguinte sistema:



Para a solução inicial:  $C = \frac{m_1}{V} \Rightarrow m_1 = C \cdot V$

Para a solução final:  $C' = \frac{m_1'}{V'} \Rightarrow m_1' = C' \cdot V'$

Como foi adicionado apenas solvente, não alteramos a quantidade de soluto, portanto:

$$m_1 = m_1' \quad \text{ou} \quad C \cdot V = C' \cdot V'$$

Utilizando o título, encontramos:

$$\epsilon = \frac{m_1}{m} \Rightarrow m_1 = \epsilon \cdot m$$

$$\epsilon' = \frac{m_1'}{m'} \Rightarrow m_1' = \epsilon' \cdot m'$$

$$\epsilon \cdot m = \epsilon' \cdot m'$$

Utilizando a concentração molar:

$$\mathcal{M}_l = \frac{n_1}{V} \Rightarrow n_1 = \mathcal{M}_l \cdot V$$

$$\mathcal{M}_l' = \frac{n_1'}{V'} \Rightarrow n_1' = \mathcal{M}_l' \cdot V'$$

Como  $n_1 = n_1' \Rightarrow \mathcal{M}_l \cdot V = \mathcal{M}_l' \cdot V'$

Não esquecendo que  $V = V + V_2$  ou  $m' = m + m_2$

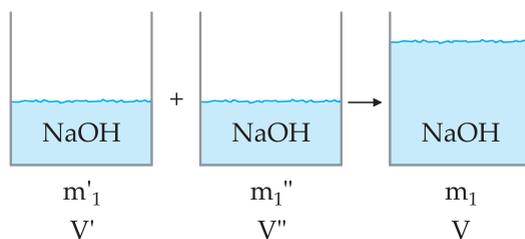
### Observação

Concentrar uma solução significa aumentar a concentração pela retirada de solvente. O solvente é retirado por meio de uma evaporação, desde que o soluto não seja volátil. As fórmulas utilizadas são as mesmas apresentadas anteriormente, apenas, ao invés de aumentar o volume final, ele deve diminuir.

$$V' = V - V_2$$

## 7. Mistura de Soluções de Mesmo Soluto

Consideremos o esquema abaixo:



Para a primeira solução:

$$C' = \frac{m_1'}{V'} \Rightarrow m_1' = C' \cdot V'$$

Para a segunda solução:

$$C'' = \frac{m_1''}{V''} \Rightarrow m_1'' = C'' \cdot V''$$

Como misturamos soluções de mesmo soluto, podemos escrever:

$$m_1 = m_1' + m_1'' \quad \text{ou} \quad C \cdot V = C' \cdot V' + C'' \cdot V''$$



Utilizando o título, o raciocínio é o mesmo, portanto:

$$\mathcal{C} \cdot m = \mathcal{C}' \cdot m' + \mathcal{C}'' \cdot m''$$

E finalmente a concentração molar:

$$\mathcal{M} \cdot V = \mathcal{M}' \cdot V' + \mathcal{M}'' \cdot V''$$

Não esquecendo que:

$$V = V' + V'' \text{ e } m = m' + m''$$

## 8. Mistura de Soluções (Reação Química)

Neste caso, os exercícios são resolvidos como na estequiometria, ou seja:

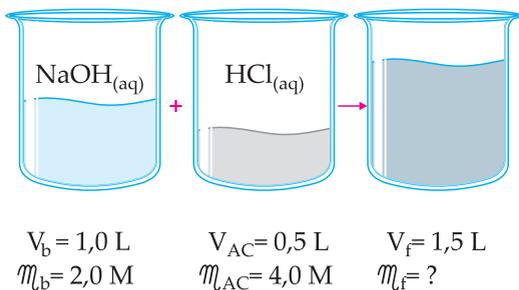
- montar a equação química;
- balancear a equação química;
- determinar a quantidade em mols de cada reagente;
- fazer a proporção em mols.

### Exemplo

Misturam-se para reagir 1,0 L de solução 2,0 M de NaOH, com 0,5 L de solução 4,0 M de HCl.

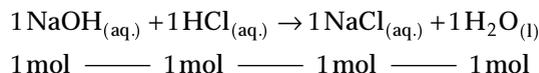
- A solução final, após a mistura, será ácida, básica ou neutra?
- Calcule a concentração molar da solução final em relação ao sal formado.

Esquemáticamente, temos:

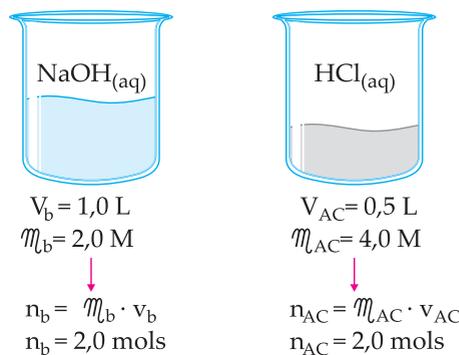


### Resolução

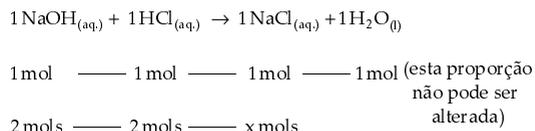
**1º passo:** montar a equação envolvida na mistura, balanceá-la e relacionar os coeficientes com quantidades em mols de reagentes e produtos.



**2º passo:** determinar a quantidade em mols de cada soluto nas soluções a serem misturadas.



**3º passo:** verificar se a quantidade de cada reagente (em mols) está na proporção indicada pela equação do problema.



Como as quantidades do NaOH e do HCl estão na proporção correta, todo ácido e toda base irão reagir (não haverá excesso), produzindo 2 mols de NaCl, que estarão dissolvidos em 1,5 L de solução (volume da solução final).

Respostas

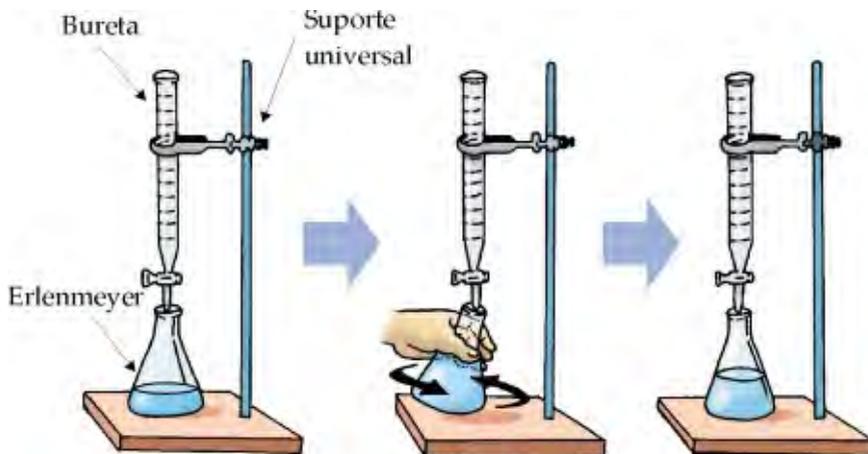
- A solução final será neutra.

$$b) \mathcal{M}_{sal} = \frac{n_{sal}}{V_{(L)}} \Rightarrow \mathcal{M}_{sal} = \frac{2,0 \text{ mols}}{1,5 \text{ L}} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \mathcal{M}_{sal} = 1,33 \text{ M}$$

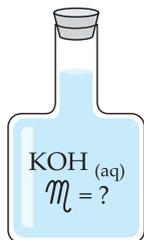
## 9. Titulação

Consiste em determinar a concentração de uma solução, pela reação com outra solução de concentração conhecida. Podemos dizer que a titulação é a principal operação da chamada análise volumétrica ou volumetria realizada em laboratório, onde a solução padrão (concentração conhecida) contida em uma bureta é misturada gota a gota na solução problema (concentração desconhecida) existente em um erlenmeyer. A solução problema deve apresentar algumas gotas de indicador para determinar o final da titulação, em virtude da mudança de cor da mesma.



O ponto final da titulação é conhecido como ponto de viragem. Como a titulação consiste de uma reação entre o soluto da solução padrão e o soluto do problema, os problemas devem ser resolvidos por estequiometria.

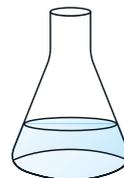
### Exemplo:

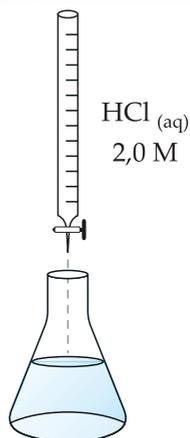


Retiramos, com auxílio de uma pipeta, 50 mL da solução contida no frasco ao lado, (observe que a solução possui concentração molar desconhecida) e transferimos para um frasco erlenmeyer.

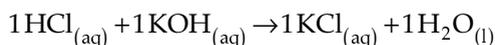
No frasco erlenmeyer, contendo a solução básica, adicionamos algumas gotas de fenolftaleína, um indicador que, na presença de base, adquire a coloração avermelhada.

Com o auxílio de uma bureta (figura a seguir), adicionamos cautelosamente à solução contida no erlenmeyer uma solução de  $\text{HCl}_{(aq)}$  2,0 M.





Assim, no erlenmeyer haverá a seguinte reação, representada pela equação:



Pela equação, observaremos que a neutralização entre o ácido e a base será completa quando o número de mols de  $\text{H}_{(\text{aq})}^+$  do ácido for igual ao número de mols de  $\text{OH}_{(\text{aq})}^-$  da base.

Esse fato é verificado exatamente no momento em que a coloração vermelha, devido ao meio básico, muda para incolor. Neste momento, o número de mols  $\text{H}_{(\text{aq})}^+$  proveni-

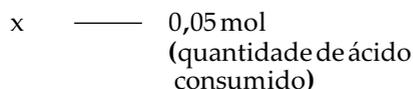
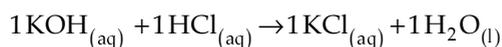
entes do ácido neutralizam totalmente o número de mols do  $\text{OH}_{(\text{aq})}^-$ , provenientes da base. Anotamos o volume de ácido gasto (25 mL), e calculamos quantos mols do ácido foram utilizados para reagir completamente com a base.

$$m_{\text{AC}} = \frac{\eta_{\text{AC}}}{V} \Rightarrow \eta_{\text{AC}} = m_{\text{AC}} \cdot V$$

$$\eta_{\text{AC}} = 2,0 \cdot 0,025$$

$$\eta_{\text{AC}} = 0,05 \text{ mol}$$

Vejam agora como se calcula a concentração molar do  $\text{KOH}_{(\text{aq})}$ :



$x$  = quantidade em mols de  $\text{OH}^-$  presente no erlenmeyer.

$$x = 0,05 \text{ mol}$$

Assim, para calcular a concentração molar da base:

$$m_{\text{b}} = \frac{\eta_{\text{b}}}{V} \Rightarrow m_{\text{b}} = \frac{0,05 \text{ mol}}{0,05 \text{ L}} \Rightarrow m_{\text{b}} = 1,0 \text{ M}$$

## Capítulo 02. Termoquímica

Uma das conseqüências do progresso da humanidade é o aumento no consumo da energia, pois não imaginamos civilização moderna sem indústrias, automóveis, aviões, fogões, geladeiras, etc.

A grande fonte de nossos recursos energéticos são, sem dúvida, as reações químicas, já que durante a ocorrência destas, há perda ou ganho de energia. Essas variações energéticas são freqüentemente expressas na forma de calor e serão estudadas na Termoquímica.

Termoquímica é a parte da Química que estuda as quantidades de calor liberadas ou absorvidas durante as reações químicas.

Os calores liberados ou absorvidos pelas reações são expressos em Joule (J), ou caloria (cal).

Uma caloria é a quantidade de calor necessária para aquecer um grama de água de 14,5 °C a 15,5 °C. Seu múltiplo é a quilocaloria, (kcal), sendo que:

Relação entre cal, joule:

$$1 \text{ kcal} = 1.000 \text{ cal}$$

$$1 \text{ J} = 0,238 \text{ cal ou, } 1 \text{ cal} = 4,18 \text{ J}$$

O aparelho usado para medir a quantidade de calor envolvida nas transformações físicas ou químicas é o calorímetro.

### 1. Entalpia (H)

Entalpia é o conteúdo de calor de um sistema, à pressão constante. Não é possível fazer a medida absoluta da entalpia de um sistema, mas podemos medir (com calorímetros), a variação de entalpia,  $\Delta H$ , que ocorre numa reação. Esta variação é entendida como a diferença entre a entalpia final (dos produtos da reação) e a entalpia inicial (dos reagentes da reação).

$$\Delta H = H_f - H_i$$

$\Delta H$  = variação de entalpia

$H_f$  = soma das entalpias dos produtos da reação

$H_i$  = soma das entalpias dos reagentes da reação

## 2. Tipos de reações

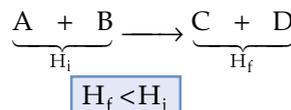
### 2.1. Reações Exotérmicas

São aquelas que liberam calor para o meio ambiente.

#### Exemplos

Combustão da gasolina, queima da vela, etc.

Há uma diminuição do conteúdo calorífico do sistema. Se ocorre liberação de calor, podemos concluir que, no final, a quantidade de calor ( $H_f$ ) contida no sistema é menor que no início ( $H_i$ ) do processo.

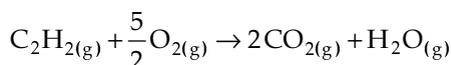


como  $\Delta H = H_f - H_i$ , logo,  $\Delta H < 0$

O  $\Delta H$  das reações exotérmicas é negativo.

#### Exemplos

Seja a combustão do acetileno:



$$\Delta H = -310,6 \text{ kcal}$$

De onde concluímos que durante esta reação, a 25 °C e 1 atm, são liberados 310,6 kcal para cada mol de acetileno queimado.



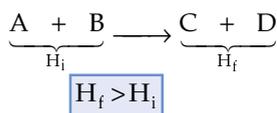
## 2.2. Reações Endotérmicas

São aquelas que absorvem calor do meio ambiente.

### Exemplo

Decomposição da amônia, etc.

Numa reação endotérmica, há aumento do conteúdo calorífico do sistema. Se ocorre absorção de energia, podemos concluir que, no final, a quantidade de calor ( $H_f$ ) contida no sistema é maior que no início do processo ( $H_i$ ).

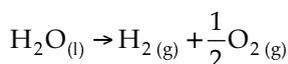


como  $\Delta H = H_f - H_i$ , logo,  $\Delta H > 0$

O  $\Delta H$  das reações endotérmicas é positivo.

### Exemplo

Seja a decomposição da água:



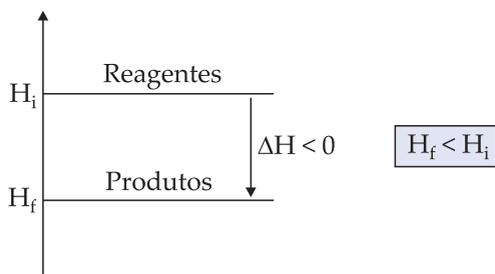
$$\Delta H = + 68,4 \text{ kcal,}$$

de onde concluímos que durante essa reação, a 25 °C e 1 atm, são absorvidas 68,4 kcal para cada mol de água decomposta.

## 3. Diagrama de Entalpia

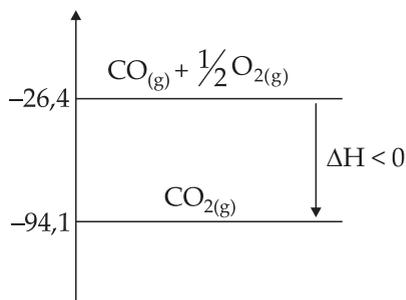
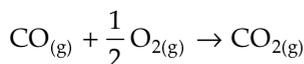
No diagrama de entalpia, relacionamos num eixo vertical os valores de  $H_i$  e  $H_f$  e podemos, portanto, calcular o valor de  $\Delta H$ .

### 3.1. Diagrama de Reação Exotérmica



Os produtos possuem entalpia menor que os reagentes. Logo, houve perda de calor e o  $\Delta H$  é negativo.

### Exemplo



$$H_i = -26,4 \text{ kcal}$$

$$H_f = -94,1 \text{ kcal}$$

$$\Delta H = H_f - H_i$$

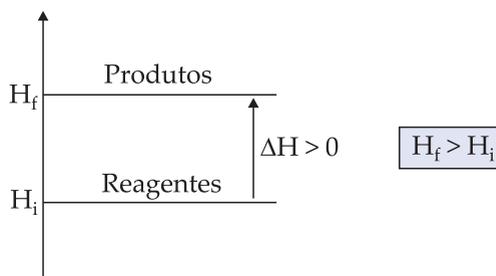
$$\Delta H = -94,1 - (-26,4)$$

$$\Delta H = - 67,7 \text{ kcal}$$

### Reação Exotérmica

$\Delta H$  negativo

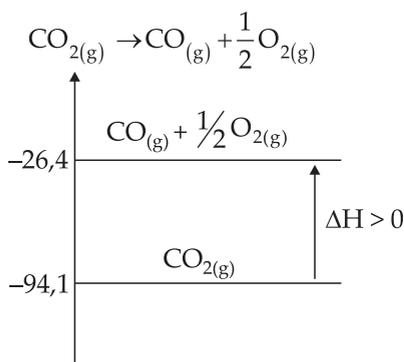
### 3.2. Diagrama de Reação Endotérmica



Os produtos possuem entalpia maior que os reagentes. Logo, houve ganho de calor e o  $\Delta H$  é positivo.

$\Delta H$  é positivo.

## Exemplos



$$H_i = -94,1 \text{ kcal} \quad \Delta H = H_f - H_i$$

$$H_f = -26,4 \text{ kcal} \quad \Delta H = -26,4 - (-94,1)$$

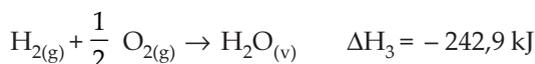
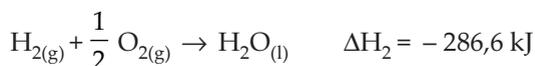
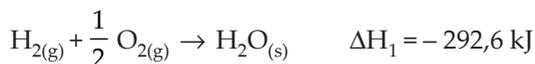
$$\Delta H = +67,7 \text{ kcal}$$

### Reação Endotérmica

$\Delta H$  positivo

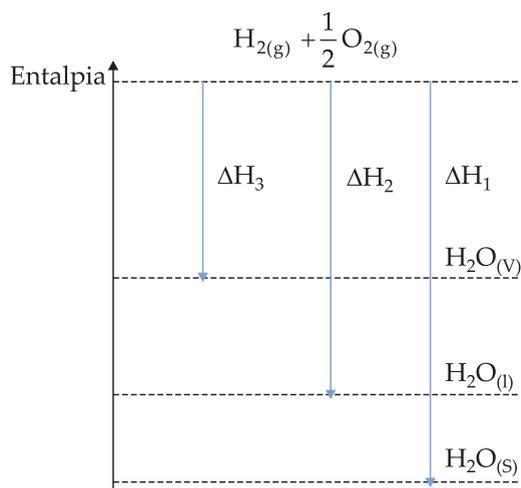
**Observação** – Nos diagramas de entalpia, a flecha indica o sentido da reação e podemos observar que, quando ela está para cima, o  $\Delta H$  é positivo, e quando está para baixo, o  $\Delta H$  é negativo.

## Exemplificando



Observamos que os produtos diferem apenas no estado físico.

Graficamente, podemos representar:



## 4. Fatores que alteram o $\Delta H$

### 4.1. Estado Físico de Reagentes e Produtos

O estado físico de reagentes e produtos interfere no  $\Delta H$  de uma reação. Se em um determinado processo ocorrido com os mesmos reagentes, no mesmo estado físico e mesmo produto, cujos estados físicos são diferentes, a energia liberada no estado sólido é maior que no estado líquido e esta é maior no estado gasoso. Isso acontece porque o vapor é um estado mais energético que o sólido.

### 4.2. Estado Alotrópico de Reagentes e Produtos

Um mesmo elemento pode formar substâncias simples diferentes. A este fenômeno damos o nome de alotropia.

Na natureza encontramos muitas variedades alotrópicas, tais como:

- Carbono  $\left\{ \begin{array}{l} \text{- grafite} \\ \text{- diamante} \end{array} \right.$
- Enxofre  $\left\{ \begin{array}{l} \text{- rômboico} \\ \text{- monoclinico} \end{array} \right.$



- Fósforo  $\left\{ \begin{array}{l} \text{- vermelho} \\ \text{- branco} \end{array} \right.$

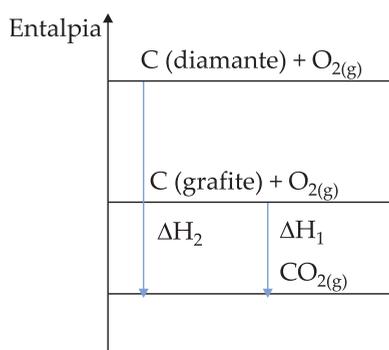
- Oxigênio  $\left\{ \begin{array}{l} \text{- oxigênio (gás)} \\ \text{- ozônio} \end{array} \right.$

Para uma reação envolvendo variedades alotrópicas de um mesmo elemento, vamos obter entalpias diferentes. Por exemplo:

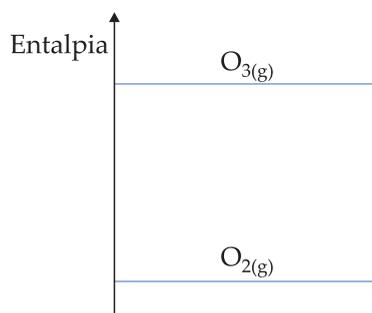
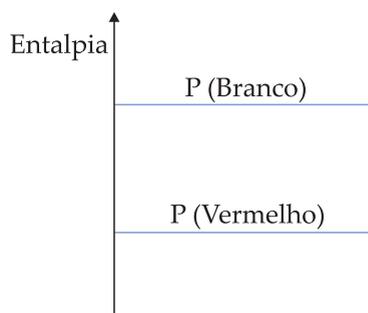
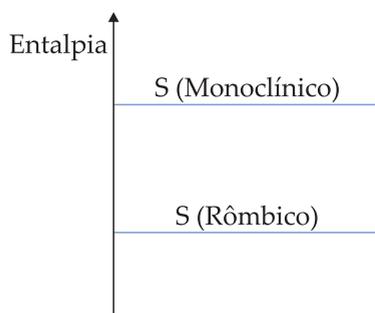


Podemos dizer que o diamante apresenta, em sua estrutura cristalina, mais entalpia que o grafite. Portanto, o diamante é mais reativo (menos estável) que o grafite (mais estável).

Graficamente, encontramos:



Para as demais formas alotrópicas citadas, podemos colocar:



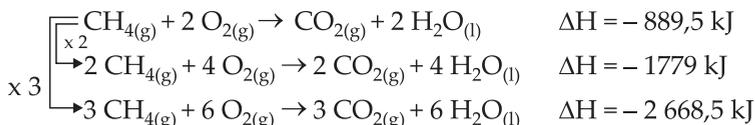
### 4.3. Temperatura

A determinação do  $\Delta H$  deve ser feita a uma temperatura constante, pois se verifica, experimentalmente, que a variação de temperatura tem influência sobre o valor do  $\Delta H$ . Normalmente, as determinações de  $\Delta H$  são feitas em condições-padrão, ou seja, temperatura de 25 °C.

### 4.4. Quantidade de Reagentes e Produtos

O  $\Delta H$  de qualquer reação é determinado pela quantidade de reagentes envolvidos.

#### Exemplo



## 5. O Estado-Padrão

Como é impossível determinar o valor absoluto da entalpia de um sistema, adota-se um referencial ou padrão. Por convenção adotam-se as seguintes condições para ser um padrão:

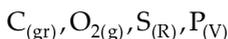
- temperatura de 25 °C
- pressão de 1 atm
- estado físico mais comum a 25 °C e 1 atm.

#### Exemplo



- estado alotrópico mais estável

#### Exemplo



#### Observação

Caso o padrão seja substância simples (elemento químico), a ela será atribuído arbitrariamente o valor zero de entalpia.

#### Exemplos

$\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow$  é padrão, mas  $H \neq 0$  (não é substância simples)

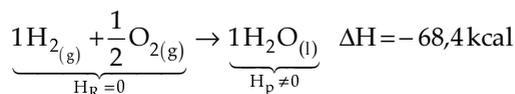
$\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow$  é padrão e substância simples, logo  $H = 0$ .

$\text{O}_2(\text{l}) \rightarrow$  é substância simples, mas não é padrão, logo  $H \neq 0$ .

$\text{C}(\text{s,gr}) \rightarrow$  é substância simples e está no estado alotrópico mais estável, logo  $H = 0$ .

Como determinar, então, uma entalpia relativa?

Veja a seguinte reação a 25 °C e 1 atm:

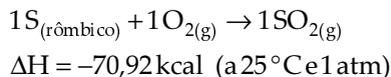


$$\begin{array}{c} \Delta H = H_P - H_R \\ \downarrow \quad \swarrow \quad \searrow \\ -68,4 \text{ kcal} = H_{\text{H}_2\text{O}(\text{l})} - 0 \end{array}$$

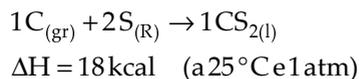
Assim, a entalpia da água líquida (fórmula) é igual a  $-68,4 \text{ kcal/mol}$ .

## 6. Equação Termoquímica

A equação química é a representação da reação química. Equações que trazem, além dos reagentes e produtos, o estado físico (ou alotrópico) desses reagentes e produtos, a temperatura, a pressão do processo e a variação da entalpia envolvida na reação são chamadas **equações termoquímicas**:



**Leitura:** quando 1 mol de enxofre rômboico reage com 1 mol de oxigênio gasoso, liberam 70,92 kcal para formar 1 mol de dióxido de enxofre gasoso.

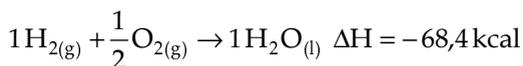
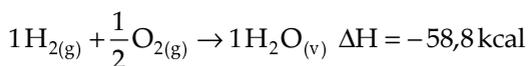




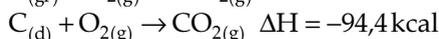
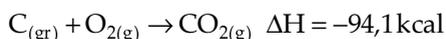
**Leitura:** quando 1 mol de carbono grafite reage com 2 mols de enxofre rômico, ocorre absorção de 18 kcal para formar 1 mol de dissulfeto de carbono líquido.

### Observação

Quando na equação não aparecer indicação da temperatura e pressão, significa que o processo ocorreu a 25 °C e 1 atm (condições ambientes).



(a mudança do estado físico acarreta uma mudança no valor do  $\Delta H$ )



(a mudança do estado alotrópico acarreta uma mudança no valor do  $\Delta H$ )

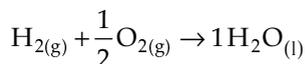
## 7. Calor de Reação

A variação de entalpia que ocorre numa reação é chamada de calor de reação ou entalpia de reação e é medida a 25 °C e 1 atm. Esse calor de reação recebe, conforme a reação, as seguintes denominações: calor de formação, calor de combustão, calor de neutralização etc.

### 7.1. Calor de Formação

É a quantidade de calor liberada ou absorvida durante a formação de 1 mol de um composto, a partir de substâncias simples, no estado padrão.

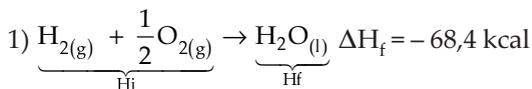
Por exemplo: a 25 °C e 1 atm, temos:



$\Delta H = -68,4$  kcal / mol, o que significa que, para formar um mol de água líquida, a partir de substâncias simples,  $\text{H}_{2(\text{g})}$  e  $\text{O}_{2(\text{g})}$  no estado padrão (25 °C, e 1 atm, estado físico e alotrópico mais estável) há a liberação de 68,4 kcal.

Os valores das entalpias de formação são muito importantes, pois representam a própria entalpia de 1 mol da substância que está sendo formada, já que, nas reações de formação,  $H_i$  é sempre zero.

### Exemplos

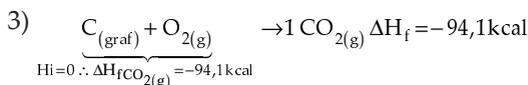
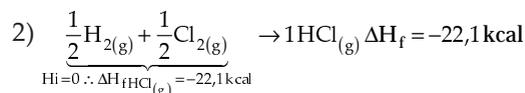


Como as entalpias do  $\text{H}_{2(\text{g})}$  e  $\text{O}_{2(\text{g})}$  são iguais a zero (estado padrão), a entalpia inicial, ( $H_i$ ), também é zero, portanto:

$$\Delta H_f = H_f - H_i \rightarrow \Delta H_f = H_f - 0 \quad \therefore$$

$$\Delta H_f = H_f, \text{ logo } \Delta H_{f \text{ H}_2\text{O}_{(\text{l})}} = -68,4 \text{ kcal}$$

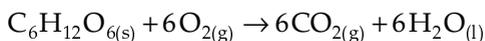
$\Delta H_{f \text{ H}_2\text{O}_{(\text{l})}} = -68,4$  kcal, significa que 1 mol de água líquida possui a entalpia igual a  $-68,4$  kcal.



### 7.2. Calor de Combustão

É a variação de entalpia ( $\Delta H$ ) na combustão de 1 mol de uma substância a 25 °C e 1 atm.

#### Por exemplo



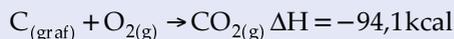
$$\Delta H_c = -673 \text{ kcal/mol}$$

logo a combustão de 1 mol de glicose libera 673 kcal.

O  $\Delta H$  nesse caso é sempre negativo, pois as combustões são sempre exotérmicas.

### Observação

Em reações como:



é indiferente chamarmos o  $\Delta H$  de calor de formação do  $\text{CO}_2$  ou calor de combustão do carbono grafite.

### 7.3. Energia de Ligação

Para rompermos uma ligação entre 2 átomos, devemos fornecer energia. Assim o processo é sempre endotérmico e o  $\Delta H$  é sempre positivo. Quanto mais estável é a ligação, maior é a quantidade de energia absorvida para rompê-la.

Chamamos calor de ligação ou energia de ligação à quantidade de calor absorvida para rompermos um mol de ligações, considerando reagentes e produtos no estado gasoso, a  $25^\circ\text{C}$  e 1 atm.

Exemplo	Energia de Ligação
$\text{Cl}_{2(g)} \rightarrow 2\text{Cl}_{(g)}$	$\Delta H = +58\text{kcal}$
$\text{N}_{2(g)} \rightarrow 2\text{N}_{(g)}$	$\Delta H = +226\text{Kcal}$
$\text{HCl}_{(g)} \rightarrow \text{H}_{(g)} + \text{Cl}_{(g)}$	$\Delta H = +103\text{kcal}$

Com uma tabela de energia de ligação podemos calcular a energia total necessária para romper as ligações de 1 mol de moléculas, ou ainda, o que é mais importante, o  $\Delta H$  das reações.

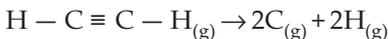
#### Exemplo

Conhecendo-se as seguintes energias de ligação;

$$\text{C} - \text{H} \dots + 98,8 \text{ kcal/mol}$$

$$\text{C} \equiv \text{C} \dots + 200,6 \text{ kcal/mol}$$

podemos calcular a energia total necessária para “quebrar” as ligações de 1 mol de moléculas de acetileno ( $\text{C}_2\text{H}_2$ ).



$$\text{Quebramos} \begin{cases} 2 \text{ ligações } \text{C} - \text{H} \rightarrow 2 \cdot 98,8 = +197,6 \text{ kcal} \\ 1 \text{ ligação } \text{C} \equiv \text{C} \rightarrow 1 \cdot 200,6 = +200,6 \text{ kcal} \end{cases}$$

$$\Delta H = + 197,6 + 200,6$$

$$\Delta H = + 398,2 \text{ kcal}$$

Porém, para calcularmos o  $\Delta H$  de uma reação, usando valores de energia de ligação, devemos observar que se para romper ligações há absorção de energia, para formar, há

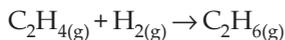
liberação de energia (processo exotérmico).



O  $\Delta H$  será o saldo energético entre o calor absorvido no rompimento das ligações entre os átomos dos reagentes e o calor liberado na formação das ligações entre os átomos dos produtos.

#### Exemplo

Calcular o  $\Delta H$  da reação:



conhecendo-se as seguintes energias de ligação, em kcal/mol.

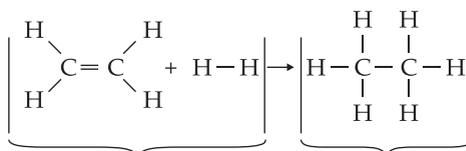
$$\text{C} = \text{C} \dots + 146,8$$

$$\text{C} - \text{H} \dots + 98,8$$

$$\text{C} - \text{C} \dots + 83,2$$

$$\text{H} - \text{H} \dots + 104,2$$

#### Resolução



Ligações entre átomos dos reagentes são rompidas: fenômeno endo com  $\Delta H+$

Ligações entre átomos dos produtos são formadas: fenômeno exo com  $\Delta H-$

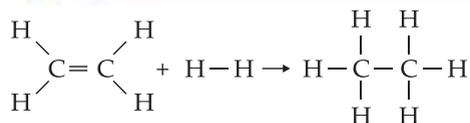
$$\text{Total de ligações quebradas: } 7 \begin{cases} 4 \cdot \text{C} - \text{H} \\ 1 \cdot \text{C} = \text{C} \\ 1 \cdot \text{H} - \text{H} \end{cases}$$

$$\text{Total de ligações formadas: } 7 \begin{cases} 6 \cdot \text{C} - \text{H} \\ 1 \cdot \text{C} - \text{C} \end{cases}$$

$$\Delta H = 4 \cdot 98,8 + 1 \cdot 146,8 + 1 \cdot 104,2 + 6 \cdot (-98,8) + 1 \cdot (-83,2)$$

$$\Delta H = - 29,8 \text{ kcal}$$

Porém, observando cuidadosamente a reação, podemos perceber que apenas houve o rompimento de uma ligação  $\text{C} = \text{C}$  (+ 146,8) e uma  $\text{H} - \text{H}$  (+ 104,2) enquanto formou-se uma ligação  $\text{C} - \text{C}$  (- 83,2) e duas  $\text{C} - \text{H}$  ( $2 \cdot (-98,8)$ ):



Somando-se os valores, obtemos o  $\Delta H$ :

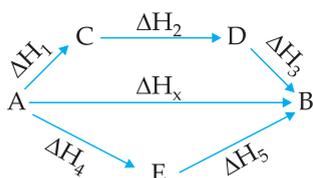
$$\Delta H = +146,8 + 104,2 - 83,2 - 197,6$$

$$\Delta H = -29,8 \text{ kcal}$$

## 8. Lei de Hess

Por volta de 1840, Germain Herman Hess, trabalhando na determinação de certos calores de reação, cuja medida experimental era muito difícil, constatou que: "A variação de entalpia ( $\Delta H$ ) de uma reação química depende apenas dos estados final e inicial, não importando o caminho da reação". Esta importante lei experimental foi chamada de lei dos estados final ou inicial, lei de adição de calores ou, simplesmente, Lei de Hess.

Seja uma reação genérica  $A \rightarrow B$  da qual se quer determinar o  $\Delta H$ . Esta reação pode ser realizada por diversos caminhos, onde, para cada um deles, os estados inicial e final são os mesmos.



Para que A se transforme em B temos 3 caminhos:



sendo que:

$$\Delta H_x = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3$$

ou

$$\Delta H_x = \Delta H_4 + \Delta H_5$$

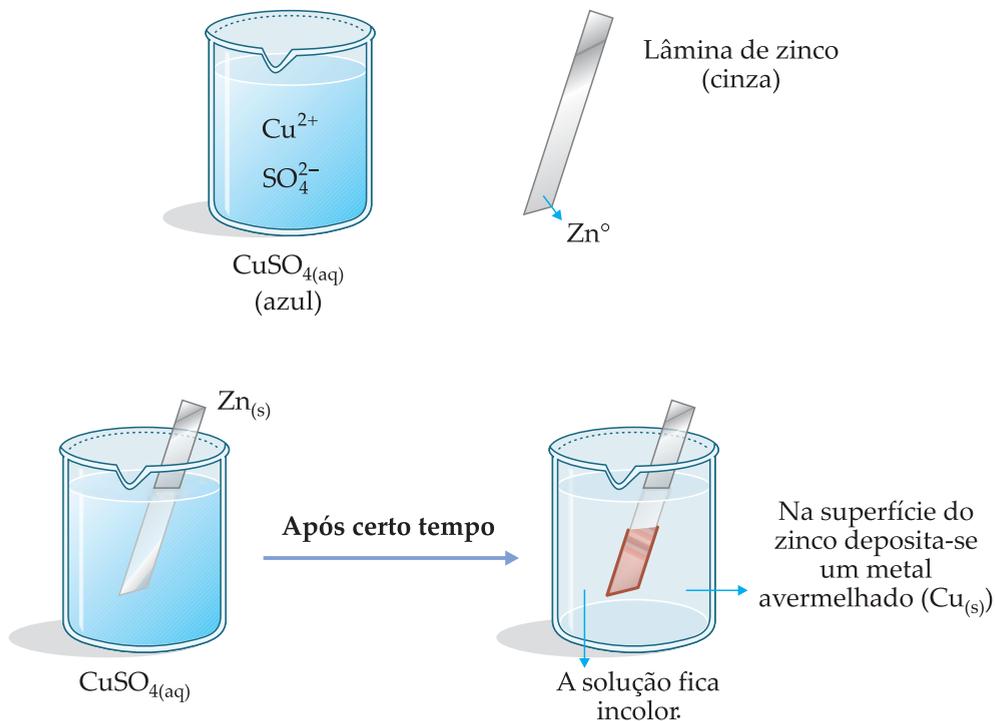
Portanto, não importa o número de etapas que o processo apresenta, o  $\Delta H$  da reação total será a soma dos  $\Delta H$  das diversas etapas, e em consequência a equação termoquímica pode ser tratada como uma equação matemática. Logo, quando usamos a Lei de Hess no cálculo do  $\Delta H$  de uma reação, devemos arrumar as equações fornecidas de modo que a soma delas seja a equação cujo  $\Delta H$  estamos procurando. Para isso, usamos os seguintes procedimentos:

- Somando várias equações, somamos também os respectivos  $\Delta H$ .
- Invertendo a equação, invertemos também o sinal do  $\Delta H$ .
- Multiplicando uma equação por um número qualquer (diferente de zero), multiplicamos também o  $\Delta H$ , pelo mesmo número.

## Capítulo 03. Oxirredução

### 1. Introdução

A experiência descrita a seguir mostra o que ocorre quando uma lâmina de zinco é mergulhada em uma solução de sulfato de cobre ( $\text{CuSO}_4$ ).

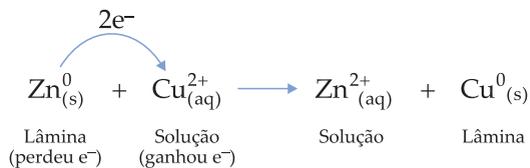


#### Explicação

Os íons  $\text{Cu}_{(\text{aq})}^{2+}$  da solução migram até a barra de zinco ( $\text{Zn}_{(\text{s})}$ ) e retiram (ganham) elétrons do metal. Assim, formam-se átomos neutros de cobre ( $\text{Cu}_{(\text{s})}^0$ ) que se depositam na lâmina, justificando assim o aparecimento da cor vermelha na superfície do zinco.

Os átomos de zinco ( $\text{Zn}^0$ ), ao perderem seus elétrons, vão para a solução na forma  $\text{Zn}_{(\text{aq})}^{2+}$ .

Observa-se, assim, que ocorreu uma reação de transferência de elétrons entre os íons  $\text{Cu}_{(\text{aq})}^{2+}$  e os átomos de zinco. Assim, podemos escrever a seguinte equação:



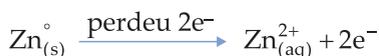


## 2. Definições

### 2.1. Oxidação

É a perda de elétrons por uma espécie química.

#### Exemplo



↓  
( Sofre  
oxidação. )

### 2.2. Redução

É o ganho de elétrons por uma espécie química.

#### Exemplo



↓  
( Sofre  
redução. )

**Observação** – Oxidação ou redução nunca ocorrem isoladamente. São fenômenos simultâneos, ou seja, sempre que uma espécie ganha  $e^{-}$ , é porque uma outra espécie perdeu os  $e^{-}$ .

O total de  $e^{-}$  ganhos é sempre igual ao total de  $e^{-}$  perdidos.

## 3. Número de Oxidação (Nox)

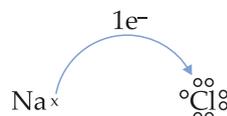
Nox é o número que designa a carga real (ligação iônica) ou carga aparente (ligação covalente) de um átomo ou de uma espécie química.

### 3.1. Nox em Compostos Iônicos

É o número que designa a carga real da espécie química.

#### Exemplos

- Considere o composto formado entre sódio (IA) e cloro (VIIA).



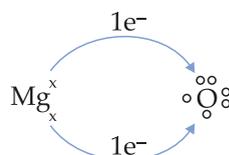
$\text{Na}^{\circ}$  doa  $1e^{-}$  e transforma-se em  $\text{Na}^{+} \Rightarrow$

$$\Rightarrow \text{Nox} = +1$$

$\text{Cl}^{\circ}$  recebe  $1e^{-}$  e transforma-se em  $\text{Cl}^{-} \Rightarrow$

$$\Rightarrow \text{Nox} = -1$$

- Considere o composto formado entre magnésio (IIA) e oxigênio (VIA).



$\text{Mg}^{\circ}$  doa  $2e^{-}$  e transforma-se em  $\text{Mg}^{2+} \Rightarrow$

$$\Rightarrow \text{Nox} = +2$$

O recebe  $2e^{-}$  e transforma-se em  $\text{O}^{2-} \Rightarrow$

$$\Rightarrow \text{Nox} = -2$$

### 3.2. Nox em Compostos Covalentes

É o número que designa a carga aparente (parcial) do átomo na molécula.

**Nox negativo** é atribuído ao elemento mais eletronegativo (o que atrai com maior intensidade os  $e^{-}$  na ligação covalente).

**Nox positivo** é atribuído ao elemento menos eletronegativo (o que deixa os elétrons serem atraídos na ligação covalente).

#### Exemplos

- Fluoreto de Hidrogênio (HF)  
Eletronegatividade:  $F > H$



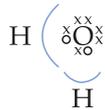
O F atraiu  $1e^-$  do H  $\Rightarrow$   $\boxed{\text{Nox} = -1}$

O H deixou o F atrair  $1e^-$   $\Rightarrow$   $\boxed{\text{Nox} = +1}$

Carga aparente

- Água ( $\text{H}_2\text{O}$ )

Eletronegatividade:  $\text{O} > \text{H}$



O oxigênio atraiu  $2e^-$ , sendo 1 de cada hidrogênio.

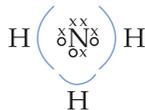
$\Rightarrow \boxed{\text{Nox} = -2}$

Cada H deixou o oxigênio atrair  $1e^-$

$\Rightarrow \boxed{\text{Nox} = +1}$

- Amônia ( $\text{NH}_3$ )

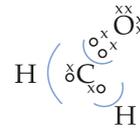
Eletronegatividade:  $\text{N} > \text{H}$



O nitrogênio atraiu  $3e^-$ , sendo 1 de cada hidrogênio  $\Rightarrow \boxed{\text{Nox} = -3}$

Cada H deixou o N atrair  $1e^-$   $\Rightarrow \boxed{\text{Nox} = +1}$

- Metanal ( $\text{H}_2\text{CO}$ ).  
Eletronegatividade:  
 $\text{O} > \text{C} > \text{H}$



O oxigênio atraiu  $2e^-$  do C  $\Rightarrow \boxed{\text{Nox} = -2}$

Cada H deixou o C atrair  $1e^-$   $\Rightarrow \boxed{\text{Nox} = +1}$

O C atrai  $2e^-$ , sendo 1 de cada Hidrogênio }  
O C deixou o oxigênio atrair  $2e^-$  }

Atrai  $2e^- = -2$

Deixa atrair  $2e^- = +2$

↓  
 $\boxed{\text{Nox} = \text{zero}}$

- Gás hidrogênio ( $\text{H}_2$ )  
Eletronegatividade:  $\text{H} = \text{H}$



O par eletrônico não é atraído por nenhum dos átomos, já que possuem a mesma eletronegatividade  $\Rightarrow \boxed{\text{Nox} = \text{zero}}$



### 3.3. Regras Práticas para Determinação do Nox

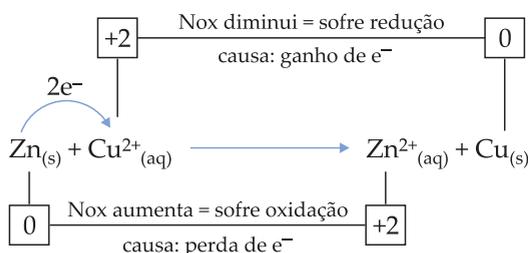
Espécie química	Situação	Nox	Exemplos
Substâncias simples	Qualquer caso	Zero	$H_2, O_2, N_2, F_2, Cl_2, Br_2, I_2, P_4, S_8, Cu, Al, Au$ etc.
Íon	Qualquer caso	A carga do íon	$Na^+ \Rightarrow Nox = +1; Al^{3+} \Rightarrow Nox = +3; F^- \Rightarrow Nox = -1$ $Ca^{2+} \Rightarrow Nox = +2; S^{2-} \Rightarrow Nox = -2; N^{3-} \Rightarrow Nox = -3$
Metais alcalinos e Ag	Em todos os compostos	+1	$NaCl, KOH, LiNO_3, Ag_2SO_4, NaBr$ $\boxed{+1} \quad \boxed{+1} \quad \boxed{+1} \quad \boxed{+1} \quad \boxed{+1}$
Metais alcalino-terrosos e zinco	Em todos os compostos	+2	$CaCl_2, MgO, BaSO_4, ZnCl_2, ZnSO_4$ $\boxed{+2} \quad \boxed{+2} \quad \boxed{+2} \quad \boxed{+2} \quad \boxed{+2}$
Alumínio	Em todos os compostos	+3	$Al_2O_3, AlCl_3, Al(OH)_3$ $\boxed{+3} \quad \boxed{+3} \quad \boxed{+3}$
Flúor	Em todos os compostos	-1	$HF, CF_4, NF_3, OF_2$ $\boxed{-1} \quad \boxed{-1} \quad \boxed{-1} \quad \boxed{-1}$
Hidrogênio	Ligado a ametais	+1	$HCl, H_2S, CH_4, NH_3, H_2SO_4, H_2CO$ $\boxed{+1} \quad \boxed{+1} \quad \boxed{+1} \quad \boxed{+1} \quad \boxed{+1} \quad \boxed{+1}$
	Ligado a IA e IIA	-1	$NaH, LiH, CaH_2, BaH_2$ $\boxed{-1} \quad \boxed{-1} \quad \boxed{-1} \quad \boxed{-1}$
Oxigênio	Na maioria de seus compostos	-2	$H_2O, H_2SO_4, CaCO_3, SO_2, NO, CO_2$ $\boxed{-2} \quad \boxed{-2} \quad \boxed{-2} \quad \boxed{-2} \quad \boxed{-2} \quad \boxed{-2}$
	Peróxidos	-1	$H_2O_2, Na_2O_2, CaO_2, MgO_2$ $\boxed{-1} \quad \boxed{-1} \quad \boxed{-1} \quad \boxed{-1}$
	Superóxidos	-1/2	$K_2O_4, Na_2O_4$ $\boxed{-1/2} \quad \boxed{-1/2}$
	Com flúor	+2	$OF_2$ $\boxed{+2}$
Um composto	Qualquer	A soma algébrica dos Nox de todos os elementos participantes de um composto é igual a zero.	
Um íon	Qualquer	A soma algébrica dos Nox de todos os elementos de um íon é igual à carga do íon.	

## 4. Oxirredução e Nox

**Oxidação:** aumento algébrico do Nox (perda de  $e^-$ )

**Redução:** diminuição algébrica do Nox (ganho de  $e^-$ )

### Exemplo



### Interpretação

O  $\text{Zn}_{(s)}$  sofreu oxidação pois teve o seu Nox aumentado pelo fato de perder  $e^-$ .

O  $\text{Cu}^{2+}_{(aq)}$  sofreu redução, pois teve o seu Nox diminuído pelo fato de ganhar  $e^-$ .

## 5. Agentes Oxidante e Redutor

### 5.1. Oxidante

É a espécie reagente que contém o elemento que sofre redução.

**Explicação:** para que o elemento sofra redução, é necessário causar a oxidação de um outro elemento, daí o nome oxidante.

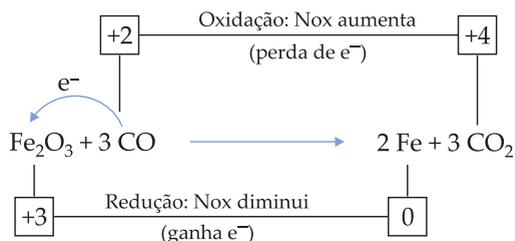
### 5.2. Redutor

É a espécie reagente que contém o elemento que sofre oxidação.

**Explicação:** para que o elemento sofra oxidação, é necessário causar a redução de um outro elemento, daí o nome redutor.

### Exemplo

Seja a reação de produção do ferro na siderurgia, a partir da hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) e monóxido de carbono (CO)



$\text{Fe}^{3+} \rightarrow$  sofreu redução, logo,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  é o agente oxidante (oxidante).

$\text{C}^{2+} \rightarrow$  sofreu oxidação, logo, CO é o agente redutor (redutor).

## 6. Balanceamento por oxirredução

Balancar uma reação de oxirredução é fazer com que o número total de  $e^-$  cedidos pelo redutor seja igual ao número total de  $e^-$  recebidos pelo oxidante.

### Procedimento

- Determinar o Nox de todos os elementos participantes, antes e depois da reação (reagentes e produtos). Assim é possível identificar o elemento que sofre oxidação e o elemento que sofre redução.
- Calcular a variação total do Nox ( $\Delta$ ) do elemento que sofre oxidação e do que sofre redução. Para tal, multiplica-se a variação do Nox de cada elemento pela maior atomicidade com que o elemento aparece na equação. Assim saberemos o total de  $e^-$  perdidos pelo redutor e o total de  $e^-$  recebidos pelo oxidante (representado pelo  $\Delta$ ).
- Tomar o  $\Delta$  do oxidante como coeficiente do redutor e vice-versa. Isto é feito para que o total de  $e^-$  perdidos seja igual ao total de  $e^-$  recebidos.
- Escolha o membro da equação em que os coeficientes ( $\Delta$ ) serão colocados.
- Ao inverter os coeficientes para colocá-los na equação, estes deverão estar situados ao lado do elemento cujo Nox **não** se repete na equação. Não importa o membro em que tal elemento se encontre.
- Terminar o balanceamento pelo método das tentativas.



## Capítulo 04. Eletroquímica

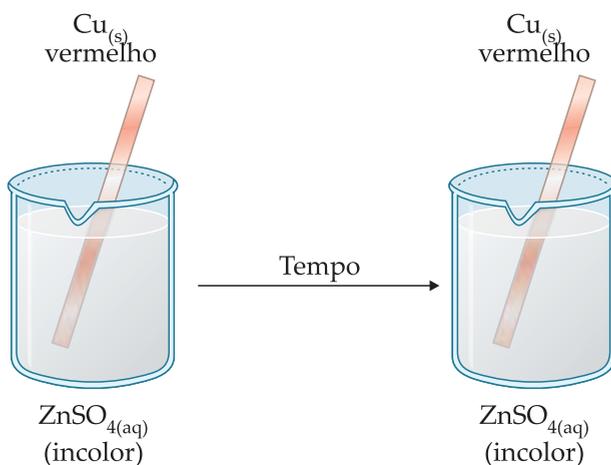
### 1. Pilhas

A eletroquímica estuda as soluções eletrolíticas e os fenômenos que ocorrem quando são colocados eletrodos nestas soluções. Basicamente, a eletroquímica engloba o estudo das pilhas e da eletrólise.

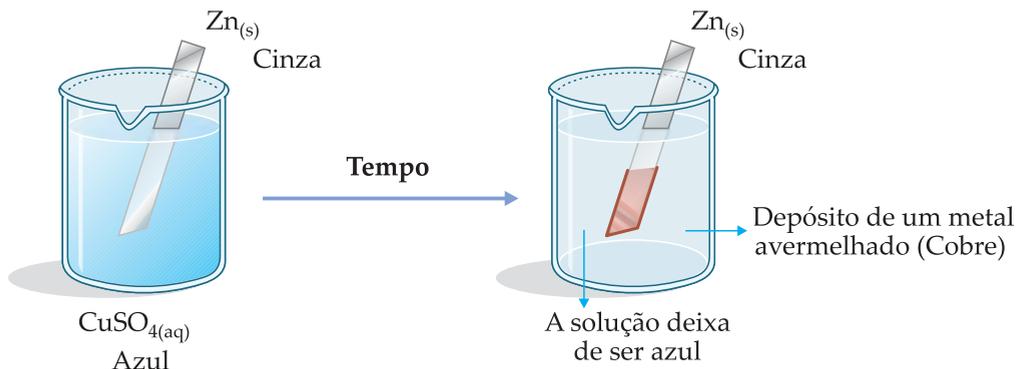
Utilizando os sistemas abaixo, faremos algumas experiências.



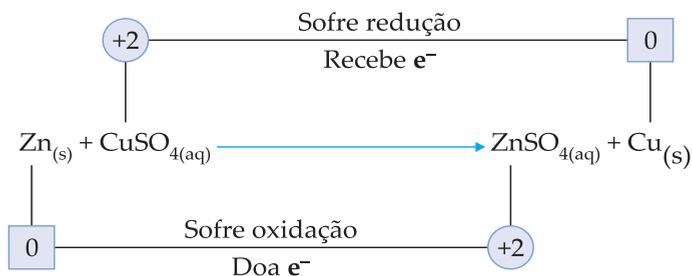
**1ª experiência:** Uma lâmina de  $\text{Cu}_{(s)}$  é mergulhada numa solução de  $\text{ZnSO}_{4(aq)}$ .



**2ª experiência:** Uma lâmina de  $Zn_{(s)}$  é mergulhada numa solução de  $CuSO_{4(aq)}$ .



Explicação:



- O íon  $Cu_{(aq)}^{2+}$  “arranca”  $e^-$  do  $Zn_{(s)}$ , causando sua oxidação.
- O íon  $Cu_{(aq)}^{2+}$  apresenta capacidade de arrancar  $e^-$  do  $Zn_{(s)}$  (é uma observação experimental).

Analisando as duas experiências, concluímos que o íon  $Cu_{(aq)}^{2+}$  consegue arrancar  $e^-$  do  $Zn_{(s)}$ , já o íon  $Zn_{(aq)}^{2+}$  não consegue arrancar  $e^-$  do  $Cu_{(s)}$ .

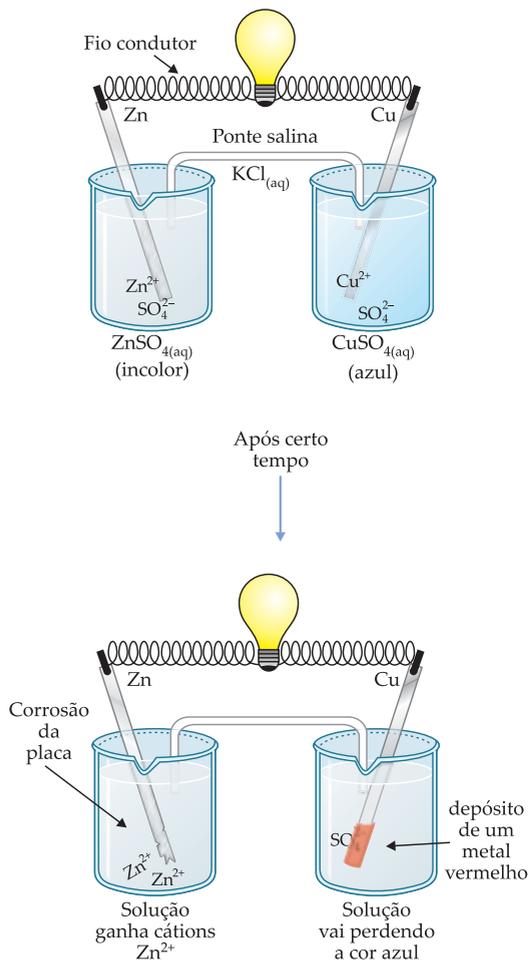
### Conclusões

- O íon  $Cu_{(aq)}^{2+}$  possui maior capacidade de atrair (arrancar)  $e^-$  do que o íon  $Zn_{(aq)}^{2+}$
- O  $Zn_{(s)}$  possui maior capacidade de doar  $e^-$  do que o  $Cu_{(s)}$ .



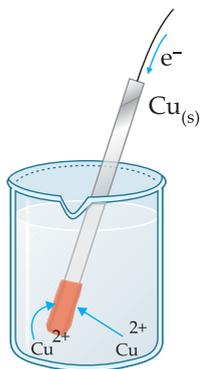
### 1.3. Pilha de Daniell

#### Experiência

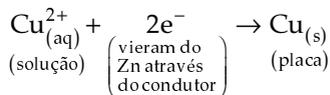


#### Explicação

No eletrodo de cobre:

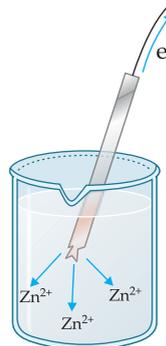


Íons  $\text{Cu}_{(\text{aq})}^{2+}$  da solução migram até a placa de cobre e recebem os elétrons cedidos pelo  $\text{Zn}_{(\text{s})}$ . Ao receberem os elétrons, se transformam em  $\text{Cu}_{(\text{s})}$  de acordo com a equação:

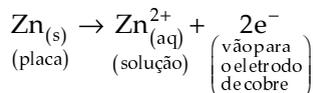


**Observação:** Como a concentração de  $\text{Cu}_{(\text{aq})}^{2+}$  da solução diminui, a solução vai perdendo a coloração azul

No eletrodo de zinco:



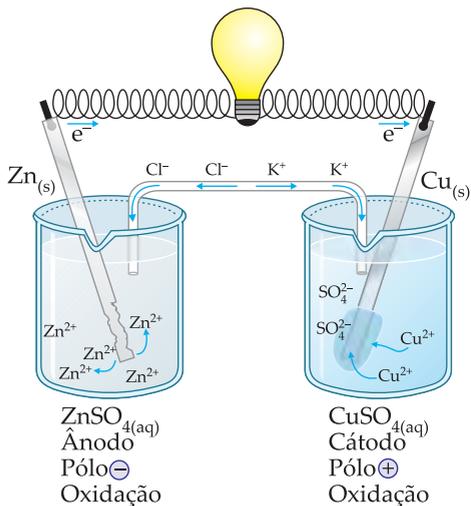
Ao ceder elétrons através do condutor metálico para o íon  $\text{Cu}_{(\text{aq})}^{2+}$ , devido à ddp entre os dois eletrodos,  $\text{Zn}_{(\text{s})}$  da placa vai para a solução na forma de  $\text{Zn}_{(\text{aq})}^{2+}$ , causando assim a corrosão da placa e conseqüente aumento da concentração de  $\text{Zn}_{(\text{aq})}^{2+}$  na solução, de acordo com a equação:



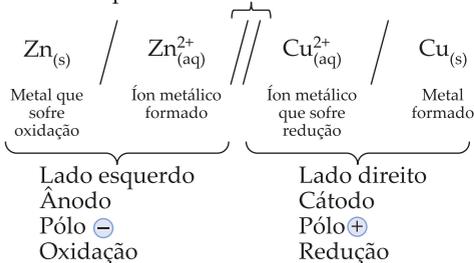
Assim, devido à ddp criada entre os dois eletrodos, observamos que existe um movimento ordenado de cargas no fio condutor, ou seja, uma corrente elétrica. Tal fato fica evidenciado pela lâmpada que acende quando a pilha é acionada.



### 1.4. Esquema e Representação

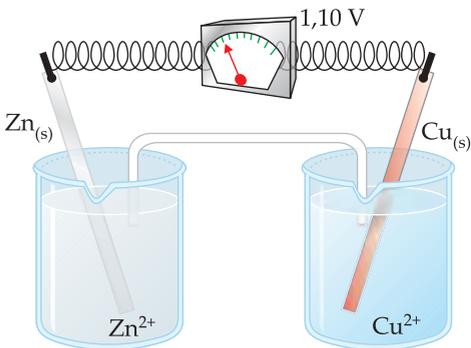


Representa a PONTE SALINA



### 1.5. Medindo a ddp de uma Pilha

Experiência: seja a pilha de Daniell, na qual intercalaremos no fio condutor um voltímetro (aparelho usado para medida da ddp).



A ddp registrada para a pilha zinco-cobre é igual a 1,10 V, ou seja, a ddp entre os eletrodos de zinco e cobre é igual a 1,10 V.

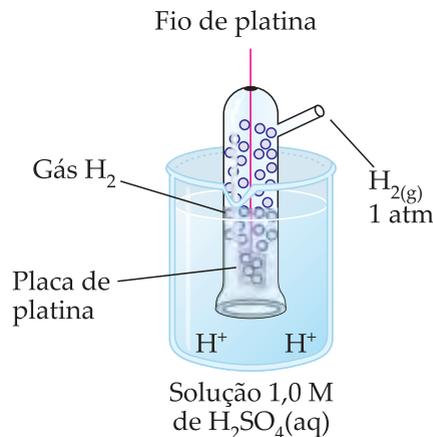
Teoricamente a ddp é calculada da seguinte forma:

$$ddp = E_{\text{red maior}}^0 - E_{\text{red menor}}^0 \text{ ou } ddp = E_{\text{oxi}}^0 + E_{\text{red}}^0$$

A medida do  $E_{\text{red}}$  absoluto de um eletrodo é impossível e, sendo assim, a equação acima possui duas incógnitas, já que o único valor obtido na prática é a ddp.

Não sendo possível medir o valor absoluto do  $E_{\text{red}}$  de um eletrodo, iremos trabalhar com potenciais relativos, e para tanto vamos escolher um eletrodo padrão. O escolhido foi o eletrodo de hidrogênio ao qual se atribui  $E_{\text{red}}^0 = \text{zero}$ .

### I. O Eletrodo de Hidrogênio (Padrão)



No interior de um tubo invertido é colocada uma lâmina de platina ligada a um fio também de platina. O sistema é mergulhado numa solução aquosa 1,0 M de  $H_2SO_4$ . Injeta-se na abertura lateral do tubo gás hidrogênio sob pressão de 1 atm, a 25 °C. Parte do gás hidrogênio adere à superfície da platina, fenômeno este chamado de **adsorção**.

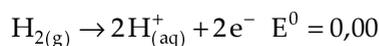


O gás adsorvido na placa forma uma película de  $H_2$  sobre a platina e o conjunto funciona como se fosse uma placa de hidrogênio, mergulhada numa solução contendo cátions  $H^+$  (eletrodo de hidrogênio).

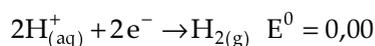
**Observação:** a platina, por ser um metal inerte, não reage com o  $H_2SO_{4(aq)}$ .

Reações no eletrodo de Hidrogênio:

– Perda de  $e^-$ :

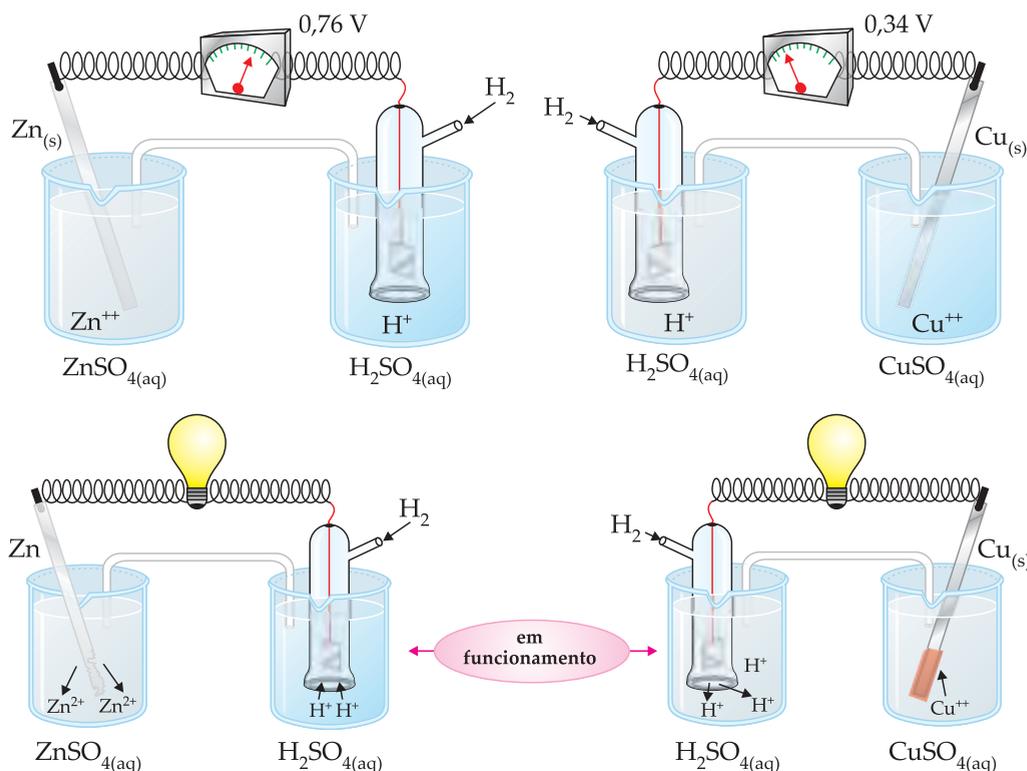


– Ganho de  $e^-$ :

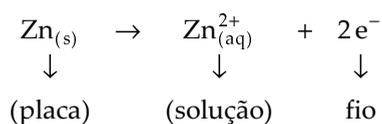


## II. Medida de Potencial de Redução de um Eletrodo (Relativo)

Observe a experiência abaixo:



- No caso da pilha formada pelos eletrodos de zinco e hidrogênio, a ddp registrada foi de 0,76 V. Com o funcionamento da pilha, percebemos que no eletrodo de zinco ocorre corrosão do  $Zn_{(s)}$ , donde concluímos que este sofre oxidação:



Assim, o  $E_{\text{red}}$  do eletrodo de hidrogênio ( $E_{\text{red}} = \text{zero}$ ) é **maior** que o do eletrodo de zinco.

Como:

$$\begin{aligned} \text{ddp} &= E_{\text{red maior}}^0 - E_{\text{red menor}}^0, \text{ temos:} \\ \downarrow & \quad \downarrow \quad \quad \downarrow \\ 0,76 \text{ V} &= \text{zero} - E_{\text{red}_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn(s)}}}^0 \end{aligned}$$

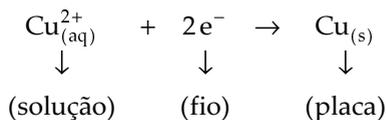
Assim:

$$E_{\text{red}_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}}^0 = -0,76 \text{ V}$$

O sinal negativo indica que o eletrodo de hidrogênio ao qual foi atribuído um  $E_{\text{red}} = \text{zero}$  possui capacidade de atrair  $e^-$  do eletrodo de zinco.

O íon  $\text{H}_{(\text{aq})}^+$  é capaz de oxidar o zinco metálico, provocando a sua corrosão, pelo fato de possuir um  $E_{\text{red}}$  maior que o  $E_{\text{red}}$  do eletrodo de zinco.

No caso da pilha formada pelos eletrodos de cobre e hidrogênio, a ddp registrada foi de 0,34 V. Com o funcionamento da pilha, percebemos que no eletrodo de cobre ocorreu deposição do metal na placa, donde concluímos que houve redução do íon  $\text{Cu}_{(\text{aq})}^{2+}$ , como mostra a equação:



Assim, o  $E_{\text{red}}$  do eletrodo de hidrogênio ( $E_{\text{red}} = \text{zero}$ ) é **menor** que o do eletrodo de cobre.

Como:

$$\begin{aligned} \text{ddp} &= E_{\text{red maior}}^0 - E_{\text{red menor}}^0, \text{ temos:} \\ \downarrow & \quad \quad \downarrow \\ 0,34 \text{ V} &= E_{\text{red}_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}}^0 - \text{zero} \end{aligned}$$

Assim:

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

O sinal positivo indica que o eletrodo de cobre possui um  $E_{\text{red}}$  maior que o do eletrodo de hidrogênio, ou seja, o íon  $\text{Cu}^{2+}$  é capaz de oxidar o  $\text{H}_2$ :  $\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2e^-$

Como percebemos nos exemplos descritos, o eletrodo de hidrogênio pode ser o cátodo ou o ânodo de uma pilha. Se combinarmos o eletrodo de hidrogênio com eletrodos dos mais variados metais, perceberemos que alguns se comportam como o eletrodo de cobre ( $E_{\text{red}}^0 > 0$ ), já outros como o eletrodo de zinco ( $E_{\text{red}}^0 < 0$ ).

Assim, experimentalmente, é possível construir uma tabela de  $E_{\text{red}}^0$ .



### III. Tabela dos $E_{red}$

Potenciais de Redução ( $E_{red}$ ) expressos em volts (Solução aquosa 1M a 25 °C e 1 atm)

Potencial de redução ( $E_{red}^0$ )	Estado reduzido	Estado oxidado	Potencial de oxidação ( $E_{oxid}^0$ )
-3,04	Li	$Li^+ + e^-$	+3,04
-2,92	K	$K^+ + e^-$	+2,92
-2,90	Ba	$Ba^{2+} + 2e^-$	+2,90
-2,89	Sr	$Sr^{2+} + 2e^-$	+2,89
-2,87	Ca	$Ca^{2+} + 2e^-$	+2,87
-2,71	Na	$Na^+ + e^-$	+2,71
-2,37	Mg	$Mg^{2+} + 2e^-$	+2,37
-1,66	Al	$Al^{3+} + 3e^-$	+1,66
-1,18	Mn	$Mn^{2+} + 2e^-$	+1,18
-0,83	$H_2 + 2(OH)^-$	$2 H_2O + 2e^-$	+0,83
-0,76	Zn	$Zn^{2+} + 2e^-$	+0,76
-0,74	Cr	$Cr^{3+} + 3e^-$	+0,74
-0,48	$S^{2-}$	$S + 2e^-$	+0,48
-0,44	Fe	$Fe^{2+} + 2e^-$	+0,44
-0,28	Co	$Co^{2+} + 2e^-$	+0,28
-0,23	Ni	$Ni^{2+} + 2e^-$	+0,23
-0,13	Pb	$Pb^{2+} + 2e^-$	+0,13
0,00	$H_2$	$2H^+ + 2e^-$	0,00
+0,15	$Cu^+$	$Cu^{2+} + e^-$	-0,15
+0,34	Cu	$Cu^{2+} + 2e^-$	-0,34
+0,40	$2(OH)^-$	$H_2O + 1/2 O_2 + 2e^-$	-0,40
+0,52	Cu	$Cu^+ + e^-$	-0,52
+0,54	$I_2$	$I_2 + 2e^-$	-0,54
+0,77	$Fe^{2+}$	$Fe^{3+} + e^-$	-0,77
+0,80	Ag	$Ag^+ + e^-$	-0,80
+0,85	Hg	$Hg^{2+} + 2e^-$	-0,85
+1,09	$2 Br^-$	$Br_2 + 2e^-$	-1,09
+1,23	$H_2O$	$2H^+ + 1/2 O_2 + 2e^-$	-1,23
+1,36	$2 Cl^-$	$Cl_2 + 2e^-$	-1,36
+2,87	$2 F^-$	$F_2 + 2e^-$	-2,87

ORDEM CRESCENTE DE AÇÃO OXIDANTE

ORDEM CRESCENTE DE AÇÃO REDUTORA

#### Observações

- Eletrodos com  $E_{red}^0 > 0$  têm capacidade de atrair  $e^-$  do eletrodo de hidrogênio. Tais eletrodos têm sua massa aumentada.
- Eletrodos com ( $E_{red}^0 < 0$ ) têm seus elétrons atraídos pelo eletrodo de hidrogênio. Tais eletrodos têm suas massas diminuídas, pois sofrem corrosão.
- O eletrodo de maior  $E_{red}^0$  é o que atrai  $e^-$ .
- Toda vez que um metal estiver em contato com uma solução na qual exista um íon cujo  $E_{red}^0$  é maior que o do metal, ocorre corrosão do metal.

#### IV. Cálculo da ddp de uma pilha

A ddp de uma pilha depende de dois fatores:

- da natureza da reação na pilha
- das concentrações das espécies que participam da reação.

Vamos trabalhar somente com a natureza da reação, onde a ddp pode ser calculada da seguinte forma:

$$ddp = E_{red, maior}^0 - E_{red, menor}^0$$

ou

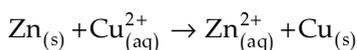
$$ddp = E_{oxi}^0 + E_{red}^0$$

Para uma pilha, a ddp é positiva, o que reflete a espontaneidade da reação.

## 2. Espontaneidade das Reações de Oxirredução

Quanto maior o potencial de redução de um elemento, maior a tendência em ganhar elétrons. Portanto, ele recebe elétrons de um outro elemento de menor potencial de redução. Para o potencial de oxidação, quanto maior o valor de  $E^0$ , maior a tendência em perder elétrons e, portanto, ceder elétrons para outro elemento de menor potencial de oxidação.

Por exemplo:

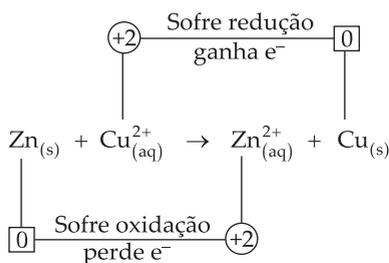


Dados:



Para sabermos se a reação é espontânea ou não, devemos adotar a seguinte conduta:

- verificar, no sentido indicado da reação, a espécie que sofre oxidação (perde  $e^-$ ) e a espécie que sofre redução (ganha  $e^-$ );
- se a espécie que sofre redução apresentar um  $E_{\text{red}}^0$  maior que o da espécie que sofre oxidação, a reação é espontânea; caso contrário, não.



O fato de o íon  $\text{Cu}^{2+}$  apresentar um  $E_{\text{red}}$  maior significa que ele possui capacidade de atrair  $e^-$  do  $\text{Zn}_{(s)}$ , e, sendo assim, a reação será espontânea.

**Observação** – Objetos metálicos podem ser protegidos da corrosão de vários modos diferentes:

- aplicação de uma camada de tinta na superfície metálica;

- cobrir a superfície metálica com outro metal (eletrolise);
- colocar o metal a ser protegido em contato com outro metal que apresente um potencial de oxidação maior. Neste caso, o metal de maior potencial de oxidação sofre corrosão (oxidação), protegendo o metal de menor potencial de oxidação. Por exemplo, Mg e Zn são utilizados para a proteção do Fe contra a ferrugem. Mg e Zn são denominados **metais de sacrifício**.

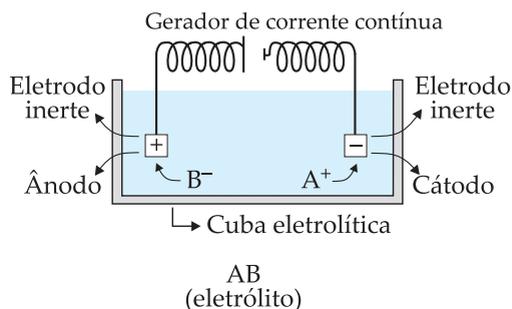
## 3. Eletrolise

Consiste em uma reação de oxirredução não espontânea. É o inverso de uma pilha. Na eletrolise há a necessidade de uma fonte externa de corrente elétrica (contínua) para que uma reação não espontânea ocorra.

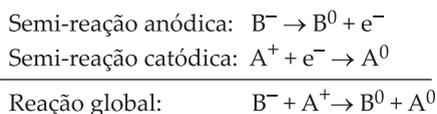
O recipiente em que se realiza a eletrolise recebe o nome de célula eletrolítica ou cuba eletrolítica.

O eletrólito, ou substância que conduz eletricidade, deve ser um composto iônico líquido (fundido), ou então em solução. Pode ser um composto molecular, desde que este se ionize quando em solução. Como exemplo temos os ácidos.

### 3.1. Como Funciona a Eletrolise



Os íons negativos são atraídos pelo pólo  $\oplus$  (ânodo), onde irão perder elétrons (oxidação). Os elétrons cedidos ao pólo  $\oplus$  migram através do circuito externo até o pólo  $\ominus$  (cátodo). Lá, estes serão “ganhos” pelos íons positivos (redução).



Para que ocorra a eletrólise, é necessária a presença de íons livres.

**Observação** – A reação que ocorre em uma eletrólise é o inverso da reação de uma pilha. Assim, para que ocorra uma eletrólise, é necessário que o gerador forneça uma ddp superior à reação da pilha (espontânea). Se isto não ocorrer, a eletrólise não se realiza.

### 3.2. Eletrólise Ígnea

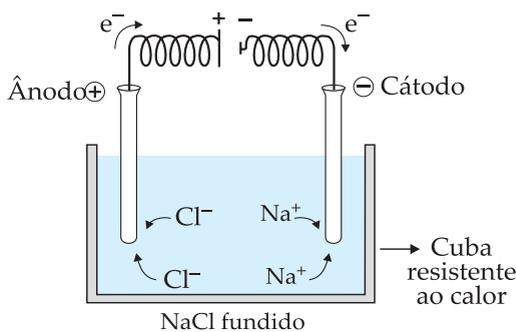
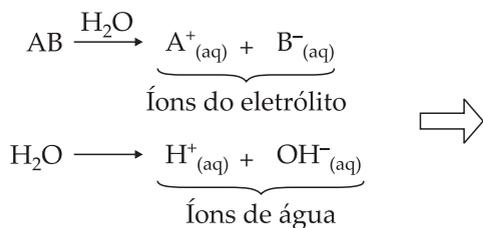
Como já vimos anteriormente, para que ocorra uma eletrólise é necessária a presença de íons livres. Um composto iônico, no estado sólido, não deve sofrer eletrólise, já que não possui íons livres. Uma forma de liberar os íons deste composto é aquecê-los até a fusão (fundir). A eletrólise que ocorre, nessas condições, é chamada eletrólise ígnea (do latim *igneus* = inflamado, ardente)

#### Exemplo

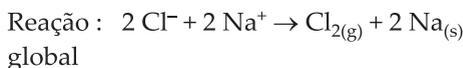
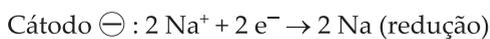
Eletrólise ígnea do NaCl

### 3.3. Eletrólise em Solução Aquosa

Quando um eletrólito é dissolvido em água (havendo ionização ou dissociação do mesmo), além dos seus íons, devemos considerar a ionização da própria água:

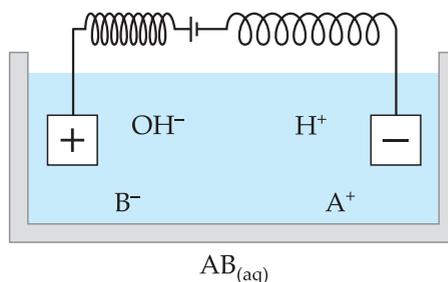


Semi-reações da eletrólise ígnea do NaCl:



**Observação** – Normalmente os eletrodos utilizados são de grafite.

O número de elétrons libertados no ânodo é sempre igual ao número de elétrons absorvidos no cátodo, em qualquer instante da eletrólise.



**Observação**– Embora a ionização da água ocorra em pequena escala (1 molécula se ioniza em cada 555 milhões de moléculas), seus íons devem ser considerados.

Experimentalmente, observa-se que, na eletrólise aquosa, apenas um tipo de cátion é atraído por vez no cátodo, e, enquanto ele estiver presente na solução, nenhuma outra espécie será atraída. O mesmo ocorre em relação aos ânions no ânodo.

**Exemplo**

Suponhamos uma solução aquosa de AB. Os íons presentes na solução serão:

$A^+_{(aq)}$  e  $B^-_{(aq)}$  provenientes do eletrólito AB.

$H^+_{(aq)}$  e  $OH^-_{(aq)}$  provenientes da água.

Consultando a tabela de  $E^0_{red}$ , se verificarmos que o  $H^+_{(aq)}$  possui maior  $E^0_{red}$  que o  $A^+_{(aq)}$  (hipotético), o  $H^+_{(aq)}$  vai se reduzir mais facilmente. Assim, a reação que ocorre, neste caso, é a descarga do  $H^+_{(aq)}$  e não a do  $A^+_{(aq)}$ .

No caso dos ânions em solução, podemos dizer que, quanto maior a eletronegatividade do ânion, maior será sua tendência de atrair os elétrons e, portanto, mais difícil será doá-los. Suponha, no exemplo anterior, que  $B^-$  seja menos eletronegativo que  $OH^-$ . Logo,  $B^-$  perderá elétrons mais facilmente (descarrega primeiro).

A seguir, mostramos a **ordem crescente** de facilidade de descarga para cátions e ânions.

**Cátions:**  $IA^+$ ,  $IIA^{2+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $H^+$ , cátions restantes (atraídos pelo pólo -).

**Ânions:**  $F^-$ , ânions oxigenados,  $OH^-$   
 ( $SO^{2-}_4$ ,  $NO^-_3$ ,  $PO^{3-}_4$ ),  
 ânions orgânicos 'restantes' (atraídos pelo pólo +).

**3.4. Estequiometria da Eletrólise**

Cada elétron que atravessa o circuito transporta uma carga de  $1,6 \cdot 10^{-19}$  C. Se x elétrons atravessam o circuito, eles transportarão uma carga de  $x \cdot 1,6 \cdot 10^{-19}$  C. Assim, para um mol de elétrons, teremos:

$$1e \xrightarrow{\text{transporta}} 1,6 \cdot 10^{-19}C$$

$$6 \cdot 10^{23} e \xrightarrow{\text{transportam}} x$$

$$x \cong 96.500C$$

**Conclusão**

Quando 1 mol de elétrons atravessa um circuito, transporta a carga de 96.500 C.

Esta carga é denominada 1 Faraday.

$$96.500 C = 1 F$$

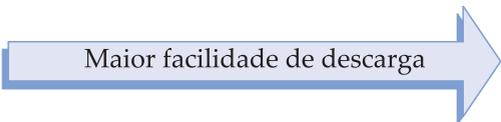
Assim,

$$6,0 \cdot 10^{23} e \xrightarrow[\text{a carga de}]{\text{transportam}} 96.500C = 1F$$

(1mol e)

A carga Q (coulombs) que atravessa o circuito pode ser calculada, multiplicando a corrente (ampères) pelo tempo (segundos).

$$Q_{(coulombs)} = i_{(ampères)} \cdot t_{(segundos)}$$



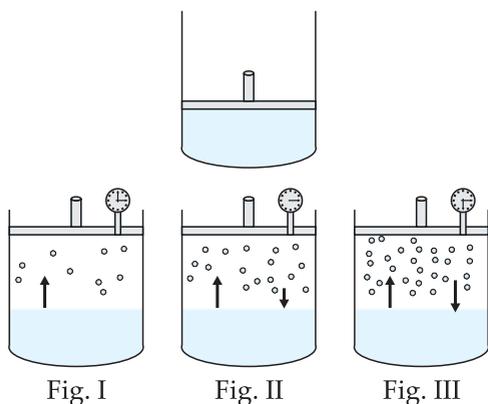


## Capítulo 05. Pressão Máxima de Vapor

### 1. Definição

Vamos imaginar um cilindro munido de um êmbolo totalmente apoiado em um líquido puro contido no seu interior.

Se elevarmos o êmbolo, criaremos um espaço vazio, e o líquido começará a vaporizar-se.



- I) Inicialmente temos evaporação, pois ainda não existem moléculas no estado de vapor.
- II) A velocidade de evaporação é maior que a velocidade de condensação.
- III) Após algum tempo, a velocidade de condensação iguala-se à velocidade de evaporação e o sistema atinge um equilíbrio dinâmico: a cada unidade de tempo, o número de moléculas que passam para o estado gasoso é igual ao nº de moléculas que retornam para a fase líquida.

Em resumo, no início, a velocidade com que o líquido passa a vapor é alta e a velocidade com que o vapor volta ao líquido é baixa. No decorrer do processo, a velocidade com que o líquido passa a vapor vai diminuindo, e aumenta a velocidade com que o vapor volta ao líquido. Quando temos a impressão de que o processo parou, o que ocorreu realmente foi um

equilíbrio, isto é, as duas velocidades se igualaram. Nesta situação, dizemos que foi atingida a pressão máxima de vapor do líquido.

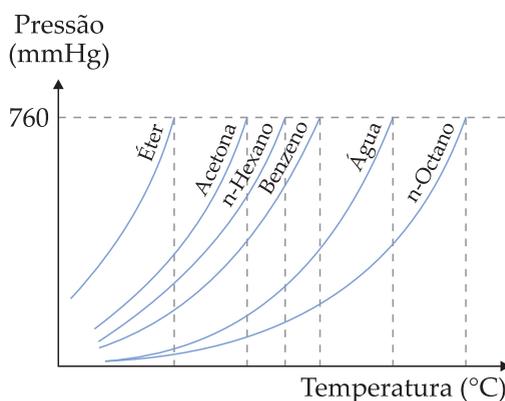
### 2. Fatores que influenciam

A pressão máxima de vapor depende de alguns fatores.

#### 2.1. Natureza do Líquido

Líquidos mais voláteis como éter, acetona etc. evaporam-se mais intensamente, o que acarreta uma pressão de vapor maior.

O gráfico abaixo mostra a variação da pressão de vapor de alguns líquidos em função da temperatura.

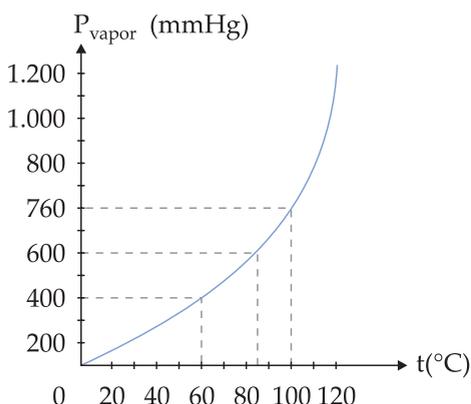


O gráfico mostra que quanto maior a pressão de vapor de um líquido, ou melhor, quanto mais volátil ele for, mais rapidamente entrará em ebulição.

#### 2.2. Temperatura

Aumentando a temperatura, qualquer líquido irá evaporar mais intensamente, acarretando maior pressão de vapor.

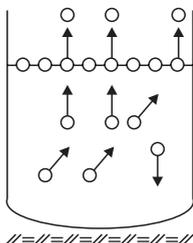
Observe a variação de pressão máxima de vapor da água em função da temperatura e o respectivo gráfico:



**Observação** – A passagem de uma substância da fase líquida para a fase gasosa pode ocorrer de duas formas:

### I. Evaporação

Consiste em uma vaporização relativamente lenta, em que as moléculas mais velozes vencem as forças de atração intermoleculares e passam para o estado gasoso.

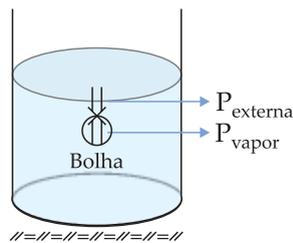


A evaporação depende da superfície de contato entre o líquido e fase gasosa: quanto maior for a superfície de contato, mais intensa será a evaporação.

### II. Ebulição

É uma vaporização turbulenta, na qual a passagem da fase líquida para a gasosa pode ocorrer em qualquer ponto da fase líquida, e não apenas na superfície. Esse tipo de vaporização apresenta como característica a formação de bolhas, isto é, porções de vapor cercadas por uma película de líquido.

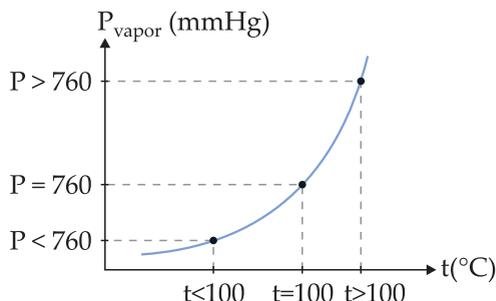
As bolhas só podem existir se a pressão de seu vapor for igual ou maior que a pressão externa – a pressão atmosférica mais a pressão da massa líquida, que comumente é desprezível.



Um líquido entra em ebulição quando a sua pressão de vapor se iguala à pressão atmosférica.

$$P_{\text{vapor}} = P_{\text{atm}}$$

**Exemplo** – O gráfico abaixo mostra a variação da pressão de vapor da água em função da temperatura.



Ao nível do mar, onde a pressão atmosférica é de 760 mmHg, a água ferve a 100 °C. Isto quer dizer que a 100 °C a pressão da água é igual a 760 mmHg. Observando-se o gráfico acima, verifica-se que a temperaturas diferentes o líquido também pode ferver, bastando, para isso, que se altere a pressão externa que atua sobre ele.

Assim, no alto de uma montanha, onde a pressão atmosférica é menor que 1 atm, a água ferve abaixo de 100 °C, enquanto em uma panela de pressão, onde a pressão é superior a 1 atm, a água ferve acima de 100 °C.

A temperatura na qual o líquido ferve, sob pressão de 1 atm, é chamada de temperatura de ebulição normal ou ponto de ebulição normal.

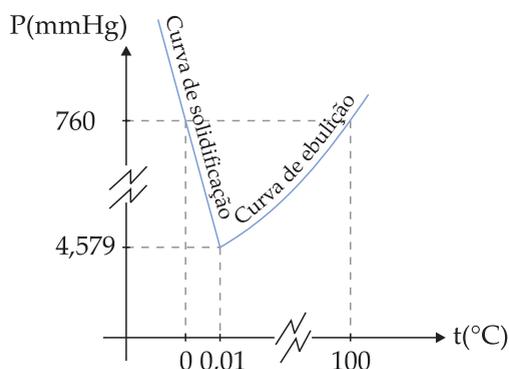
Desta forma, o ponto de ebulição normal da água é de 100 °C.

**Exemplo** – No pico Everest, a água ferve em torno de 70 °C; numa panela de pressão, ela ferve em torno de 110 °C.



### 3. Diagrama de Fases da Água

Se representarmos em um mesmo gráfico a variação da temperatura de ebulição e a variação de temperatura de solidificação da água em função de sua pressão de vapor, obteremos o seguinte:

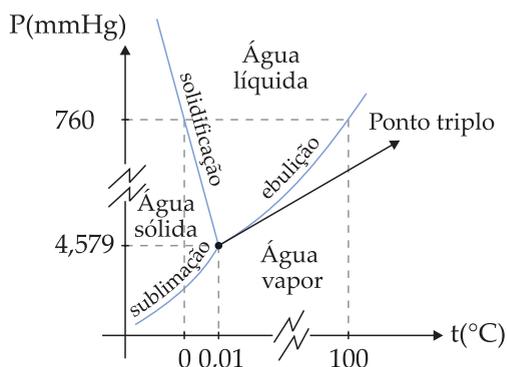


No ponto onde a pressão é igual a 4,579 mmHg, a temperatura é igual a 0,01 °C e a curva de ebulição coincide com a curva de solidificação da água. Isso significa que nessa pressão e temperatura temos o equilíbrio:



Esse ponto (4,579 X 0,01) é chamado de ponto triplo da água. Abaixo de 4,579 mmHg, a água passa diretamente da fase sólida à fase de vapor, ou seja, ocorre a sublimação.

Se acrescentarmos ao gráfico acima a variação da temperatura em pressão abaixo de 4,579 mmHg, obteremos a curva de sublimação.



O gráfico anterior é conhecido como diagrama de fase da água. Nele, observamos que:

- No ponto triplo coexistem as 3 fases de equilíbrio:  
 $\text{água sólida} \rightleftharpoons \text{água líquida} \rightleftharpoons \text{água vapor}$
- Na curva de sublimação coexistem as fases sólida e vapor:  
 $\text{água sólida} \rightleftharpoons \text{água vapor}$
- Na curva de solidificação coexistem as fases sólida e líquida:  
 $\text{água sólida} \rightleftharpoons \text{água líquida}$
- Na curva de ebulição coexistem as fases líquida e vapor:  
 $\text{água líquida} \rightleftharpoons \text{água vapor}$
- Em toda região à direita das curvas de ebulição e de sublimação existe somente a fase vapor d'água.
- Em toda região entre as curvas de solidificação e de ebulição existe somente a fase líquida da água.

## Capítulo 06. Propriedades Coligativas

A dissolução de um soluto não-volátil num solvente provoca:

- a diminuição da pressão de vapor do solvente.
- a elevação do ponto de ebulição do solvente.
- o abaixamento do ponto de congelação do solvente.

Esses efeitos, e mais a pressão osmótica, são chamados efeitos coligativos porque só dependem do número de partículas do soluto dissolvidas. Quanto maior for o número de partículas do soluto dissolvidas, maiores serão os efeitos coligativos.

Os efeitos coligativos serão estudados pelas propriedades coligativas (tonoscopia, ebulioscopia, crioscopia e osmoscopia).

### 1. Classificação de uma Solução quanto à Natureza do Soluto

- Uma **solução** é a mistura homogênea de um soluto em um solvente;
- em uma **solução molecular**, todas as partículas dissolvidas são moléculas; o soluto não sofre ionização. Exemplo: solução aquosa de açúcar comum, sacarose,  $C_{12}H_{22}O_{11}$ ;
- em uma **solução iônica**, há íons em solução; as partículas dissolvidas são íons provenientes da dissolução de um sólido iônico ou da ionização de uma substância molecular. Exemplos: solução aquosa de sal de cozinha (NaCl); solução aquosa de ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ).



A água e o açúcar formam uma solução molecular: não há íons em solução.

A água e o sal de cozinha formam uma solução iônica: há íons em solução.

Adicionando 1,0 mol de sacarose em um volume  $V$  de  $H_2O$

Temos

$6,02 \cdot 10^{23}$  moléculas do soluto sacarose

Portanto

Total de  $6,02 \cdot 10^{23}$  partículas de soluto

Adicionando 1,0 mol de sal de cozinha (NaCl) em um volume  $V$  de  $H_2O$  (supondo dissociação total do sal)

Temos

$6,02 \cdot 10^{23}$  cátions  $Na^+$   $6,02 \cdot 10^{23}$  ânions  $Cl^-$

Portanto

Total de  $12,04 \cdot 10^{23}$  partículas de soluto

Como as propriedades coligativas dependem apenas do número de partículas de soluto, e não de sua natureza, temos que, numa solução iônica, os efeitos coligativos são mais intensos que na solução molecular de mesma concentração.



## 2. Soluções Iônicas

São aquelas que possuem íons como partículas do soluto. Observe que uma solução iônica não tem necessariamente apenas íons dissolvidos. Uma solução iônica pode apresentar também moléculas dissolvidas.

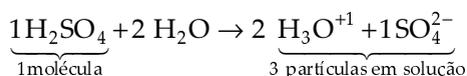
Sendo assim, o número de partículas de soluto existentes na solução vai depender:

- do número de íons presentes em cada fórmula do composto;
- do grau de dissociação ou ionização ( $\alpha$ ) desse composto a uma dada temperatura.

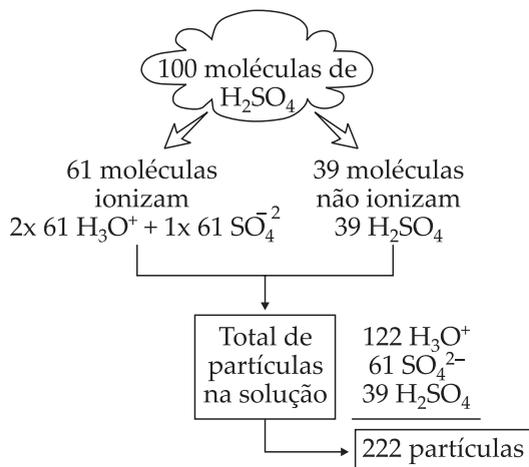
### Exemplo

Considere o ácido sulfúrico,  $H_2SO_{4(aq)}$ , com grau de ionização  $\alpha = 61\%$  ou  $0,61$  a  $18^\circ C$ .

A ionização de uma molécula de  $H_2SO_4$  é dada pela equação:



Se considerarmos 100 moléculas de  $H_2SO_4$ , nas condições descritas, temos:



Isto significa que cada 100 moléculas de  $H_2SO_4$  dissolvidas em água dão origem a 222 partículas em solução.

O cientista holandês Jakobus Henricus Van't Hoff, por volta de 1882, percebeu que o

número de partículas, em solução iônica, poderia ser calculado pelo produto do número de partículas dissolvidas por um certo fator  $i$  que, em sua homenagem, é conhecido como fator de correção de Van't Hoff.

$$N^\circ \text{ de partículas em solução} = n^\circ \text{ de partículas dissolvidas} \cdot i$$

Observe no nosso exemplo:

$$222 = 100 \cdot i \Rightarrow \text{onde: } i = 2,22$$

Van't Hoff demonstrou que o fator de correção ( $i$ ) podia ser calculado pela relação:

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

Onde:

$\alpha$  = grau de ionização ou dissociação do composto.

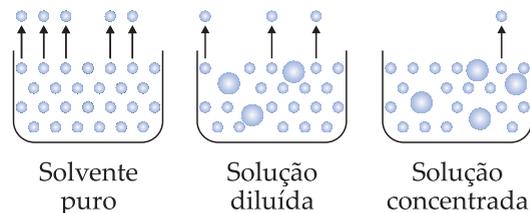
$q$  = nº total de íons liberados na ionização de 1 molécula ou na dissociação de 1 agregado iônico.

## 3. Tonoscopia

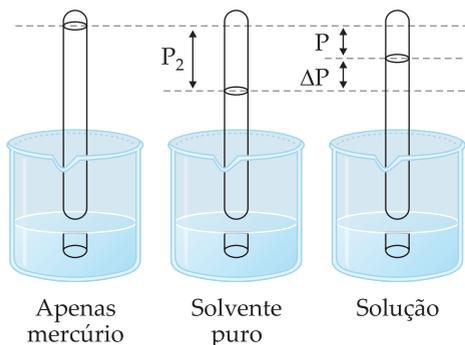
É o estudo do abaixamento da pressão máxima de vapor de um líquido, que é ocasionado pela dissolução de um soluto não-volátil.

A pressão de vapor da solução formada por um soluto (não-volátil) em solvente é menor que a do solvente puro, pois a interação entre as partículas do soluto e as moléculas do solvente diminuem as saídas destas últimas. Portanto, quanto maior o número de partículas do soluto em solução, maior o abaixamento da pressão máxima de vapor e menor a pressão de vapor do solvente.

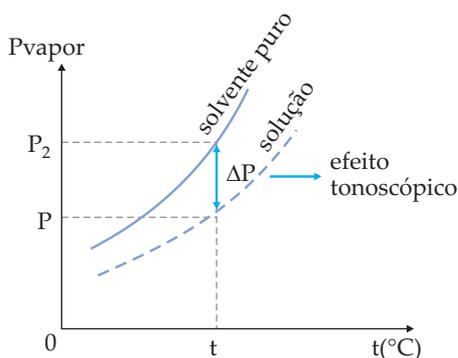
Esquemáticamente, podemos representar:



### Efeito Tonoscópico



A experiência mostra que a dissolução de uma substância não-volátil num solvente provoca o abaixamento de sua pressão de vapor, isto é, a cada temperatura, a solução possui menor pressão de vapor que o solvente puro.



O diagrama mostra o abaixamento da pressão de vapor da solução em relação ao solvente puro, sendo:

$p_2$ : pressão de vapor do solvente puro

$p$  = pressão de vapor da solução

$\Delta p = p_2 - p$  = abaixamento absoluto da pressão de vapor.

$\frac{\Delta p}{P_2}$  = abaixamento relativo da pressão de vapor

## 4. Ebulioscopia

É o estudo da elevação da temperatura de ebulição de um líquido, por meio da adição de um soluto não volátil.

A diminuição da pressão máxima de vapor do solvente, devido à adição de um soluto, leva inevitavelmente ao aumento da temperatura de ebulição.

Quanto maior a concentração do soluto, maior a elevação da temperatura de ebulição do solvente e maior a temperatura de ebulição do mesmo.



$\Delta t_e$  = Elevação da temperatura de ebulição

$$\Delta t_e = t_e - t_{e_2}$$

$t_{e_2}$  = temperatura de ebulição do solvente puro

$t_e$  = temperatura de ebulição do solvente na solução

– Solução Glicose 1 M

$$\Delta t_e = 100,52 - 100$$

$$\Delta t_e = 0,52 \text{ } ^\circ\text{C}$$

– Solução Glicose 2 M

$$\Delta t_e = 101,04 - 100$$

$$\Delta t_e = 1,04 \text{ } ^\circ\text{C}$$

## 5. Crioscopia

É o estudo do abaixamento da temperatura de congelação de um líquido, por meio da adição de um soluto.



A diminuição da pressão de vapor do solvente, devido à adição de um soluto, leva à diminuição da temperatura de congelamento.

Quanto maior a concentração do soluto, maior o abaixamento da temperatura de congelamento do solvente e menor a temperatura de congelamento do mesmo.



$\Delta t_c$  = Abaixamento da temperatura de congelamento

$$\Delta t_c = t_{c_2} - t_c$$

$t_{c_2}$  = temperatura de congelamento do solvente puro

$t_c$  = temperatura de congelamento do solvente na solução

– Solução Glicose 1 M

$$\Delta t_c = 0 - (-1,86)$$

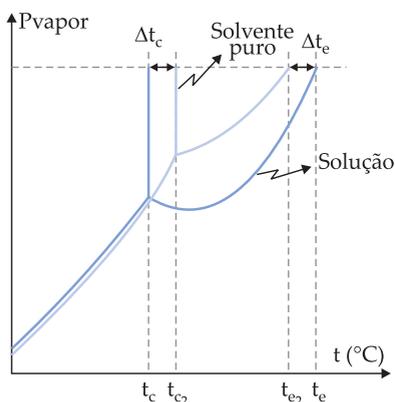
$$\Delta t_c = 1,86 \text{ °C}$$

– Solução Glicose 2 M

$$\Delta t_c = 0 - (-3,72)$$

$$\Delta t_c = 3,72 \text{ °C}$$

Graficamente, podemos representar os efeitos ebulioscópico e crioscópico.

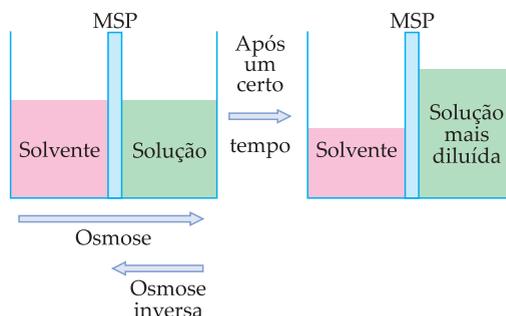


Em que:

- $t_c$  = temperatura de solidificação do líquido na solução.
- $t_{c_2}$  = temperatura de solidificação do líquido puro.
- $t_e$  = temperatura de ebulição do líquido na solução.
- $t_{e_2}$  = temperatura de ebulição do líquido puro.

## 6. Osmose

Osmose é a passagem de um solvente para o interior de uma solução feita desse mesmo solvente, através de uma membrana semipermeável (MSP). A osmose também é uma propriedade coligativa da solução, pois depende do número de partículas dissolvidas.



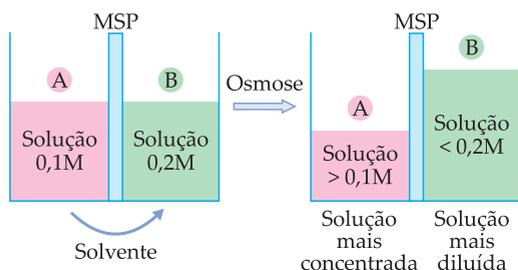
**Nota:**

A membrana semipermeável (MSP), que pode ser feita de bexiga de animal ou celofane, é seletiva, ou seja, deixa passar o solvente, mas não deixa passar o soluto.

Observa-se que o nível do solvente diminui após um certo tempo, enquanto o nível da solução aumenta.

**Exemplo:**

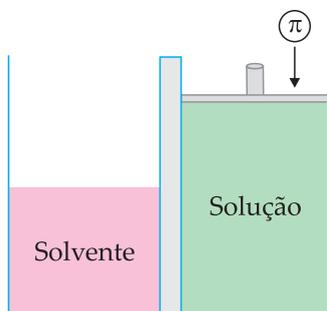
Dadas duas soluções, A e B, inicialmente 0,1 M e 0,2 M, separadas por uma membrana semipermeável.



Verifica-se que as soluções A e B mudam de concentração após a osmose.

## 7. Pressão Osmótica (Osmoscopia)

Pressão osmótica é a pressão que se deveria aplicar sobre a solução para impedir a passagem do solvente através da membrana semipermeável. A pressão osmótica é representada pela letra grega  $\pi$ . Essa pressão é equivalente à pressão exercida pelo solvente na passagem através da membrana.



**Osmoscopia** é a medida da pressão osmótica, que pode ser medida por aparelhos chamados osmômetros.

**Soluções isotônicas** são soluções de mesma pressão osmótica. Uma solução será **hipotônica** em relação à outra, quando tiver menor pressão osmótica; e será **hipertônica** quando tiver maior pressão osmótica.

### Por exemplo:

Uma solução 0,4 molar de um certo soluto será hipertônica em relação a uma solução 0,1 molar do mesmo soluto, no mesmo solvente e à mesma temperatura.

## 8. Leis de Van't Hoff para a Osmose

1ª) A pressão osmótica é diretamente proporcional à temperatura absoluta da solução:

$$\pi = k \cdot T$$

2ª) A pressão osmótica é diretamente proporcional à concentração molar da solução:

$$\pi = k' \cdot \mathcal{M}$$

Juntando-se as duas leis pela proporcionalidade mútua, obtém-se:

$$\pi = k \cdot \mathcal{M} \cdot T \quad (I)$$

Sabendo-se que  $\mathcal{M} = \frac{n_{\text{soluto}}}{V_{\text{solução}}}$ ,

a equação (I) fica como:

$$\pi = k \cdot \frac{n}{V} \cdot T \quad \text{ou} \quad \pi \cdot V = k \cdot n \cdot T$$

em que:

k – constante universal dos gases perfeitos (R)

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

ou

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

$\pi$  = Pressão osmótica da solução (atm ou mmHg).

V = Volume da solução (litros).

n = Quantidade em mols do soluto.

T = Temperatura absoluta da solução (kelvin).























