
ENSINO MÉDIO

– 2º ANO –

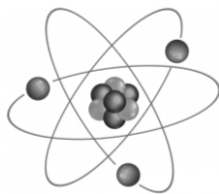
QUÍMICA

VOLUME ÚNICO

Apostila do 2º ano do Ensino Médio, escrita pelo Instituto São Carlos Borromeu. O conteúdo é indicado para estudo individual domiciliar, apoio escolar ou como material didático escolar.



QUÍMICA



AULA 01

FÍSICO – QUÍMICA



físico-química é a área da química que estuda **os fenômenos físicos associados às transformações químicas**. Toda transformação da matéria produz algum fenômeno físico, como por exemplo, a emissão ou absorção de calor, a mudança de coloração, a produção de luz, a geração de corrente elétrica e outros. Estudaremos e entenderemos as causas destes efeitos e como eles são utilizados para melhorar nosso dia a dia. Citemos um exemplo para expressar melhor o que queremos dizer.

Parece que hoje não é possível conceber um dia sem energia elétrica. Esta tecnologia começou a ser desenvolvida a partir do estudo de reações químicas que produziam um fluxo orientado de elétrons – depois denominado corrente elétrica ou tensão. Esta tecnologia se desenvolveu e hoje não há nenhuma pilha ou bateria que não armazene e distribua eletricidade a partir de uma série de reações químicas.

Para chegarmos a estudar este exemplo citado, é preciso antes percorrer um bom caminho, precisamos entender e dominar uma série de outros conceitos. Por isso, começaremos estudando as soluções e suas propriedades, depois os diagramas de fase e sua interpretação, isto para adentrarmos na termoquímica, que é o estudo específico dos fenômenos térmicos associados às reações. Iniciado por este caminho, prosseguiremos com o estudo de reações de oxirredução que são os fundamentos da eletroquímica. Avançaremos para a cinética química que estuda a velocidade das reações químicas, especialmente nos equilíbrios químicos. E, por fim, apresentaremos os fenômenos radioativos e suas curiosas propriedades e aplicações.

MISTURAS E SOLUÇÕES

Os materiais não são feitos, em sua maior parte, nem de elementos puros nem de compostos puros; logo, não são “substâncias”, no sentido técnico do termo. Eles são misturas de substâncias mais simples. Assim, o ar, o sangue e a água do mar são misturas. Medicamentos, como os xaropes contra a tosse, são misturas de vários ingredientes, ajustados para conseguir um melhor efeito biológico. A mesma coisa pode ser dita em relação aos perfumes.

Os químicos precisam poder especificar quantitativamente a composição das misturas. Se faz necessário, por exemplo, ter de monitorar um poluente, controlar a dosagem ou transferir uma quantidade conhecida de um soluto de um recipiente para outro.

CLASSIFICAÇÃO DAS MISTURAS

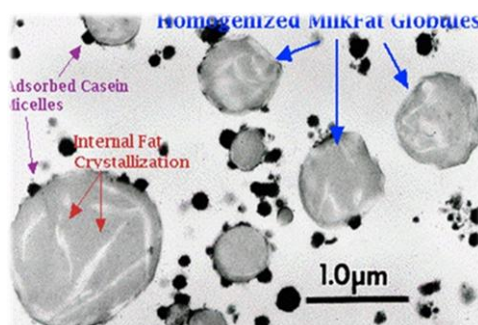
Um composto tem composição fixa, porém as misturas podem ter qualquer composição desejada. Existem sempre dois átomos de H para cada átomo de O em uma amostra de água, mas açúcar e areia, por exemplo, podem ser misturados em diferentes proporções. Como os componentes de uma mistura são meramente mesclados, eles retêm suas propriedades químicas na mistura. Por outro lado, um composto tem propriedades químicas que diferem de seus componentes. A formação de uma mistura é uma mudança física, enquanto a formação de um composto exige uma mudança química. A tabela abaixo resume as diferenças entre misturas e compostos:

Misturas	Compostos
Os componentes podem ser separados por técnicas físicas.	Os componentes não podem ser separados por técnicas físicas.
A composição é variável.	A composição é fixa.
As propriedades estão relacionadas com as de seus componentes.	As propriedades não estão relacionadas com as de seus componentes.

Em algumas misturas, as partículas que as compõem são tão grandes que é possível reconhecê-las com a ajuda de um microscópio óptico ou mesmo a olho nu. Essas colchas de retalhos de diferentes substâncias são chamadas de **misturas heterogêneas**. Muitas das rochas que formam a paisagem são misturas heterogêneas de cristais de minerais diferentes. O leite, que parece uma substância pura, é na verdade uma mistura heterogênea. Se usarmos um microscópio, poderemos ver os glóbulos de gordura do leite flutuando em um líquido que é principalmente água. O corpo humano é uma mistura heterogênea de milhares de compostos.



Esta peça de granito é uma mistura heterogênea de várias substâncias.



Estrutura microscópica do leite, onde são visíveis os glóbulos de gordura (cinza) e micelas de caseína (preto), as quais são responsáveis pela estabilidade do leite

Em algumas misturas, as moléculas homogêneas ou íons componentes estão bem dispersos e a composição é a mesma em toda a amostra, independentemente do seu tamanho.

Essas misturas são chamadas de **misturas homogêneas**. O melado, por exemplo, é uma mistura homogênea de açúcar e água. As moléculas de açúcar estão tão bem misturadas com a água que não podem ser identificadas regiões ou partículas separadas. Mesmo com a ajuda de um microscópio, não é possível distinguir uma substância pura de uma mistura homogênea.

As misturas homogêneas são também chamadas de **soluções**.



Exemplos de diferentes misturas homogêneas, onde diferentes solutos foram dissolvidos em água resultando em soluções com diferentes colorações

Muitos dos materiais à nossa volta são soluções. O guaraná é uma solução formada principalmente por água, além de açúcar, extrato de plantas e vários aditivos. A água do mar filtrada é uma solução de sal (cloreto de sódio) e muitas outras substâncias em água. Embora uma solução pareça ter composição uniforme, seus componentes retêm sua identidade. **A formação de uma solução é um processo físico, não um processo químico.**

Quando usamos o termo dissolver, estamos nos referindo ao processo de produzir uma solução. O componente da solução que está em maior quantidade (água, nestes exemplos) é, em geral, chamado de **solvente**. As substâncias dissolvidas são chamadas de **soluto**. Entretanto, se quisermos destacar o papel de uma substância em relação a outra, dizemos “dissolvidos em”, o que permite identificar esta última substância como o solvente. Normalmente, o solvente determina o estado físico da solução (se sólido, líquido ou gás).

As soluções são formadas por substâncias dissolvidas, denominadas **solutos**, em um **solvente**, que está presente em maior quantidade.

TIPOS DE SOLUÇÕES

Para que haja a formação de uma solução, basta que a mistura de um soluto em um solvente forme uma mistura homogênea. Essa mistura pode ser realizada em qualquer estado da matéria, por isso, há soluções sólidas, líquidas e gasosas.

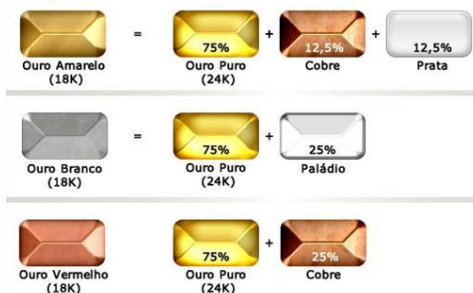
Solução sólida – Os componentes deste tipo de solução, à temperatura ambiente, encontram-se no estado sólido. Essas soluções são denominadas **ligas**. Abaixo alguns exemplos de ligas utilizadas:



Aço inox:
Fe, C, Cr e Ni



Bronze: liga de Cu e Sn



As ligas de ouro 18 quilates possuem variações na sua composição.

Solução gasosa – Os componentes desse tipo de solução encontram-se no estado gasoso. Toda mistura de gases é uma solução.

A solução gasosa mais comum é o ar atmosférico, cujos principais componentes são o nitrogênio (N_2) – que constitui 78% do volume total –, oxigênio (O_2), argônio (Ar) e gás carbônico (CO_2).

Solução líquida – Nesse tipo de solução, pelo menos um dos componentes deve estar no estado líquido. Sendo assim, há soluções líquidas formadas por gás e líquido; soluções líquidas formadas por líquidos e soluções líquidas formadas por sólidos e líquidos.

Em nosso cotidiano, encontramos soluções de gases dissolvidos em líquidos, como água mineral com gás, refrigerantes e bebidas gaseificadas em geral. A **solubilidade** de gases em líquidos depende de três fatores: a pressão exercida sobre o gás, a temperatura do líquido e a reatividade do gás.

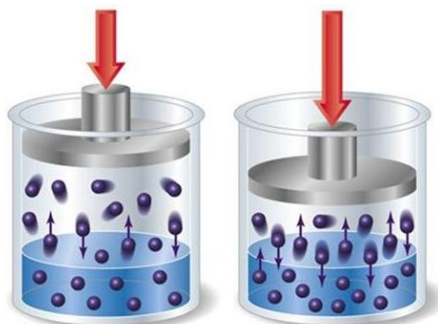


Os peixes respiram o oxigênio que está solubilizado na água.

Solubilidade é a capacidade que uma substância tem de se dissolver, ou não, em determinado tipo de líquido.

Influência da pressão

O efeito da pressão na solubilidade de gases é expresso através da Lei de Henry que diz que a solubilidade de um gás em um líquido é diretamente proporcional à pressão do gás sobre o líquido.



À medida que aumentamos a pressão sobre o gás, um número maior de moléculas desse gás se dissolve no líquido.

Uma aplicação prática dessa propriedade é na fabricação de refrigerantes: o gás carbônico é injetado no líquido a uma pressão de aproximadamente 5,0 atm, bem superior à pressão atmosférica.

Influência da temperatura

A solubilidade de um gás em um líquido é inversamente proporcional à temperatura, isto é, quanto maior a temperatura, menor a solubilidade do gás.

Influência da reatividade

Para um mesmo solvente, sob mesma pressão e temperatura, gases diferentes apresentam solubilidades diferentes.

Os gases que reagem com o líquido apresentam solubilidade maior do que aqueles que não reagem. Vejamos alguns exemplos da solubilidade de gases a 0 °C e 1,0 atm em 1 litro de água:

Gás	Solubilidade (litros de gás em 1,0 L de água)	Reatividade
N_2	0,020	Não reage
O_2	0,040	Não reage
Cl_2	8,1	$Cl_2(g) + H_2O(l) \rightleftharpoons HCl(aq) + HClO(aq)$
NH_3	1130	$NH_3(g) + H_2O(l) \rightleftharpoons NH_4OH(aq)$

Soluções formadas por líquidos – Em nosso cotidiano encontramos muitas soluções contendo líquidos dissolvidos em líquidos. A água oxigenada, por exemplo, é uma solução de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e água. O álcool comercializado em farmácias, supermercados ou mesmo em postos de combustível, também é uma solução formada por álcool etílico e água.

Soluções formadas por sólidos e líquidos – Nos laboratórios, nas indústrias e em nosso dia a dia, as soluções de sólidos em líquidos são as mais comuns.



Tanto no soro fisiológico quanto na água sanitária, o solvente é a água, e os sólidos dissolvidos nessas soluções são, respectivamente, cloreto de sódio (NaCl) e hipoclorito de sódio (NaClO).

ATIVIDADES

1. O que é a Físico–Química e qual sua importância?

2. Defina os seguintes termos:

a. Mistura

b. Compostos.

c. Mistura

homogênea.

d. Mistura

Heterogênea.

e. Solução.

f. Solvente.

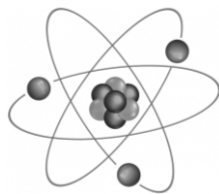
g. Solute.

h. Solubilidade.

1. Quais são os tipos de soluções possíveis de serem produzidas?

2. A solubilidade de um soluto em um solvente é influenciada por diversos fatores, tais como a temperatura e a pressão. Baseado nisto, explique por que uma garrafa de refrigerante quando é aberta sem cuidado transborda?

3. É sabido que os seres vivos aquáticos precisam do oxigênio dissolvido na água para respirar. Quais e como mudanças no ambiente em que vivem podem afetar a quantidade de oxigênio dissolvido na água?



AULA 06

MISTURAS DE SOLUÇÕES

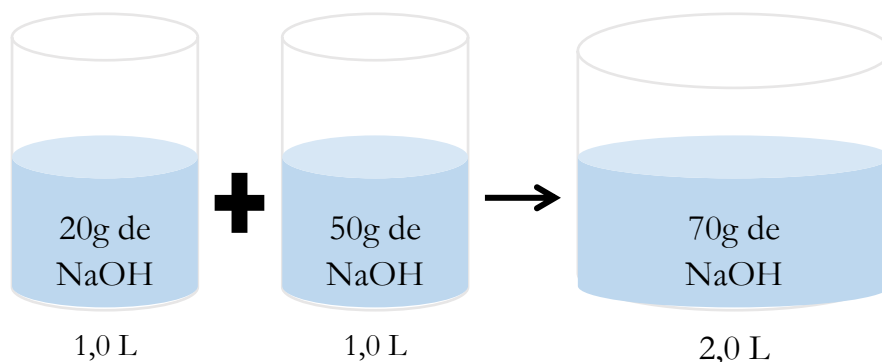


os laboratórios e nas indústrias, a mistura de soluções é um procedimento muito comum e importante e, nesses casos, é fundamental a determinação da concentração dos componentes das misturas obtidas.

Quando pensamos em misturar diferentes soluções podemos imaginar dois resultados possíveis: a mistura de soluções sem reação química e a mistura de soluções com reações químicas.

MISTURA DE SOLUÇÕES SEM REAÇÃO QUÍMICA

Imaginemos que 1,0 L de uma solução de NaOH com concentração 20 g/L seja misturada com também 1,0 L de outra solução de NaOH com uma concentração de 50 g/L. Considerando que seja o mesmo soluto e o mesmo solvente, o volume final será a soma dos volumes de cada solução e a massa final de soluto também será a soma das massas dos solutos de cada solução. Assim, temos:



Como a massa total de soluto (neste exemplo, NaOH) é 70 g – 20 g de NaOH de uma solução e 50 g de NaOH da outra – e o volume total é 2,0 L, podemos calcular a concentração da solução final.

Se extrapolamos este simples exemplo para a mistura de mais de duas soluções, identificadas pelas letras do alfabeto, teremos que a quantidade de soluto e solvente será, respectivamente, dada por:

$$\text{Soluto: } m_A + m_B + m_C + \dots + m_n = m_{\text{final}}$$

$$\left. \begin{array}{l} m_1 = 70 \text{ g de NaOH} \\ V = 2,0 \text{ L} \end{array} \right\} C = \frac{70 \text{ g}}{2,0 \text{ L}} = 35 \text{ g/L}$$

$$\text{Solvente: } V_A + V_B + V_C + \dots + V_n = V_{\text{final}}$$

A concentração final será:

$$C_{\text{final}} = \frac{m_{\text{final}}}{V_{\text{final}}}$$

Escrevendo a massa final em função da concentração e volume finais, temos:

$$m_{\text{final}} = C_{\text{final}} \cdot V_{\text{final}}$$

Agora, fazendo o mesmo processo para cada uma das soluções e substituindo na primeira expressão:

$$\left. \begin{array}{l} m_A = C_A \cdot V_A; \\ m_B = C_B \cdot V_B; \\ m_C = C_C \cdot V_C; \\ m_n = C_n \cdot V_n \end{array} \right\} \begin{array}{l} m_A + m_B + m_C + \dots + m_n = m_{\text{final}} \\ C_A \cdot V_A + C_B \cdot V_B + C_C \cdot V_C + \dots + C_n \cdot V_n = C_{\text{final}} \cdot V_{\text{final}} \end{array}$$

Esta é uma expressão genérica que pode ser utilizada para a mistura de quaisquer e quantas forem as soluções, desde que não haja nenhum tipo de reação química entre elas e que as soluções sejam do mesmo soluto e do mesmo solvente, ou seja, para misturas de soluções iguais com concentrações diferentes.

Podemos, ainda, através do mesmo raciocínio, chegar às mesmas relações para a concentração dada em molaridade (g/mol) e título (%). Para a molaridade temos:

$$\left. \begin{array}{l} n_A = \mathbf{m}_A \cdot V_A; \\ n_B = \mathbf{m}_B \cdot V_B; \\ n_C = \mathbf{m}_C \cdot V_C; \\ n_n = \mathbf{m}_n \cdot V_n \end{array} \right\} \begin{array}{l} n_A + n_B + n_C + \dots + n_n = n_{\text{final}} \\ \mathbf{m}_A \cdot V_A + \mathbf{m}_B \cdot V_B + \mathbf{m}_C \cdot V_C + \dots + \mathbf{m}_n \cdot V_n = \mathbf{m}_{\text{final}} \cdot V_{\text{final}} \end{array}$$

Para o título, temos:

$$\left. \begin{array}{l} m_A = \tau_A \cdot V_A; \\ m_B = \tau_B \cdot V_B; \\ m_C = \tau_C \cdot V_C; \\ m_n = \tau_n \cdot V_n \end{array} \right\} \begin{array}{l} m_A + m_B + m_C + \dots + m_n = m_{\text{final}} \\ \tau_A \cdot V_A + \tau_B \cdot V_B + \tau_C \cdot V_C + \dots + \tau_n \cdot V_n = \tau_{\text{final}} \cdot V_{\text{final}} \end{array}$$

penas para exemplificar, façamos o cálculo da concentração final do exemplo dado acima:

$$C_A \cdot V_A + C_B \cdot V_B = C_{final} \cdot V_{final}$$
$$20 \frac{g}{L} \cdot 1,0 L + 50 \frac{g}{L} \cdot 1,0 L = C_{final} \cdot 2,0 L$$
$$C_{final} = 35 \frac{g}{L}$$

O mesmo resultado
obtido anteriormente!!

Se observarmos bem, estas expressões matemáticas nada mais são do que o cálculo da concentração final da solução através de uma média ponderada entre as soluções que foram misturadas. Perceba que, no exemplo citado, o valor da concentração final (35 g/L) é um valor intermediário entre as duas soluções misturadas (20 g/L e 50 g/L). É de se esperar (e é isto mesmo que acontece) que o valor final estará mais próximo da solução que contém o maior volume, e a ferramenta matemática para determinarmos isto, é a chamada média ponderada, que leva em consideração um “peso” para cada grandeza; neste caso de misturas de soluções o “peso” é o volume de cada solução.

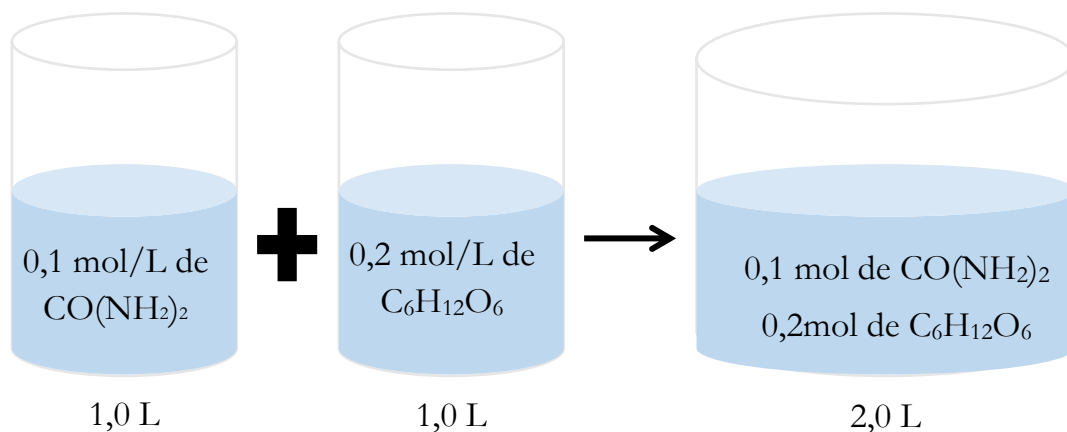
esta forma entendemos que para determinarmos a concentração final na mistura de soluções com o mesmo solvente e soluto, temos que levar em consideração a influência de cada solução. Esta influência é expressa através da quantidade de solução, seja em volume, seja em massa; a maneira matemática de fazer este cálculo é pela média ponderada. Então, não importa se a concentração está em g/L, mol/L ou %, temos apenas que calcular a média ponderada, onde o “peso” de cada concentração é a quantidade de solução, seja em volume ou em massa.

Se é assim para soluções com mesmo soluto e solvente, como será para soluções com solutos e solventes diferentes?

SOLUTO E SOLVENTES DIFERENTES

Neste caso o que ocorre é uma simples diluição dos dois solutos, pois suas quantidades permanecem constantes, porém dispersas em um volume maior. As concentrações finais dos dois solutos serão menores que as iniciais.

Imaginemos agora a mistura de 1,0 litro de uma solução de $CO(NH_2)_2$ com concentração de 0,1 mol/L com 1,0 L de uma solução de glicose ($C_6H_{12}O_6$) com concentração de 0,2 mol/L.



Como não ocorre nenhuma reação química nesta mistura, na solução final teremos a mesma quantidade de cada um dos solutos, só que dispersos em um volume maior. Então, para cada soluto, podemos calcular a concentração final da seguinte forma:

$$\text{para o } \text{CO}(\text{NH}_2)_2: m = \frac{n_1}{V} = \frac{0,1 \text{ mol}}{2,0 \text{ L}} = 0,05 \text{ mol/L}$$

$$\text{para o } \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6: m = \frac{n_1}{V} = \frac{0,2 \text{ mol}}{2,0 \text{ L}} = 0,1 \text{ mol/L}$$

Também é possível determinar as concentrações finais utilizando as equações de diluição, indicadas algumas páginas acima; mas basta analisarmos a situação separando os solutos e verificarmos que, neste tipo de situação, o que ocorre para cada solução é um aumento de volume.

Em misturas de soluções pode ser que haja algum tipo de interação entre os diferentes solutos e solventes. Estas interações, como por exemplo, o surgimento de ligações secundárias fortes, afetam diretamente o volume da solução, mas, para este nosso estudo podem ser desconsideradas. Assim, resta-nos apenas analisar as misturas de soluções onde ocorrem reações químicas.

ATIVIDADES

- Considerando as informações sobre os dois copos de suco a seguir, responda:

8 g de $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$
dissolvidos.
Volume de suco =
200 mL

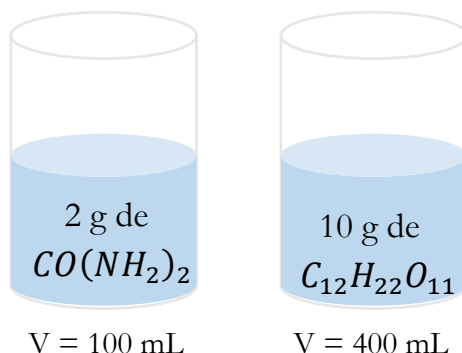
16 g de $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$
dissolvidos.
Volume de suco =
300 mL

- Qual dos dois sucos é mais “doce”? Justifique sua resposta.
- Calcule a concentração em g/L do açúcar de cada suco.

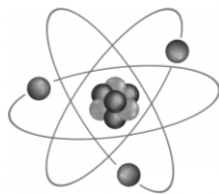
- c. Calcule a concentração em g/L do açúcar comum resultante da mistura dos dois copos de suco

2. Foram preparadas duas soluções aquosas, A e B:

Com base nessas informações, calcule, em g/L:



- A concentração do $CO(NH_2)_2$ na solução A.
 - A concentração do $C_{12}H_{22}O_{11}$ na solução B.
 - A concentração de $CO(NH_2)_2$ e $C_{12}H_{22}O_{11}$ na solução resultante da mistura das soluções A e B.
- Calcule o volume em litros de uma solução aquosa 1,50 mol/L de KOH que deve ser misturado a 0,60L de uma solução aquosa 1,0 mol/L da mesma base, com a mesma concentração, para preparar uma solução aquosa 1,20 mol/L de KOH.
 - Que volumes de soluções 0,5 mol/L e 1,0 mol/L de mesmo soluto deveremos misturar para obter 2,0 L de solução 0,8 mol/L?
 - Quantos mililitros de água devem ser adicionados a 400 mL de uma solução 3,00 mol/L de ácido nítrico para fornecer uma solução que é 2,0 mol/L deste ácido?
 - Qual a concentração em mol/L de uma solução de NaOH formada pela mistura de 60 mL de solução 5 mol/L com 300 mL de solução 2 mol/L, da mesma base?



AULA 09

DIAGRAMA DE FASES DE UMA SUBSTÂNCIA



Qualquer Ciência que seja verdadeira, levará a nos maravilharmos com a perfeição com que Deus tudo criou! Veremos, nas próximas aulas, que se uma só propriedade fosse diferente do que é, um só comportamento de um elemento químico fosse diferente, toda a vida no planeta Terra poderia ser alterada.

Por exemplo, se a água do mar, devido às suas propriedades características, não tivesse um ponto de fusão menor que o da água pura, os oceanos polares congelariam. O que isto implicaria para o clima e para a vida na Terra? Não é possível prever. Mas, na medida em que vamos conhecendo mais este universo criado por Deus, devemos humildemente reconhecer que tudo foi perfeitissimamente pensado para que pudéssemos conhecê-Lo e amá-Lo.

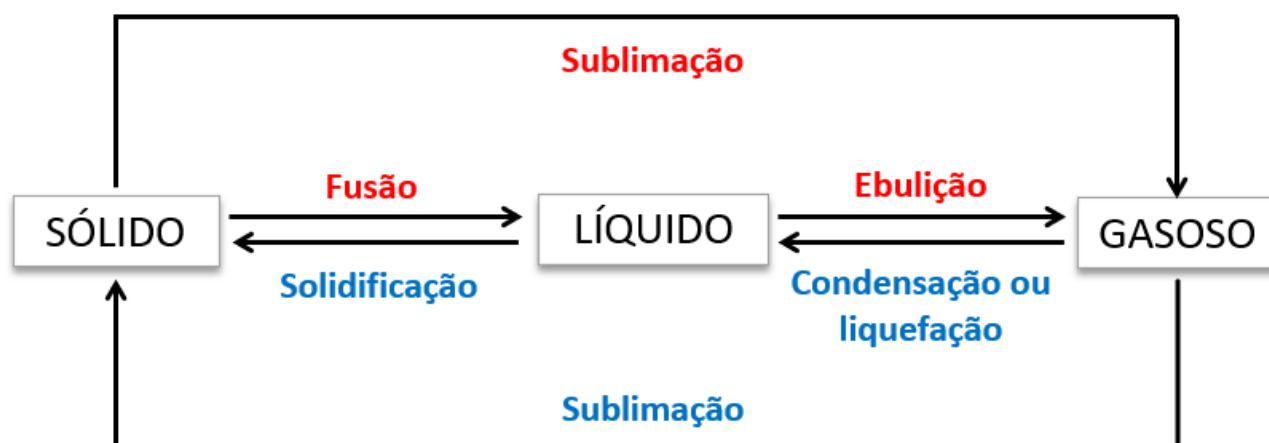
Muitas vezes, talvez a maioria das vezes, quando estudamos as Ciências, nos prendemos a fórmulas, esquemas e modelos que tentam “explicar” todas as coisas e nos esquecemos de elevar o pensamento Àquele que quis, em sua infinita Bondade, criar tudo o que existe tal como é. Ele poderia ter feito de outra forma? Poderia ter criado a chuva subindo e não descendo? Poderia ter criado árvores que dessem guarda-chuvas? Sim, poderia. Nós nos submetemos ao que está aí, ao que foi pensado desde toda a eternidade e, assim, obtemos a graça para nos submeter à Verdade, “escondida aos sábios e entendidos e revelada aos pequenos” (Mt 11, 25).



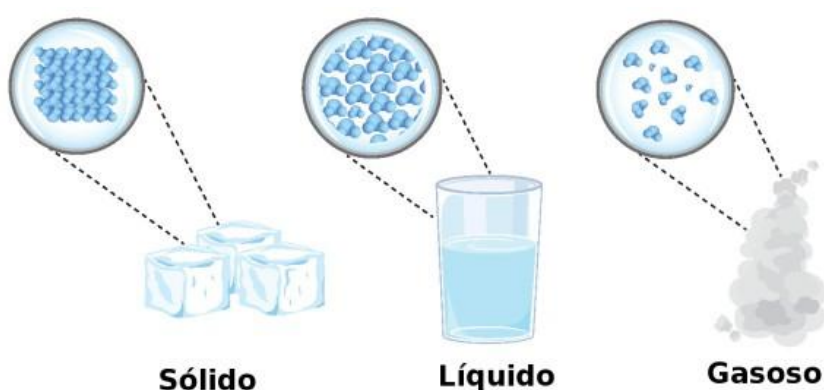
O que aconteceria se todas esta água congelasse no inverno?

Até este momento, em nosso estudo, vimos que uma substância simples pode existir em diferentes fases (ou estados de agregação). As fases de uma substância incluem os estados sólido, líquido e gasoso (há também as diferentes fases no estado sólido, as chamadas formas alotrópicas, como o carbono e o diamante ou o fósforo branco e vermelho). A conversão de uma substância de uma fase em outra, como a fusão do gelo, a vaporização da água ou a conversão da grafita em diamante, é chamada de transição de fase.

Estas mudanças de fase ou estado de agregação da matéria, podem ocorrer por variações de temperatura e pressão, sem que seja alterada a composição da matéria. Cada mudança de estado recebe um nome particular:



É sabido que a matéria é constituída de pequenas partículas, e o seu estado físico depende do maior ou menor espaço existente entre elas, ou seja, da maior ou menor agregação dessas partículas. Esse espaçamento entre as partículas depende de vários fatores, tais como a temperatura, a pressão, o tamanho e a ligação química entre as partículas. Assim, os estados físicos também podem ser chamados de estados ou fases de agregação.



Cada um dos três estados de agregação apresenta características próprias que o definem – como volume, densidade e forma –, mas que podem ser alteradas pela variação de temperatura (aquecimento ou resfriamento) ou de pressão.

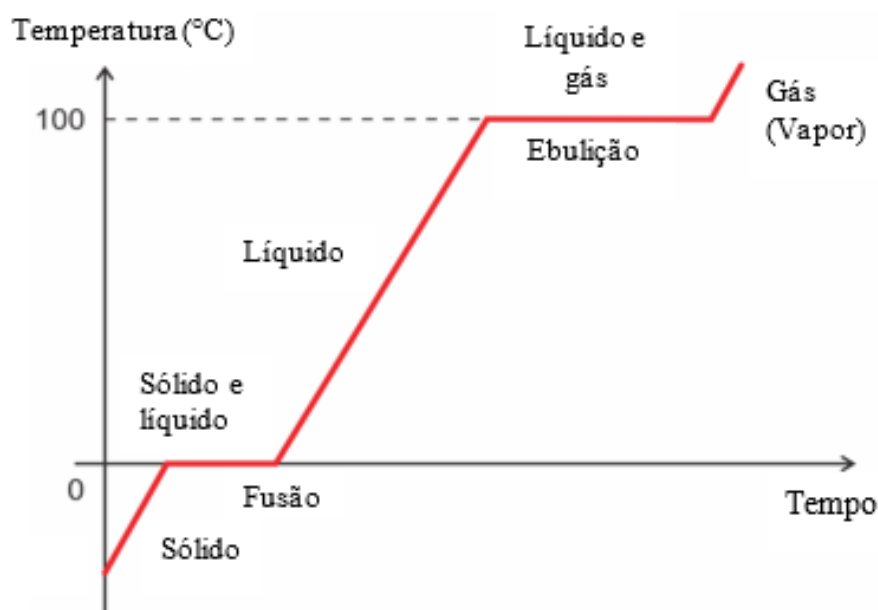
Quando fornecemos calor a um sólido, suas partículas ganham energia e se movem mais rapidamente, até que a estrutura rígida seja destruída, formando o estado líquido. De maneira análoga, a perda de energia, através do resfriamento, por exemplo, faz com que o movimento das partículas do estado líquido diminua, regenerando o arranjo característico do estado sólido.

Ao aquecermos uma amostra de um sistema constituído por uma substância pura, como a água no estado sólido (gelo), ao nível do mar, e anotarmos as temperaturas nas quais ocorrem as mudanças de estado, obteremos um gráfico em que:

$$\left\{ \begin{array}{l} t_1 = \text{início da fusão} \\ t_2 = \text{fim da fusão} \end{array} \right. \quad \left\{ \begin{array}{l} t_3 = \text{início da ebulição} \\ t_4 = \text{fim da ebulição} \end{array} \right.$$

$$t_1 = t_2 = 0^{\circ}\text{C} \qquad t_3 = t_4 = 100^{\circ}\text{C}$$

Pelo gráfico a seguir, observa-se que a primeira mudança de estado físico é a fusão. Ela ocorreu a uma temperatura de 0 °C e por isso é denominada temperatura de fusão (TF) ou ponto de fusão. A segunda mudança de estado é a ebulição. Ela ocorreu a 100 °C e por isso é denominada temperatura de ebulição (TE) ou ponto de ebulição. Substâncias diferentes apresentam diferentes TF e TE.



Diagramas como esse, que apresentam dois patamares durante as mudanças de estado (fusão e ebulição) indicando que a temperatura neles permanece constante, caracterizam o comportamento de uma substância pura durante o aquecimento. Neste caso, temos a água, ao nível do mar, cuja TF = 0 °C e TE = 100 °C.

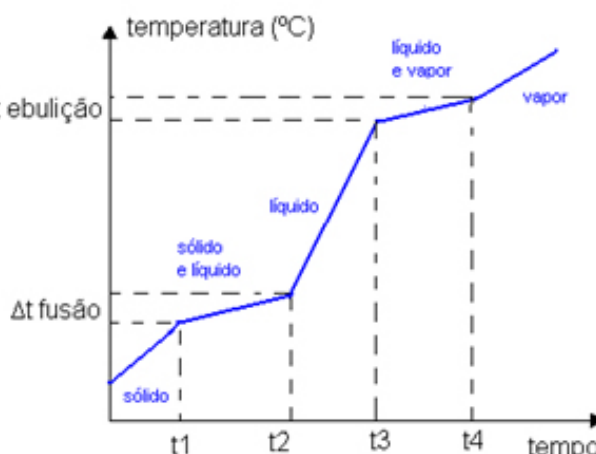
Se, partindo do estado sólido, repetíssemos o mesmo procedimento para um sistema formado por água e açúcar dissolvido (mistura), obteríamos o gráfico ao lado, em que:

ΔTF = variação da temperatura durante a fusão;

ΔTE = variação da temperatura durante a ebulição.

Assim, comparando os dois gráficos, observamos que a TF e TE são constantes para a água, que é um sistema formado por um único tipo de partícula, ou seja, uma única substância; enquanto um sistema formado por mais de uma substância (água e açúcar) não apresenta temperatura constante durante as mudanças de estado.

O gráfico de mudança de estado de qualquer substância pura apresenta sempre dois patamares. O gráfico de mudança de estado de misturas geralmente não apresenta patamares.



Sistema formado por uma mistura de substância. Este sistema não apresenta um patamar de temperatura de ebulição e fusão.

Os diagramas de fase podem também ser expressos em relação à variação de temperatura (T) e pressão (P). Para entender esses diagramas (T x P) é necessário verificar que durante as mudanças de estado de uma substância, há o equilíbrio entre as fases envolvidas e a temperatura permanece constante.

Sob diferentes pressões, as mudanças de fase ocorrem em diferentes temperaturas. Sob determinadas condições de pressão e temperatura, os três estados físicos podem coexistir, em equilíbrio, conforme o esquema abaixo:

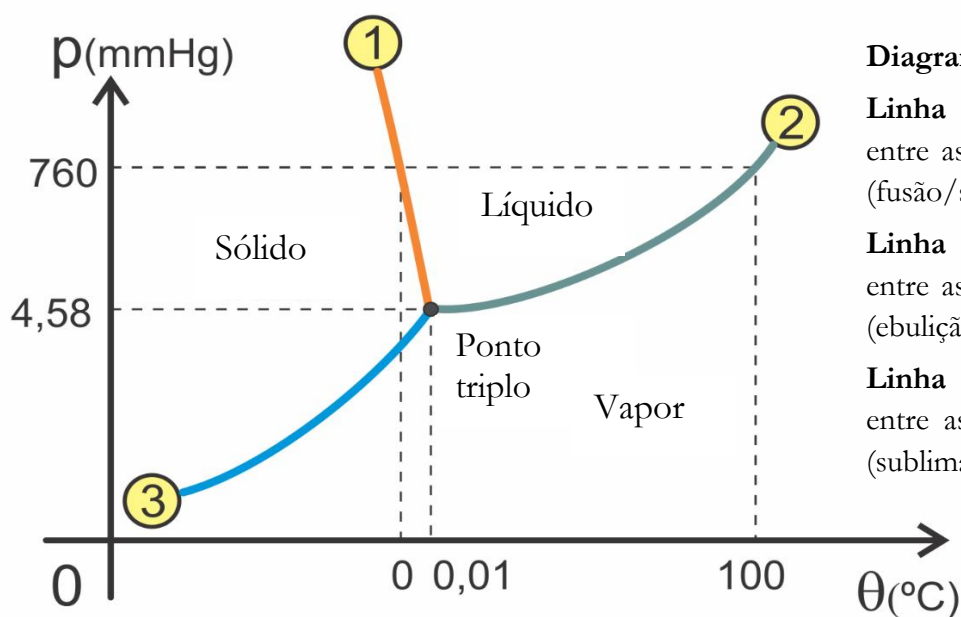


Diagrama de fases da água

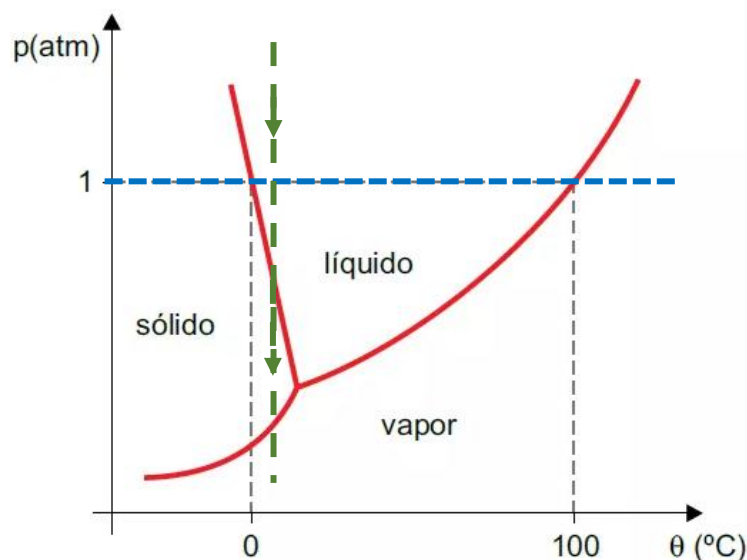
Linha 1: curva de equilíbrio entre as fases sólida e líquida (fusão/solidificação).

Linha 2: curva de equilíbrio entre as fases líquida e vapor (ebulição/liquefação).

Linha 3: curva de equilíbrio entre as fases sólida e vapor (sublimação).

Cada uma das curvas do diagrama indica as condições de pressão e temperatura nas quais duas fases estão em equilíbrio. As áreas delimitadas por essas linhas (no gráfico acima, linhas 1, 2 e 3) representam as condições de pressão e temperatura nas quais uma substância existe em um único estado físico.

O ponto determinado pela intersecção das três linhas é o ponto triplo e indica uma condição única de pressão e temperatura na qual as três fases encontram-se em equilíbrio.



Imaginemos uma dada amostra que se encontra a uma pressão de 760 mmHg (1 atm) a uma temperatura de -20°. Essa amostra de água está no estado sólido, pois encontra-se na região A que apresenta as condições de temperatura e pressão em que a água está no estado sólido. Mantendo a pressão constante e aumentando a temperatura, podemos traçar uma linha (a linha azul no diagrama) para acompanhar as transformações físicas. Quando a temperatura do

sistema chega a 0 °C (ponto em cima da linha vermelha entre a região A e a região B), o gelo começa a derreter e, por um tempo, há o equilíbrio entre as fases sólida e líquida. Aumentando-se a temperatura, ao chegar na região B, toda a água se torna líquida. Somente quando a temperatura do sistema chegar a 100 °C é que haverá a formação da fase de vapor e o sistema passará para a região C, onde existirá apenas fase gasosa.

Façamos uma outra análise. Vamos estudar agora as transformações de fase variando a pressão do sistema a uma temperatura constante (indicado pela linha vertical verde). A temperatura escolhida foi um pouco acima de 0 °C, onde se esperaria que a água estivesse sempre no estado líquido. Contudo vamos observar o que acontece quando diminuimos a pressão.

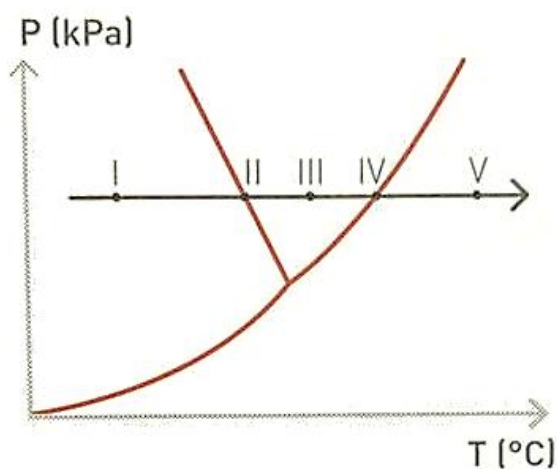
Nesta temperatura a uma pressão elevada (para a água), o estado físico é líquido. Na medida em que vamos diminuindo a pressão, ou seja, descendo na linha verde, vemos que, em certo ponto passamos pela linha de equilíbrio entre as fases líquida e sólida; neste ponto acontece a solidificação da água e, conforme abaixamos mais a pressão, saímos da região B e entramos na região onde há apenas a fase sólida. Abaixando mais ainda a pressão, cruzamos a linha de equilíbrio entre as fases líquida e vapor, e, uma vez que a pressão é baixa o suficiente, toda a água deste sistema passa para a fase de vapor, mesmo que esteja a uma temperatura baixa.

Um ponto interessante que podemos notar em todos estes diagramas de fase é o ponto de intersecção das três linhas, chamado ponto triplo. Este ponto indica uma condição única de pressão e temperatura na qual as três fases encontram-se em equilíbrio. No caso da água, o ponto triplo é a temperatura de 0,01 °C e a pressão de 4,58 atm; neste ponto, encontra-se água no estado líquido, sólido e gasoso.

ATIVIDADES

1. Desenhe um diagrama de fase de pressão x temperatura com as três curvas das mudanças de fase e indique a quais mudanças se referem cada uma das curvas, ou seja, onde acontece a fusão/solidificação, a ebulição/liquefação e a sublimação.

2. Observe os diagramas de fases e mudanças de estado de uma substância pura. Faça uma associação entre I, II, III, IV e V e A, B, C, D e E indicando os estados físicos e os nomes relacionados às mudanças de estado.



A passagem de I a V ocorre à pressão constante.

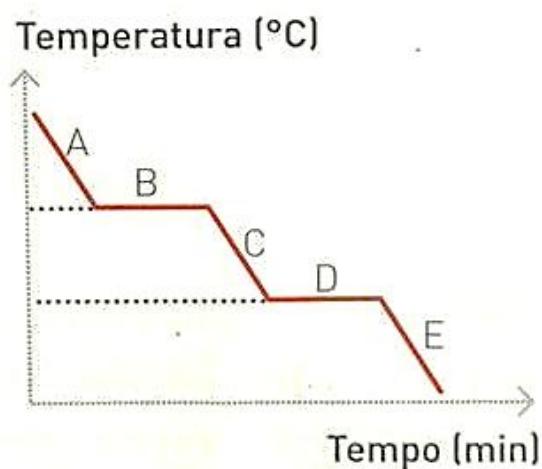
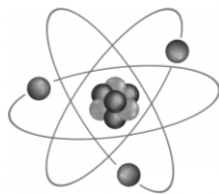


Diagrama construído à pressão constante.



AULA 14

TEMPERATURA

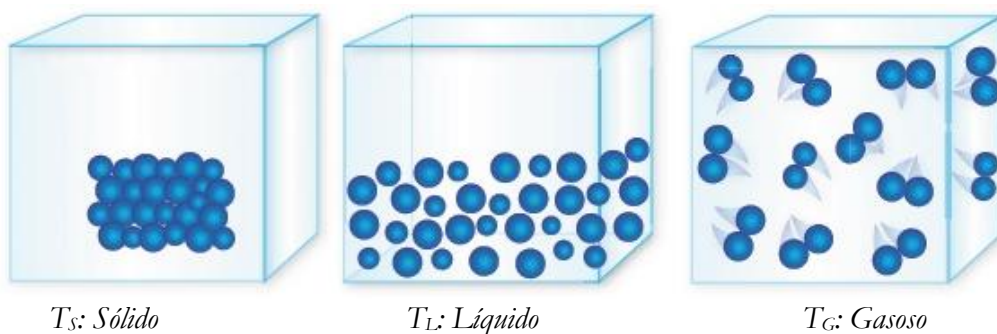


Filosofia demonstra que tudo no Universo é sustentado em sua existência por Deus e Deus colocou tudo em um constante movimento. Este movimento pode ser percebido em qualquer nível, seja no nível astronômico ao observar os astros e estrelas, seja no nível subatômico dos prótons e elétrons.

De maneira geral, para nosso estudo, podemos dizer que as partículas constituintes dos corpos estão em contínuo movimento. Há quem diga que este contínuo movimento é desordenado, mas sabemos que Deus não faz nada sem uma ordem, sem um propósito, logo, não é porque o homem, dentro de suas limitações, não “vê” uma ordem neste movimento das partículas, que não haja de fato uma ordem. Isto posto, o fato é que todas as partículas que constituem a matéria estão em movimento e entende-se *temperatura* como sendo uma grandeza que mede a maior ou a menor *intensidade* deste movimento chamado também de *agitação térmica*.

Temperatura: é a medida da agitação das partículas.

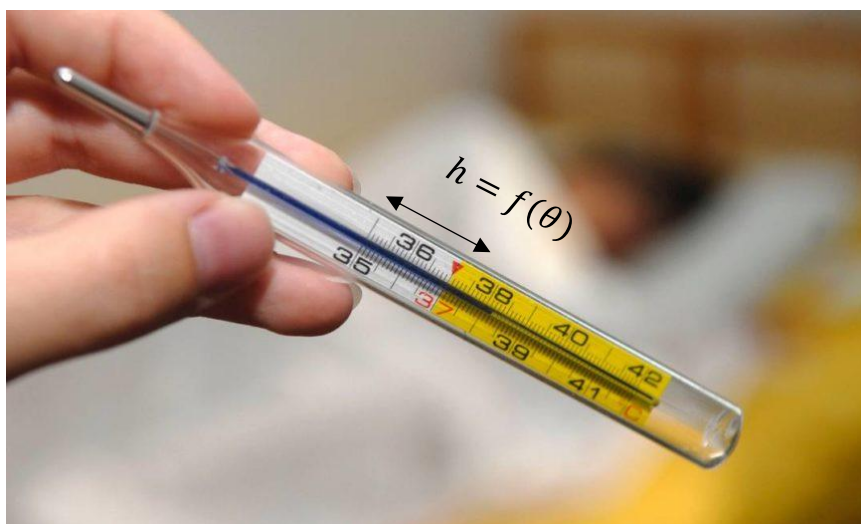
A figura a seguir ilustra, através do modelo de esferas rígidas, diferentes temperaturas e as diferentes agitações das moléculas para os três estados físicos da matéria: sólido, líquido e gasoso. Sabemos, através do mesmo modelo de representação da matéria, que a temperatura de uma substância no estado sólido é menor que no estado líquido, que é menor que no estado gasoso, $T_S < T_L < T_G$. Disto é natural concluir que quanto maior a agitação das partículas, maior a temperatura.



Contudo, uma vez que a agitação térmica não é facilmente acessível e mensurável, esta não pode ser medida diretamente; mede-se a temperatura de um corpo indiretamente, com base nas *propriedades que variam com a temperatura*.

A maneira mais comum de medir a temperatura é através de um *termômetro*. O princípio de funcionamento de um termômetro é simples e se baseia em um princípio anterior de que tudo na natureza tende ao equilíbrio. Vemos isto, por exemplo, nas reações químicas, na queda dos corpos e nos fenômenos térmicos. Estudaremos a transmissão de calor mais adiante, mas quando um corpo entra em contato com um outro corpo, há uma troca de calor e, após um certo tempo, ambos apresentam a mesma temperatura, isto é, o corpo e o termômetro entram em *equilíbrio térmico*.

Existem vários tipos de termômetros que irão relacionar a variação de uma propriedade física com uma variação da temperatura. O termômetro que era o mais comum, mas que teve seu uso restrito por legislações estaduais, era o termômetro de mercúrio. Neste tipo de termômetro (ilustrado logo abaixo) a escala termométrica relaciona a dilatação térmica do mercúrio com a temperatura. Conforme a temperatura varia, a altura da coluna de mercúrio também varia (indicada na figura por h), assim, cada temperatura corresponde a um valor para a altura da coluna.



Termômetro de mercúrio. Note que olhamos os graus Celsius na linha de baixo.

Este termômetro está medindo a temperatura de 38,2 °C.

Perceba que quanto maior for a temperatura, mais a coluna de mercúrio “subirá”. O termômetro desta imagem está indicando uma temperatura de 38,2 °C. Se a temperatura da pessoa passar para 39 °C, a coluna subirá alguns milímetros. Esta *correspondência* entre os valores da altura h e da temperatura θ constitui a *função termométrica*, $h = f(\theta)$.

Por função termométrica queremos apenas estabelecer uma relação entre duas grandezas. No caso deste termômetro, as grandezas são a temperatura e a altura da coluna de mercúrio. Não precisamos nos ocupar com esta função, pois cada termômetro apresenta sua função que depende, por exemplo, da quantidade de mercúrio ou outro líquido, do tamanho do termômetro, da escala, etc. Para este tipo de termômetro o líquido mais usado é o mercúrio, pois por ser um metal, tem boa condutividade térmica e alta dilatação, de forma que uma pequena coluna de mercúrio é capaz de medir uma grande variação de temperatura e com boa precisão.

Há ainda outros tipos de termômetros que funcionam através da medição de outras propriedades físicas que se relacionam com a temperatura, como volume, pressão, resistência elétrica, etc.

Sendo assim, como não é possível determinarmos diretamente o grau de agitação das partículas, para determinarmos a temperatura de um corpo qualquer é preciso construir um termômetro e para qualquer um dos termômetros é preciso construir, através de suas funções termométricas, escalas termométricas, ou seja, estabelecer a relação entre a variação de temperatura e a medida utilizada.

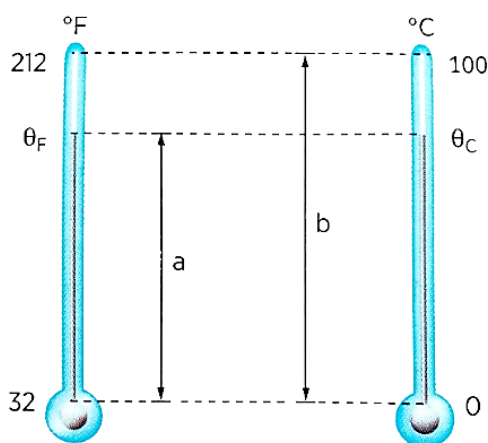
ESCALAS TERMOMÉTRICAS

O primeiro passo para construirmos uma escala termométrica é estabelecer duas situações em que a temperatura é bem definida e podem ser facilmente reproduzidas. Geralmente, a escolha é *o ponto da fusão do gelo* e *o ponto da ebulição da água* – ambos sob pressão normal (1 atm). A estes dois pontos atribui-se um valor qualquer que serão os pontos de referência para as demais medições. Ao graduar o termômetro, fazendo corresponder cada altura h a uma temperatura θ , estamos criando uma *escala termométrica*.

A escala mais utilizada é a escala *Celsius*, que adota os valores de 0°C para o ponto de fusão do gelo (θ_f) e de 100°C para o ponto de ebulição da água (θ_e). Esses valores correspondem a alturas da coluna de mercúrio que são marcadas na haste. O intervalo entre as marcas 0 e 100 é dividido em 100 partes iguais, cada uma correspondendo a uma variação de 1°C , que é a unidade da escala; por isto a escala *Celsius* é uma escala centígrada.

Alguns países adotaram uma outra escala como padrão: a escala *Fahrenheit*, na qual o ponto de fusão do gelo θ_f foi definido como 32°F e o de ebulição da água θ_e como 212°F . O intervalo entre as marcas é dividido em 180 partes iguais, cada uma representando a variação de 1 grau *Fahrenheit*, 1°F , que é a unidade da escala.

Na figura abaixo estão representados dois termômetros de mercúrio, um graduado na escala Celsius e outro na escala Fahrenheit. As temperaturas de fusão do gelo e da ebulição



Esquema representando os termômetros em Celsius e Fahrenheit.

da água, θ_f e θ_e , respectivamente estão representadas. Para converter uma temperatura de uma escala para outra, estabelecemos a relação entre as temperaturas θ_C e θ_F .

Para estabelecermos a relação entre as diferentes escalas termométricas, utilizaremos a relação entre grandezas proporcionais de forma simples. Primeiro escolhemos uma temperatura qualquer entre as temperaturas conhecidas (TF e TE). Na escala Fahrenheit é o indicado por θ_F , e na escala Celsius por θ_C . Agora, considerando as alturas da coluna de mercúrio nessas temperaturas, que chamamos, na figura acima, de **a** e **b**, podemos estabelecer a relação matemática.

Se **a** e **b** são medidas na escala termométrica e toda medida pode ser obtida pela subtração do ponto final menos o ponto inicial, podemos escrevê-los em função dos pontos conhecidos. No caso da escala Celsius, temos:

$$a = \theta_C - 0\text{ }^{\circ}\text{C} \text{ e } b = 100\text{ }^{\circ}\text{C} - 0\text{ }^{\circ}\text{C}$$

Como *a* e *b*, são grandezas proporcionais, podemos escrever:

$$\frac{a}{b} = \frac{\theta_C - 0\text{ }^{\circ}\text{C}}{100\text{ }^{\circ}\text{C} - 0\text{ }^{\circ}\text{C}}$$

Lê-se: “Assim como *a* está para *b*, $\theta_C - 0\text{ }^{\circ}\text{C}$ está para $100\text{ }^{\circ}\text{C} - 0\text{ }^{\circ}\text{C}$.”

Agora, analisando a escala Fahrenheit:

$$a = \theta_F - 32\text{ }^{\circ}\text{F} \text{ e } b = 212\text{ }^{\circ}\text{F} - 32\text{ }^{\circ}\text{F}$$

Novamente, como *a* e *b* são grandezas proporcionais, podemos escrever:

$$\frac{a}{b} = \frac{\theta_F - 32\text{ }^{\circ}\text{F}}{212\text{ }^{\circ}\text{F} - 32\text{ }^{\circ}\text{F}}$$

Lê-se: “Assim como *a* está para *b*, $\theta_F - 32\text{ }^{\circ}\text{F}$ está para $212\text{ }^{\circ}\text{F} - 32\text{ }^{\circ}\text{F}$.”

Como *a* e *b* são iguais em ambas as escalas podemos igualar as duas equações para encontrar a relação entre a escala Celsius e a escala Fahrenheit.

$$\frac{a}{b} = \frac{a}{b} \Rightarrow \frac{\theta_C - 0\text{ }^{\circ}\text{C}}{100\text{ }^{\circ}\text{C} - 0\text{ }^{\circ}\text{C}} = \frac{\theta_F - 32\text{ }^{\circ}\text{F}}{212\text{ }^{\circ}\text{F} - 32\text{ }^{\circ}\text{F}} \Rightarrow \frac{\theta_C}{100\text{ }^{\circ}\text{C}} = \frac{\theta_F - 32\text{ }^{\circ}\text{F}}{180\text{ }^{\circ}\text{F}}$$

Podemos omitir os $^{\circ}\text{C}$ e $^{\circ}\text{F}$ e também dividir os denominadores das frações por 20:

$$\boxed{\frac{\theta_C}{5} = \frac{\theta_F - 32}{9}}$$

Através desta relação matemática, podemos converter os valores de temperatura em qualquer uma das duas escalas termométricas.

Imagine, por exemplo, que sua família está em Nova York, visitando a belíssima basílica de São Patrício. Então, ao olhar para um termômetro digital na rua que marcava **59 °F**, pensou: “está frio ou calor?” Como não estamos acostumados com esta escala, precisamos convertê-la. Como sabemos a relação matemática entre as duas escalas, basta substituir o valor visto no termômetro em θ_F :

$$\frac{\theta_C}{5} = \frac{59 - 32}{9} \Rightarrow \frac{\theta_C}{5} = \frac{27}{9} \Rightarrow \frac{\theta_C}{5} = 3 \Rightarrow \theta_C = 5 \cdot 3 \Rightarrow \theta_C = 15\text{ }^{\circ}\text{C}$$

Então, 59 °F corresponde a 15 °C. Da mesma maneira, poderíamos converter 15 °C em graus Fahrenheit, substituindo o número 15 em θ_C .

Perceba que a escolha dos números que representarão a fusão ou a ebulição da água foram arbitrários. Em uma escala, escolheu-se 0 °C para fusão e na outra 32 °F. Quem criou a escala poderia ter escolhido um outro valor.

É possível *inventar* uma escala, escolhendo novos valores para os pontos de fusão e ebulição. A maneira de conversão das temperaturas dessa *escala inventada* para Celsius ou Fahrenheit é idêntica à descrita anteriormente.

Existe uma escala que caiu em desuso criada pelo cientista René Réaumur, que adotava os valores 0 °R e 80 R para os pontos de gelo e vapor, respectivamente. Encontrando a relação matemática entre esta escala e a escala Celsius:

$$\frac{\theta_C - 0\text{ }^{\circ}\text{C}}{100\text{ }^{\circ}\text{C} - 0\text{ }^{\circ}\text{C}} = \frac{\theta_R - 0\text{ }^{\circ}\text{R}}{80\text{ }^{\circ}\text{R} - 0\text{ }^{\circ}\text{R}} \Rightarrow \frac{\theta_C}{100\text{ }^{\circ}\text{C}} = \frac{\theta_R}{80\text{ }^{\circ}\text{R}} \Rightarrow \frac{\theta_C}{\frac{100}{20}} = \frac{\theta_R}{\frac{80}{20}} \Rightarrow \frac{\theta_C}{5} = \frac{\theta_R}{4}$$

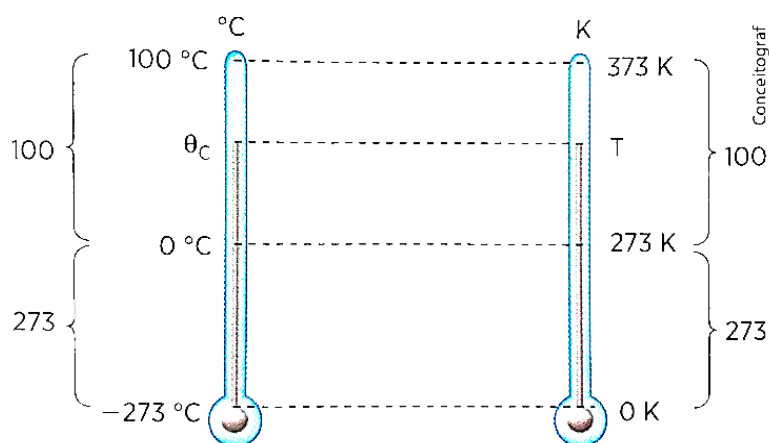
Desta mesma maneira, podemos converter os valores de uma escala termométrica para qualquer outra escala.

O ZERO ABSOLUTO E A ESCALA KELVIN

Sendo a temperatura a medida da agitação das moléculas, a menor temperatura corresponderia à situação em que não haveria agitação nenhuma. Essa temperatura “limite”, é chamada **zero absoluto**. Seu valor na escala Celsius foi obtido teoricamente e corresponde a $-273,15\text{ }^{\circ}\text{C}$ (aproximadamente $-273\text{ }^{\circ}\text{C}$).

Termodinamicamente seria impossível atingir esta temperatura, pois as menores partículas dos átomos, como os elétrons, deveriam estar paradas. Os cientistas tentaram em vão nos laboratórios chegar próximo deste valor, mas nunca o atingiram de fato, pois, segundo a filosofia da natureza, uma vez que tudo está em constante movimento, se este algo parar completamente (o que acontece teoricamente no zero absoluto) entrará em colapso. Por hora, basta-nos perceber que é impossível tirar toda a energia de um sistema ao ponto de “congelar” todas as suas partículas.

Qualquer escala cuja origem seja o zero absoluto é uma **escala absoluta de temperatura**. A mais usada é a escala *Kelvin*, cuja unidade, denominada *kelvin* (símbolo K),



Esquema representando os termômetros em Celsius e Kelvin.

relação entre as escalas:

$$\frac{\theta_C - (-273)}{100 - (-273)} = \frac{T - 0}{373 - 0}$$

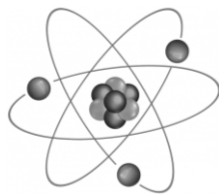
$$\frac{\theta_C + 273}{373} = \frac{T}{373}$$

$$T = \theta_C + 273$$

tem, por definição a mesma extensão que o grau Celsius (°C). O ponto de gelo é 273 K (sem grau, pois é uma escala *absoluta*) e o ponto de vapor é 373 K. As temperaturas apontadas nas escalas Celsius e Kelvin estão sempre separadas por 273 unidades. Assim, sendo θ_C à temperatura Celsius e T à temperatura kelvin, podemos aplicar o mesmo raciocínio para estabelecer a

ATIVIDADES

1. O que é temperatura? Como podemos medi-la?
2. Como funciona um termômetro de mercúrio?
3. O que é uma escala absoluta de temperatura? E o que é o zero absoluto?
4. O Padre Rafael partiu em missão para os Estados Unidos. Ao chegar na capital, se deparou com um termômetro que marcava 77 ° F. Ele ficou extremamente abismado, pois nunca havia visto uma temperatura tão alta como aquela e não sentia tanto calor. Contudo, a escala Fahrenheit é diferente da escala Celsius. Qual a equivalência para 77 ° F em *graus Celsius*?
5. A febre é o aumento da temperatura corporal, que raramente excede 41 °C nos seres humanos, e faz parte do mecanismo de defesa do corpo. Ela é normalmente provocada por processos inflamatórios, infecciosos e de intoxicação. As temperaturas abaixo de 36,1 °C, provocados pela exposição prolongada a ambientes muito frios, também podem ser perigosas. Quais os valores, em Kelvin (K), para as temperaturas mencionadas no texto?
6. Crie uma escala termométrica e escreva a expressão matemática que a relaciona com a escala Celsius. (Lembre-se que a escolha dos valores para os pontos de fusão do gelo e ebulição da água são arbitrários).



AULA 20

ENTALPIA NAS MUDANÇAS DE ESTADO FÍSICO



bordamos anteriormente sob os aspectos físicos as mudanças de estado de agregação, simplesmente separando as mudanças que ocorrem com absorção ou liberação de calor. Em química é comum tratá-las, como vimos, como endotérmica, quando absorve calor, ou exotérmica, quando libera calor.

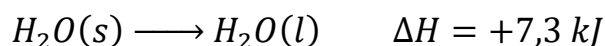
Nosso objetivo agora é fazer uma análise sob o ponto de vista químico, para isto, precisamos determinar a quantidade de calor necessária para provocar a fusão de 1 mol de uma substância, à pressão constante. Esta quantidade de energia é denominada **calor** ou **entalpia de fusão**.

As quantidades de calor envolvidas nas demais mudanças de estado são denominadas de maneira análoga: entalpia de ebulição, entalpia de sublimação, entalpia de solidificação, etc.

Vamos estudar como exemplo as transformações da água.

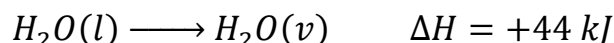
A fusão do gelo e a vaporização da água líquida ocorrem por meio de absorção de calor.

Podemos representar a absorção de calor na fusão da água sólida assim:



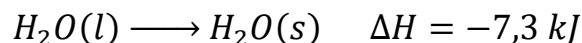
A partir desta equação, pode-se dizer que a quantidade de calor necessária para provocar a fusão de 1 mol de H_2O (s), ou seja, a **entalpia de fusão** equivale a 7,3 kJ/mol.

Na vaporização da água líquida, temos:

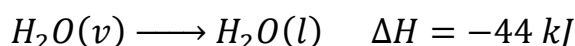


A quantidade de calor necessária para provocar a vaporização de 1 mol de H_2O (l), ou seja, a **entalpia de vaporização**, equivale a 44 kJ/mol.

Se considerarmos os processos inversos, teremos, respectivamente:

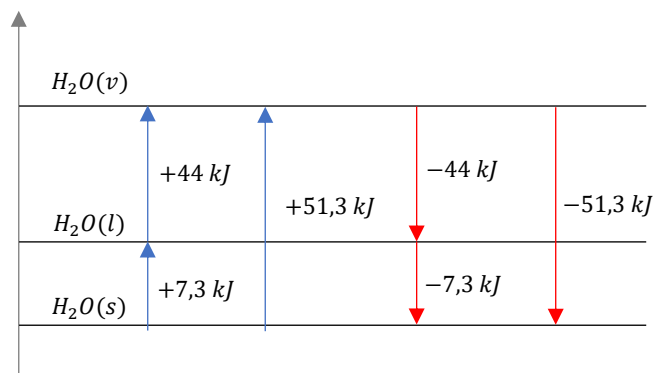


A entalpia de solidificação da água líquida é $-7,3 \text{ kJ}$.

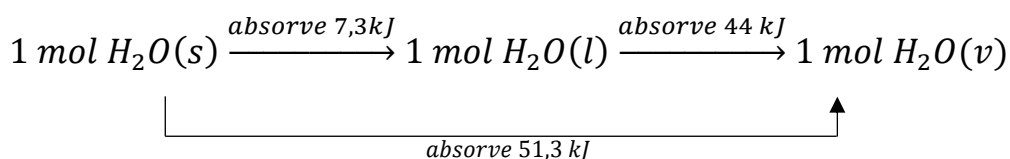


A entalpia de liquefação (condensação) da água no estado de vapor é -44 kJ .

As mudanças de estado podem ser representadas graficamente:



Pela análise do gráfico, podemos notar que:



O mesmo raciocínio pode ser utilizado no processo inverso.

ATIVIDADES

1. Considere as seguintes transformações:

I fusão do gelo;

II formação de água no estado gasoso a partir dos átomos isolados H e O;

III formação da neblina;

IV evaporação da água no asfalto após uma chuva.

a) Classifique essas transformações em dois grupos: as que apresentam $\Delta H > 0$ e as que apresentam $\Delta H < 0$.

b) Por que a transformação II é a que apresenta maior valor numérico em módulo para o ΔH ? Justifique sua resposta.

2. A água contida em uma moringa ou bilha de barro (recipiente cerâmico poroso) tem uma temperatura inferior à temperatura do ambiente. Esse fenômeno se deve à evaporação da água na superfície externa do recipiente, depois que ela se difunde através dos poros do material cerâmico. Utilizando argumentos que envolvam a variação de entalpia, EXPLIQUE por que a evaporação da água na superfície externa da moringa é responsável pelo fato de a temperatura da água nela contida manter-se inferior à temperatura ambiente.

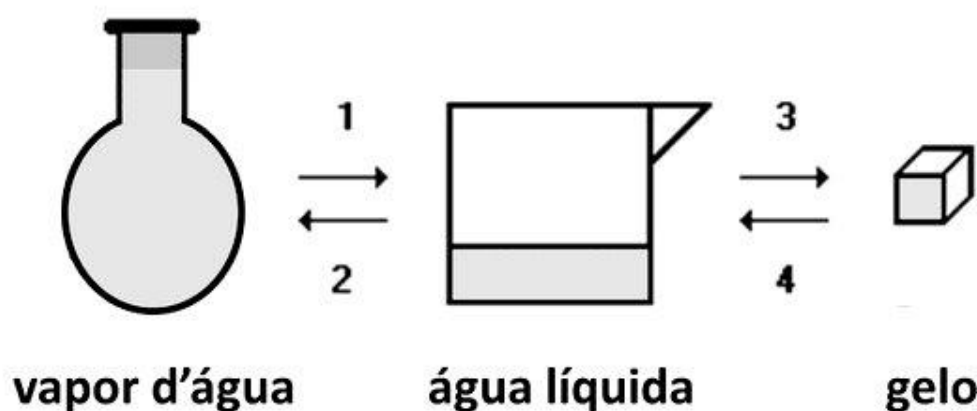
3. Um fenômeno raro no Nordeste chamou a atenção de moradores de Ouricuri, no Sertão do Estado. No final da tarde de uma terça-feira, caiu granizo na localidade, por cerca

de dez minutos. Quando o dia amanheceu, foi possível observar vapores, sendo formados do granizo depositado no chão.

Considerando as informações dessa notícia, o que ocorria com o granizo ao amanhecer?

- a) Um processo exotérmico.
- b) Um processo endotérmico.
- c) Um processo isotérmico.
- d) Uma reação de primeira ordem.
- e) Uma reação de segunda ordem.

4. Considere as transformações a que é submetida uma amostra de água, sem que ocorra variação da pressão externa:



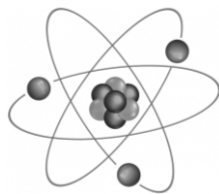
Mudanças de estado físico da água

Pode-se afirmar que:

- a) As transformações 3 e 4 são exotérmicas.
- b) As transformações 1 e 3 são endotérmicas.
- c) A quantidade de energia absorvida em 3 é igual à quantidade liberada em 4.
- d) A quantidade de energia liberada em 1 é igual à quantidade liberada em 3.
- e) A quantidade de energia liberada em 1 é igual à quantidade absorvida em 2.

5. Quando, sob chuva, se dirige um carro com as janelas fechadas, é quase certo que, em pouco tempo, todos os vidros do veículo fiquem embaçados e úmidos. Esse fenômeno resulta da condensação do vapor de água existente no interior do carro. Considerando-se a situação descrita, é correto afirmar que a condensação do vapor de água é um processo:

- a) endotérmico que cede calor aos vidros do veículo.
- b) endotérmico que retira calor dos vidros do veículo.
- c) exotérmico que cede calor aos vidros do veículo.
- d) exotérmico que retira calor dos vidros do veículo.



AULA 22

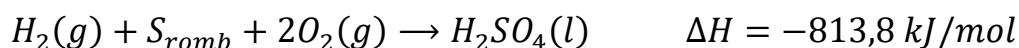
ENTALPIA DE FORMAÇÃO



entalpia de formação é a entalpia associada às reações de formação. São denominadas reações de formação aquelas em que ocorre a formação (síntese) de 1 mol de uma substância a partir de substâncias simples no estado padrão.

Entalpia de formação é o calor liberado ou absorvido na formação de 1 mol de uma substância a partir de substâncias simples, no estado padrão, com $H = 0$.

Exemplo:



Temos aqui duas reações de formação, a formação da água (H_2O) e a formação do ácido sulfúrico (H_2SO_4). Perceba que estas reações são ditas de formação, pois partindo das substâncias simples no estado padrão, se produz uma substância composta – substância que apresenta mais de um elemento químico em sua constituição.

Assim, a partir do gás hidrogênio (H_2) e do gás oxigênio (O_2) no estado padrão, se produz água liberando para o sistema 286 kJ/mol de água produzida (lembrando que o sinal negativo significa que é uma reação exotérmica). E a partir do gás hidrogênio (H_2), do enxofre (na forma alotrópica rômica S_{romb}) e do gás oxigênio (O_2), se produz ácido sulfúrico (H_2SO_4), liberando 813,8 kJ/mol de ácido produzido.

A grande maioria das substâncias compostas podem ser obtidas através de reações de formação. Conhecendo a equação de formação de uma substância, o valor do ΔH dessa reação, e sabendo que, por convenção, a entalpia dos reagentes no estado-padrão é igual a zero, podemos determinar a entalpia da substância formada a 25 °C e 1 atm.

Estes valores de entalpia de formação já foram determinados experimentalmente e, normalmente, são apresentados em tabelas:

Substância	Entalpia de formação (ΔH_f^0)		Substância	Entalpia de formação (ΔH_f^0)	
	<i>kcal/mol</i>	<i>kJ/mol</i>		<i>kcal/mol</i>	<i>kJ/mol</i>
Ca (s)	Zero	Zero	HF (g)	-64,2	-268,3
CaO (s)	-151,9	-643,9	HCl (g)	-22,1	-92,3
Ca(OH)₂(s)	+0,5	+2,1	HBr (g)	-8,7	-36,3
C (grafite)	zero	zero	HI (g)	+6,2	+25,9
C (diamante)	+0,5	+2,1	N₂(g)	zero	zero
CO (g)	-26,4	-110,3	NO (g)	+21,6	+90,1
CO₂(g)	-94,1	-393,3	NH₃ (g)	-11,0	-45,9
CH₄(g)	-17,9	-74,8	HNO₃(l)	-41,4	-173,1
CH₃OH (l)	-57,0	-238,2	Na (s)	zero	zero
CS₂(l)	+21,0	+87,8	NaCl (s)	-98,6	-412,1

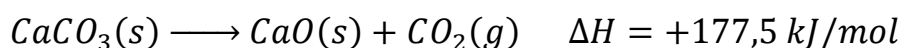
Este tipo de tabela é muito útil, pois permite calcular a entalpia de muitas outras substâncias, assim como o ΔH de um grande número de reações. Para efetuar corretamente esses cálculos, devemos lembrar:

- ΔH de formação = H da substância;
- $\Delta H = H_P - H_R$;
- a entalpia de formação está associado ao estado físico e/ou à forma alotrópica;
- como os valores são obtidos experimentalmente, pode haver pequenas diferenças nos valores dependendo da fonte consultada.

DETERMINAÇÃO DA ENTALPIA DE FORMAÇÃO DE UMA SUBSTÂNCIA A PARTIR DE UMA EQUAÇÃO TERMOQUÍMICA

Para demonstrar como encontramos a entalpia de uma substância por este método, façamos um exemplo.

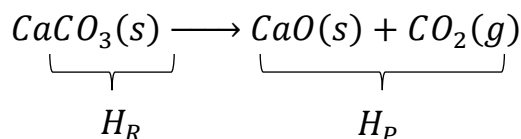
A equação de decomposição do mármore pode ser representada por:



Temos aqui três substâncias: o carbonato de cálcio (CaCO_3), o óxido de cálcio (CaO) e o gás carbônico (CO_2) e o valor da variação de entalpia da reação ($\Delta H = +177,5 \text{ kJ/mol}$). Como temos na tabela os valores da entalpia de formação do CaO e do CO_2 , falta-nos então o do CaCO_3 .

$$H_{\text{CaO}(\text{s})} = -643,9 \text{ kJ/mol} \text{ e } H_{\text{CO}_2(\text{g})} = -393,3 \text{ kJ/mol}$$

Sabemos que $\Delta H = H_P - H_R$ e, para esta equação:



Logo,

$$\Delta H = H_P - H_R$$

$$\Delta H = [(H_{\text{CaO}} + H_{\text{CO}_2})] - [H_{\text{CaCO}_3}]$$

Substituindo os valores (é importante nos atentarmos para os sinais das entalpias, pois estes sinais indicam a liberação ou recebimento de energia o que influi diretamente no resultado final),

$$+177,5 = [(-643,9) + (-393,3)] - [H_{\text{CaCO}_3}]$$

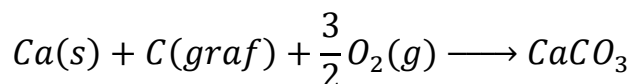
$$+177,5 = (-643,9 - 393,3) - (H_{\text{CaCO}_3})$$

$$H_{\text{CaCO}_3} = -1037,2 - 177,5$$

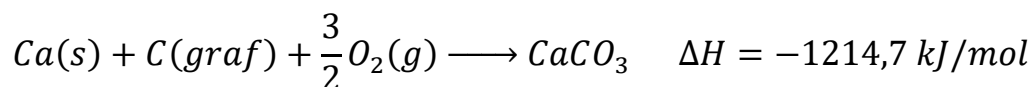
$$H_{\text{CaCO}_3} = -1214,7 \text{ kJ/mol}$$

Obtivemos então, a entalpia de formação do carbonato de cálcio, ou seja, na produção de 1 mol de CaCO_3 é liberada 1214,7 kJ de energia.

É importante notarmos que quando se encontra a entalpia de formação de uma substância composta, tal como fizemos, pode-se chegar a entalpia de outras reações que envolvam esta substância. Partindo, por exemplo, das substâncias simples no estado padrão, temos:



Como a entalpia dos reagentes desta equação é zero, pois estão no estado padrão, a variação de entalpia será a própria entalpia de formação do CaCO_3 ,



De forma geral, este “caminho” para determinar a variação de entalpia de uma reação consiste unicamente em aplicar o conceito de variação de entalpia $\Rightarrow \Delta H = H_P - H_R$. Isto pode ser aplicado para qualquer reação química, desde que se conheça as entalpias de formação das substâncias envolvidas.

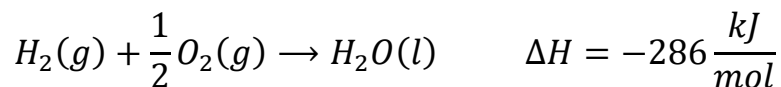
Tratemos de mais alguns exemplos com reações de combustão.

ENTALPIA DE COMBUSTÃO

São classificadas como reações de combustão aquelas em que uma substância, denominada combustível, reage com o gás oxigênio (O_2), denominado comburente. Por serem exotérmicas, essas reações apresentam sempre $\Delta H < 0$.

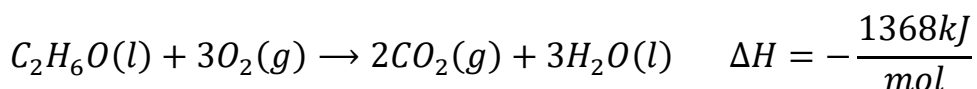
A entalpia de combustão é a energia liberada na combustão completa de 1 mol de uma substância no estado padrão. Vejamos alguns exemplos.

COMBUSTÃO COMPLETA DO GÁS HIDROGÊNIO



Esta equação indica que na formação de 1 mol de água há a liberação de 286 kJ de energia. Perceba também que esta é a reação de formação da água, então a entalpia de formação da água é -286 kJ/mol .

COMBUSTÃO COMPLETA DO ÁLCOOL ETÍLICO (C_2H_6O)



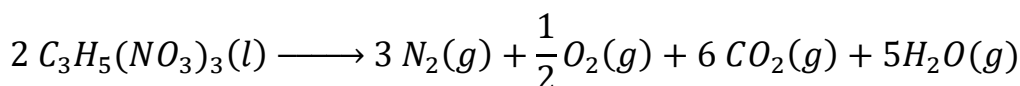
Quando os combustíveis são formados por carbono, hidrogênio e oxigênio, os produtos das combustões completas sempre serão $CO_2(g)$ e $H_2O(l)$.

A variação de entalpia na combustão completa pode ser denominada entalpia de combustão, ΔH de combustão, calor de combustão ou entalpia-padrão de combustão.

Este método pode ser aplicado para qualquer tipo de reação, desde que seja conhecida a entalpia de formação das substâncias participantes da reação.

DECOMPOSIÇÃO DA NITROGLICERINA

A nitroglicerina é um dos explosivos mais conhecidos. É um líquido à temperatura ambiente, altamente sensível a qualquer vibração, decompondo-se de acordo com a equação:



Conhecendo as entalpias de formação das substâncias, podemos determinar qual é variação da entalpia da reação. Assim, temos:

Substância	ΔH_f^0 formação (kJ/mol)
$C_3H_5(NO_3)_3(l)$	-364
$CO_2(g)$	-394
$H_2O(g)$	-242

Aplicando a definição de variação de entalpia ΔH :

$$\Delta H = H_P - H_R$$

$$\Delta H = [(3 \cdot H_{N_2} + \frac{1}{2} \cdot H_{O_2} + 6 \cdot H_{CO_2} + 5 \cdot H_{H_2O})] - [(2 \cdot H_{C_3H_5(NO_3)_3})]$$

Não podemos esquecer que a entalpia de formação sempre está associada a uma quantidade de mol da substância, ou seja, a energia é proporcional à quantidade de matéria. Isto é expresso na unidade kJ/mol , que significa que para cada 1 mol está associada uma

certa quantidade de energia em kJ , por isto não podemos esquecer de multiplicar a entalpia de formação pelo coeficiente estequiométrico da equação química devidamente balanceada. Continuando, basta substituírmos os valores de entalpia, sempre observando o sinal positivo ou negativo e zero, quando se trata de substâncias no estado-padrão:

$$\begin{aligned}\Delta H &= [(3 \cdot H_{N_2} + \frac{1}{2} \cdot H_{O_2} + 6 \cdot H_{CO_2} + 5 \cdot H_{H_2O})] - [(2 \cdot H_{C_3H_5(NO_3)_3})] \\ \Delta H &= [(3 \cdot 0) + (\frac{1}{2} \cdot 0) + (6 \cdot (-394)) + (5 \cdot (-242))] - [(2 \cdot (-364))] \\ \Delta H &= [(-2364) + (-1210)] - [(-728)] \\ \Delta H &= [(-2364 - 1210) + 728] \\ \Delta H &= -2846 \text{ kJ/mol}\end{aligned}$$

Portanto, esta reação libera 2846 kJ de energia por mol de nitroglicerina, um valor bem alto que explica sua principal aplicação.

Sabendo que a massa molar da nitroglicerina é 227 g/mol , podemos estabelecer a relação entre a massa e a quantidade de energia:

$$\begin{array}{rcl} 1 \text{ mol de } C_3H_5(NO_3)_3 & - & 227 \text{ g} - \text{ libera } 2846 \text{ kJ} \\ & & 1 \text{ g} - x \\ x & = & 12,54 \text{ kJ/g} \end{array}$$

Logo, cada 1 grama de $C_3H_5(NO_3)_3$ libera 12,54 kJ de energia.

ATIVIDADES

1. Um dos componentes do GLP (gás liquefeito do petróleo) é o propano, C_3H_8 , cuja entalpia de combustão é igual a 2044 kJ/mol . Escreva a equação termoquímica de combustão completa do propano.

2. O octano (C_8H_{18}) é um dos componentes da gasolina que reage com oxigênio formando gás carbônico e água em um processo exotérmico.

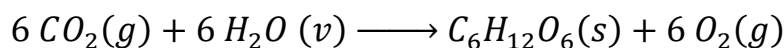
a) Equacione a equação termoquímica de formação do octano líquido, do gás carbônico e da água líquida.

b) Equacione a reação termoquímica de combustão completa do octano líquido.

c) Calcule o calor liberado ou o absorvido na combustão completa de 5 mol de $C_8H_{18}(l)$ (ΔH de combustão do $C_8H_{18}(l) = 5520 \text{ kJ/mol}$).

d) Conhecendo o ΔH de combustão do $C_8H_{18}(l)$, o ΔH de formação do $CO_2(g)$, -394 kJ , e o ΔH de formação da $H_2O(l)$, $-285,5 \text{ kJ}$, calcule o ΔH de formação do $C_8H_{18}(l)$.

3. A etapa fotoquímica da fotossíntese, conhecida como “reação do claro”, é assim chamada por ocorrer somente na presença de luz. A reação da fotossíntese pode ser representada simplificada por:



Conhecendo as entalpias padrão de formação das substâncias abaixo, calcule o ΔH da reação de fotossíntese.

$$\text{CO}_2(g): \Delta H = -393 \text{ kJ/mol}$$

$$\text{H}_2\text{O}(l): \Delta H = -241 \text{ kJ/mol}$$

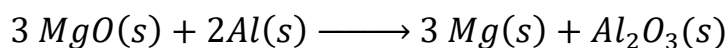
$$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6(s): \Delta H = -991 \text{ kJ/mol}$$

4. Considere as entalpias de formação em kJ/mol no estado-padrão.

$$\text{MgO}(s) = -600$$

$$\text{Al}_2\text{O}_3(s) = -1670$$

Calcule a variação de entalpia (ΔH) da reação representada pela equação:



5. Na “cabeça” dos palitos de fósforo existe uma substância sólida chamada trissulfeto de tetrafósforo. Quando a cabeça dos palitos é atritada contra a lixa presente na lateral das caixas de fósforos, essa substância reage com o gás oxigênio e se inflama. Nessa reação são produzidas uma substância sólida, decóxido de tetrafósforo, e uma substância gasosa, o dióxido de enxofre.

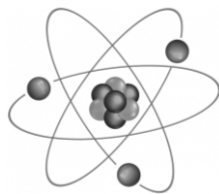
Conhecendo os dados da tabela abaixo e a massa molar do trissulfeto de tetrafósforo = 220 g/mol , resolva os itens:

Substância	$\Delta H_f \text{ (kJ/mol)}$ a 25°C
trissulfeto de tetrafósforo	- 151,0
decóxido de tetrafósforo	- 2940,0
dióxido de enxofre	- 296,8

a) Escreva a equação que representa a reação descrita, indicando os estados físicos dos reagentes e dos produtos.

b) Calcule o ΔH de combustão da reação.

c) Calcule o calor liberado na combustão de 44 g de trissulfeto de tetrafósforo.



AULA 28

O QUE É PRECISO PARA QUE OCORRA UMA REAÇÃO QUÍMICA?



Uma vez que aprendemos o que é a velocidade de uma reação química e como determiná-la, poderemos passar para o estudo do mecanismo das reações e quais variáveis as influenciam, ou seja, responderemos à pergunta desta aula.

Existem vários fatores responsáveis pela ocorrência de uma reação. Entre eles, temos: a natureza dos reagentes, o contato entre eles e os choques eficazes e a energia de ligação.

A condição mais elementar para que uma reação ocorra é que os reagentes estejam em contato. O contato entre os reagentes permite que ocorram interações entre eles, originando os produtos, contudo não são sempre todos os contatos que ocasionam reações químicas. Vejamos, por exemplo, o álcool (etanol) reage com o oxigênio pegando fogo, mas se deixarmos um recipiente de álcool aberto, em contato com o ar atmosférico (que contém oxigênio), por mais que haja contato entre o álcool e o oxigênio, a reação de combustão não acontecerá. Para explicar este e outros fenômenos físico-químicos formulou-se algumas teorias. Uniremos as mais significativas na chamada teoria das colisões.

TEORIA DAS COLISÕES

Em primeiro lugar, imaginamos que uma reação só pode ocorrer se os reagentes se encontram. O encontro de duas moléculas em um gás é uma colisão, e o modelo que estamos prestes a descrever é chamado, justamente por este fato, teoria das colisões.

Nesse modelo, supomos que as moléculas se comportam como bolas de bilhar: quando elas colidem em velocidades baixas, elas ricocheteiam, mas podem se despedaçar quando o impacto tem energia muito alta. Se duas moléculas colidem com energia cinética abaixo de um certo valor, elas simplesmente ricocheteiam, no que chamamos de **choques não eficazes**. Se elas se encontram com energia superior, através de **choques eficazes**, ligações químicas podem se quebrar e novas ligações podem se formar.

Acontece que nos choques eficazes, não há simplesmente a formação direta de novas ligações químicas, ocorre a formação de uma estrutura intermediária entre os reagentes e os produtos, chamada de **complexo ativado**.

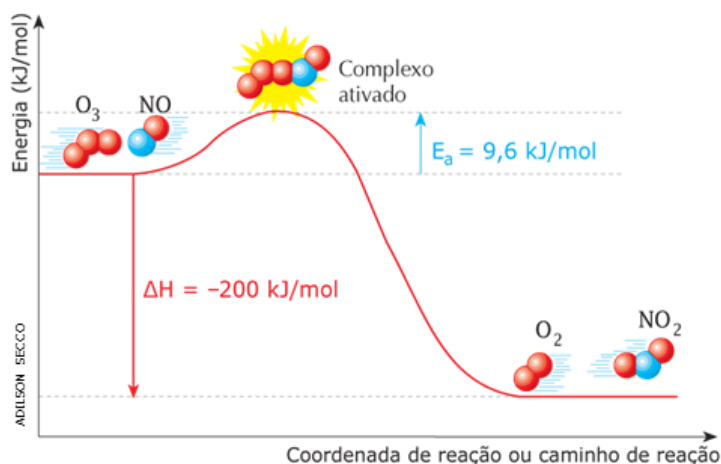
Complexo ativado: estado intermediário formado entre reagentes e produtos, em cuja estrutura existem ligações enfraquecidas e formação de novas ligações.

Vejamos abaixo um exemplo que ilustra a formação do complexo ativado. Para que ocorra a formação do complexo ativado, as moléculas dos reagentes devem apresentar energia suficiente, além da colisão em geometria favorável. Essa energia é denominada **energia de ativação (E_a)**.



Energia de ativação (E_a): a menor quantidade de energia necessária que deve ser fornecida aos reagentes para a formação do complexo ativado e, conseqüentemente, para a ocorrência da reação.

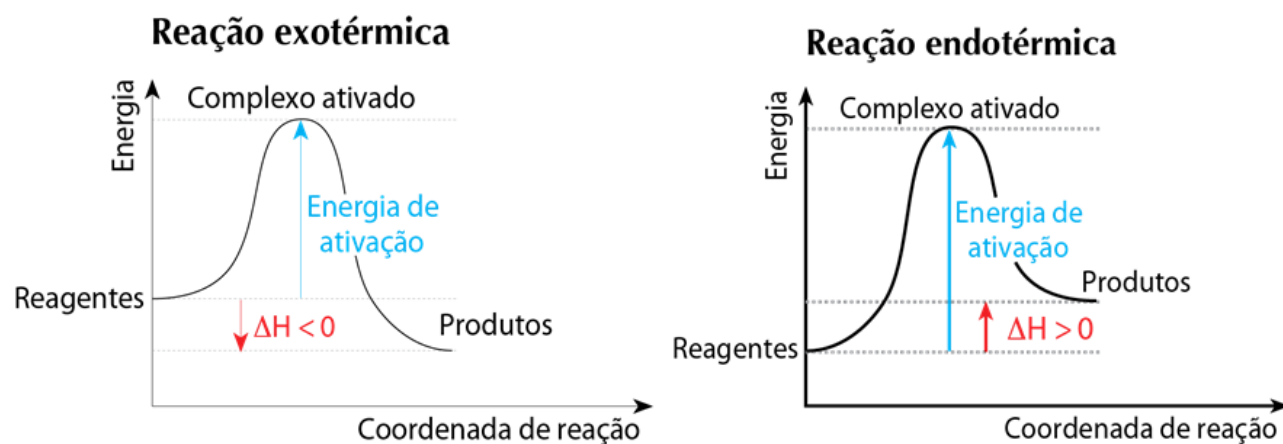
O gráfico que até então conhecíamos do *caminho da reação x entalpia* (ΔH) era um pouco diferente deste apresentado ao lado. A diferença está no fato de que para calcularmos a variação de entalpia de uma reação só importava o estado energético final e o estado energético inicial. Agora estamos estudando o mecanismo pela qual a reação ocorre, logo, é fundamental entendermos por qual “caminho” os reagentes chegam aos produtos.



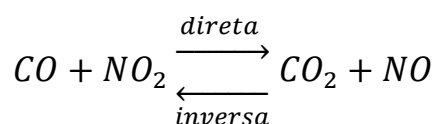
Sendo assim, vemos neste gráfico, após o primeiro patamar de energia correspondente ao estado de energia dos reagentes, um aumento de energia até o ponto onde há, segundo esta teoria, a formação do complexo ativado, ou seja, se a reação não chegar a este estado energético, as ligações químicas dos reagentes não se romperão e não haverá a formação de novas ligações e de novos produtos da reação. Por isto, também esta barreira energética recebe o nome de energia de ativação, pois é preciso vencê-la para ativar o sistema e dar início à reação química.

Para que ocorra a formação do complexo ativado, as moléculas dos reagentes devem absorver uma quantidade de energia no mínimo igual à energia de ativação. Isto ocorre tanto para reações exotérmicas como endotérmicas, a diferença está em se o patamar energético

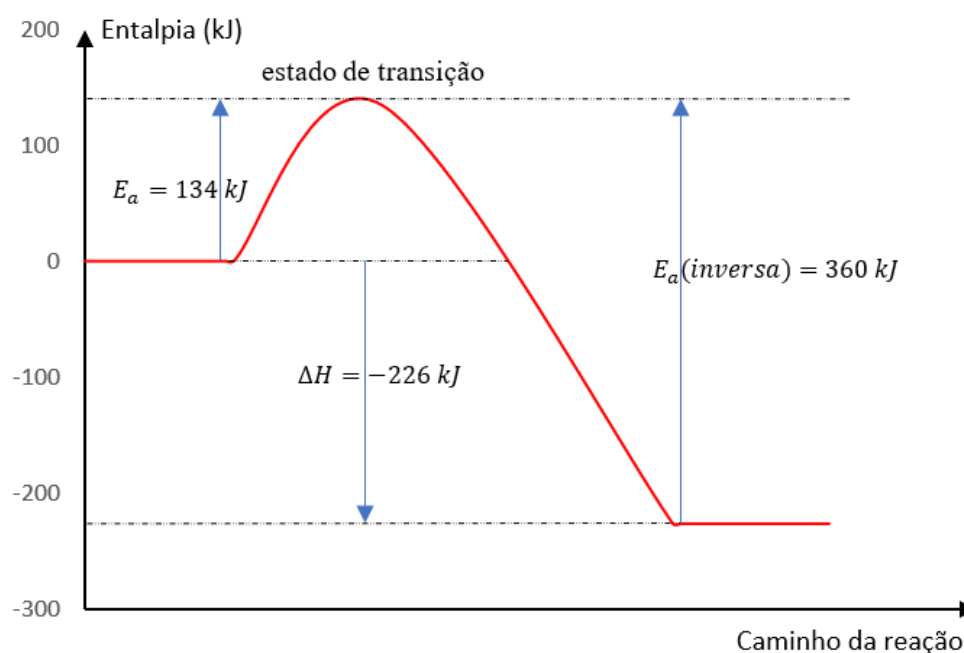
dos produtos será abaixo ou acima do patamar dos reagentes, conforme os gráficos abaixo ilustram:



Existem ainda reações químicas que são reversíveis, ou seja, reagem no sentido direto e no sentido inverso. Uma destas reações é a do monóxido de carbono com o dióxido de nitrogênio:



Para esta reação temos a seguinte variação de entalpia:

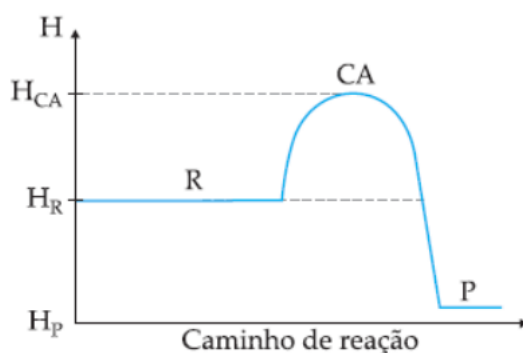


Através da análise deste gráfico temos que a E_a no sentido direto da reação é de 134 kJ e a E_a no sentido inverso é de 360 kJ . Esta diferença é perceptível pela diferença de altura da curva em cada um dos sentidos da reação. **É importante notarmos que a energia empregada para iniciar a reação e chegar ao estado de transição**, ou seja, a energia de ativação é devolvida para o sistema e não entra na conta do cálculo da entalpia da reação. Para este caso temos que a entalpia da reação no sentido direto é $\Delta H = -226 \text{ kJ}$, sendo exotérmica, e no sentido inverso de $\Delta H = +226 \text{ kJ}$, sendo endotérmica.

Experimentalmente, reações diferentes apresentam energias de ativação diferentes, e as reações que exigem menor energia de ativação ocorrem mais rapidamente, ou seja, com maior rapidez.

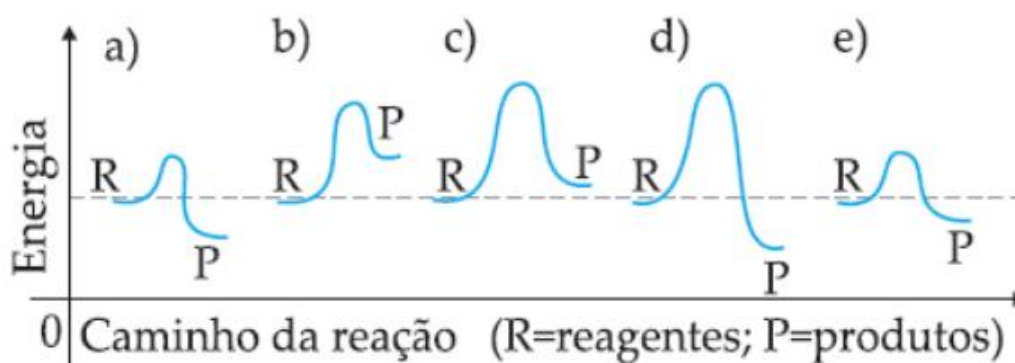
ATIVIDADES

1. O que diz a teoria das colisões?
2. O que é um complexo ativado?
3. O que é a energia de ativação (E_a)?
4. Por que um palito de fósforo não se acende, espontaneamente, enquanto está guardado e, basta um ligeiro atrito com uma superfície áspera para que ele imediatamente entre em combustão, com emissão de luz e calor?
5. Observe o diagrama e os dados abaixo a 298 K

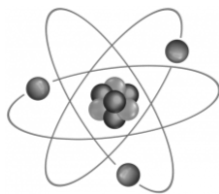


$H_{CA} = -170 \text{ kcal}$; $H_R = -200 \text{ kcal}$; $H_P = -300 \text{ kcal}$; $CA \rightarrow$ complexo ativado

- Calcule: a) o ΔH da reação a 298 K;
b) a energia de ativação na mesma temperatura.
6. Qual dos diagramas abaixo, no sentido Reagentes $\rightarrow$ Produtos, representa a reação mais endotérmica?



7. O dicromato de amônio, $(NH_4)_2Cr_2O_7$, é um sólido alaranjado, que se mantém estável quando exposto ao ar. Sua decomposição térmica necessita de um forte aquecimento para se iniciar, mas, uma vez iniciada, prossegue espontaneamente com grande desprendimento de calor, mesmo depois que o aquecimento é removido. Os produtos da decomposição são nitrogênio gasoso, vapor de água e óxido de crômio (III). Por que a reação de decomposição térmica necessita de um forte aquecimento para se iniciar, mas prossegue espontaneamente depois que ele é removido?



AULA 31

EQUILÍBRIO QUÍMICO



o início do século XX, a expectativa da eclosão da Primeira Guerra Mundial gerou uma desesperada busca por compostos de nitrogênio porque os nitratos, normalmente utilizados em fertilizantes para a agricultura, estavam sendo usados na fabricação de explosivos. Quase todos os nitratos usados para fertilizantes e explosivos eram extraídos de jazidas no Chile e o limitado suprimento não podia atender à demanda. Além disso, as rotas de navegação eram vulneráveis a ataques, o que ameaçava cortar totalmente o suprimento. Embora o nitrogênio seja abundante no ar, os métodos usados na época para converter nitrogênio em seus compostos eram muito dispendiosos para serem usados em grande escala. Qualquer Nação que pudesse desenvolver um processo econômico para fixar o nitrogênio atmosférico, isto é, combiná-lo com outros elementos, teria todos os compostos de nitrogênio que precisasse.

Os cientistas de ambos os lados do conflito estavam tentando insistentemente encontrar maneiras de fixar o nitrogênio. Por fim, contando com determinação, aplicação e – como frequentemente ocorre em pesquisas científicas – um pouco de sorte, o químico alemão Fritz Haber encontrou uma forma econômica de utilizar nitrogênio do ar e prover, desse modo, uma fonte abundante de compostos para a agricultura e para os armamentos.

Uma dificuldade com que Haber se deparou foi que as reações usadas para produzir compostos a partir de nitrogênio não vão até o consumo total dos reagentes e parecem parar após consumir uma certa quantidade destes reagentes. Neste ponto, a mistura atinge o equilíbrio químico, o estágio da reação química em que não existe mais tendência a mudar a composição da mistura de reação, isto é, as concentrações ou pressões parciais dos reagentes e produtos. Para conseguir a máxima conversão de nitrogênio em seus compostos, Haber tinha de entender como uma reação se aproxima do equilíbrio para então alcançá-lo e melhorar o rendimento mudando as condições de reação.

Fazendo um pequeno parênteses, podemos, através deste simples fato narrado acima, pensar em como os



Retrato de Fritz Haber

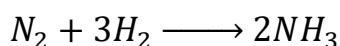
avanços científicos estão sujeitos aos interesses do Estado, de empresas ou fundações e, conseqüentemente, como são extremamente dependentes dos investimentos financeiros que estas instituições são capazes de sustentar. Sendo assim, fica-nos a pergunta: “Atualmente é possível produzir uma “ciência” alheia ao sistema financeiro? Ou, qual seria o “custo” para ter essa “liberdade” de produção científica?” Independentemente desta resposta ser afirmativa ou negativa, é um fato que os avanços científicos contribuíram e contribuem para a melhoria da qualidade de vida, desde que não se perca de vista o seu fim que é justamente o bem comum, ou seja, todas as coisas devem ser ordenadas segundo sua finalidade, senão correm o risco de se transviarem e causarem um grande mal.

Como os equilíbrios físicos, todos os equilíbrios químicos são dinâmicos, com reações direta e inversa ocorrendo com a mesma velocidade. Estudamos anteriormente vários processos físicos, incluindo a vaporização e a dissolução, que atingem o equilíbrio dinâmico. Aplicaremos os mesmos conceitos às transformações químicas mostrando como usar a termodinâmica para descrever quantitativamente o equilíbrio, o que põe em nossas mãos o enorme poder de controlar a direção de uma reação e o rendimento dos produtos. Mostraremos, primeiro, que uma única quantidade, a constante de equilíbrio, caracteriza a composição da mistura de uma reação no equilíbrio. Depois veremos como a constante de equilíbrio é uma consequência da termodinâmica. Por fim, apresentaremos alguns argumentos termodinâmicos para deduzir como a composição da mistura da reação no equilíbrio responde a variações das condições a que a reação está sujeita.

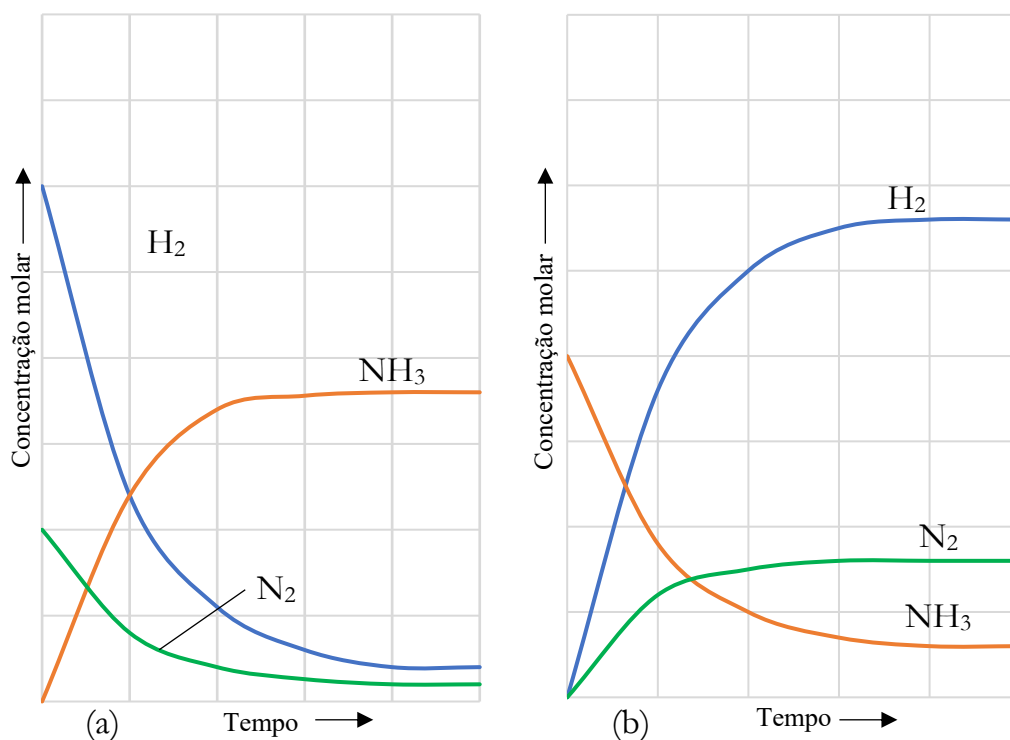
REAÇÕES REVERSÍVEIS E EQUILÍBRIO QUÍMICO

Dizer que o equilíbrio químico é dinâmico significa dizer que, quando uma reação atingiu o equilíbrio, as reações direta e inversa continuam a ocorrer, mas os reagentes e os produtos estão sendo consumidos e produzidos com a mesma velocidade. O resultado é que a composição da mistura da reação permanece constante. Para apresentar essas ideias, temos que demonstrar que as reações podem ocorrer no sentido inverso assim que alguns produtos se acumulam. Depois veremos como relacionar a composição de equilíbrio às propriedades termodinâmicas do sistema.

Algumas reações, como a reação explosiva entre hidrogênio e oxigênio, parecem se completar, mas outras aparentemente param em um estágio inicial. Vejamos, por exemplo, a reação que ocorreu quando Haber aqueceu nitrogênio e hidrogênio sob pressão na presença de uma pequena quantidade do metal ósmio:

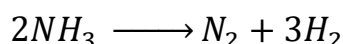


No início, a reação produz amônia rapidamente, mas depois parece parar (ver gráfico abaixo). Como o gráfico mostra, mesmo que esperemos um longo tempo, não mais ocorrerá formação de produto. A reação atingiu o equilíbrio.

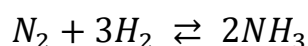


(a) Na síntese da amônia, as concentrações molares de N_2 e de H_2 decrescem, e a de NH_3 aumenta com o tempo, até que finalmente elas atingem valores correspondentes a uma mistura na qual os três estão presentes e não ocorrem outras mudanças aparentes. (b) Se o experimento for repetido com amônia pura, ela se decompõe até atingir a composição de uma mistura de amônia, nitrogênio e hidrogênio.

Como acontece com as mudanças de fase, as reações químicas tendem a um equilíbrio dinâmico no qual não há mudança de composição, mas as reações direta e inversa ainda ocorrem, porém na mesma velocidade. O que realmente acontece quando a formação da amônia parece parar é que a velocidade da reação inversa,



aumenta à medida que mais amônia se forma. No equilíbrio, a amônia se decompõe rapidamente assim que é formada. Sendo assim, para expressar este equilíbrio dinâmico substituímos a seta da equação ($\longrightarrow$) que indica o sentido da reação por duas setas ($\rightleftharpoons$ ou $\rightleftharpoons$) que mostram o equilíbrio:



Todos os equilíbrios químicos são equilíbrios dinâmicos. Embora não ocorra mudanças no equilíbrio, as reações direta e inversa continuam a acontecer. Como veremos adiante, os equilíbrios dinâmicos respondem a variações de temperatura e pressão e a adição de uma pequena quantidade de reagente pode alterar a composição final.

Como podemos identificar um sistema que está em equilíbrio dinâmico?

Para responder a esta pergunta olharemos para os três sistemas abaixo:



Queima de metano (CH_4) no ar. (b) Amostra de glicose ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$) em contato com o ar atmosférico. (c) Formação de iodeto de chumbo (PbI_2 – sólido amarelo) em meio aquoso. O metano queima no ar com uma chama firme, mas, como a matéria está sendo adicionada e removida, a reação não está em equilíbrio. A amostra de glicose no ar não muda de composição, porém, não está ainda em equilíbrio com seus produtos de combustão. Uma vez formado todo o iodeto de chumbo, este entra em equilíbrio com a formação dos íons de chumbo (Pb^{2+}) e iodo (I^-).

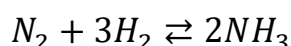
Temos nas imagens acima três reações químicas ocorrendo; à primeira vista, parece que não estão mudando. Entretanto, quando o metano, CH_4 , queima com uma chama constante para formar o gás dióxido de carbono e água, a reação de combustão não está em equilíbrio porque a composição não é constante (reagentes continuam a ser adicionados e os produtos se dissipam, sem reagir). A amostra de glicose não muda, mesmo se a deixarmos por um longo tempo. Porém, a glicose não está em equilíbrio com os produtos de sua combustão (dióxido de carbono e água) porque a velocidade da combustão é extremamente lenta na temperatura ambiente. Já na formação do iodeto de chumbo a reação direta é observada pela formação do precipitado amarelo de iodeto de chumbo, PbI_2 . O término da formação do precipitado indica que o estado de equilíbrio foi alcançado. Uma vez estabelecido o equilíbrio químico, embora não se observe mais qualquer modificação macroscópica no sistema, as reações direta e inversa continuam a se processar com velocidades iguais.

Podemos estabelecer assim dois critérios para identificar um equilíbrio químico:

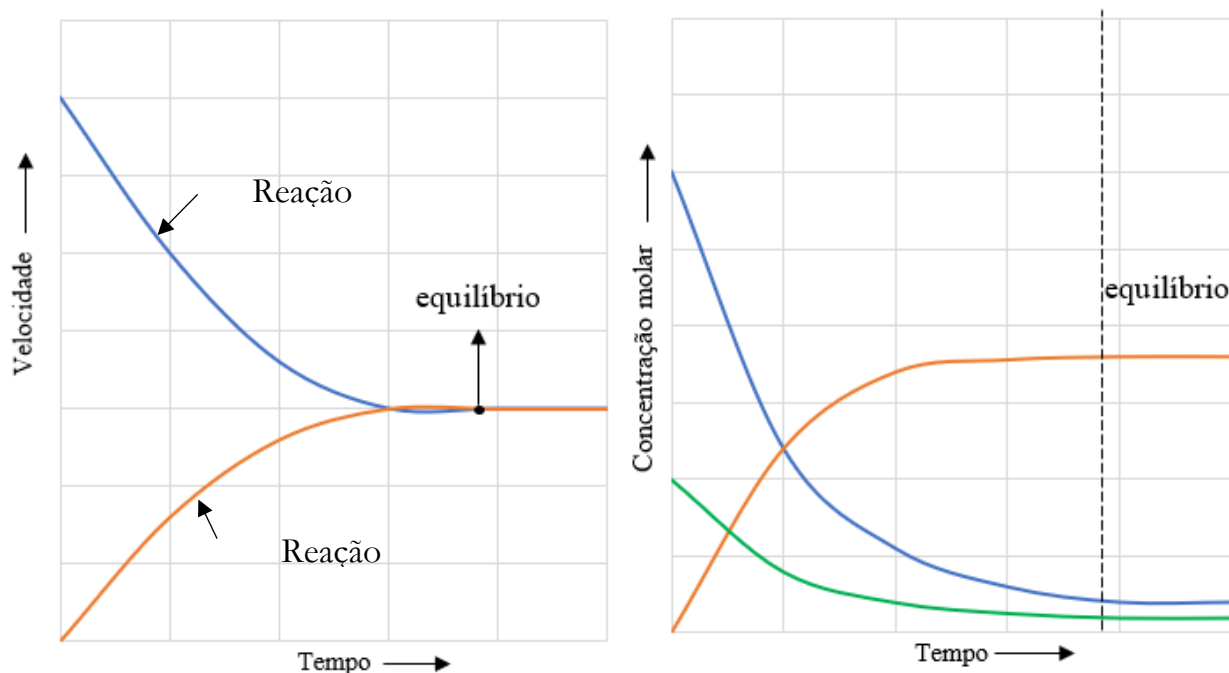
- A reação direta e a reação inversa estão ocorrendo.
- Elas estão fazendo isso na mesma velocidade (logo, não existe mudança aparente).

As reações químicas atingem um estado de equilíbrio dinâmico, no qual a velocidade das reações direta e inversa é a mesma e não há mudança de composição.

Voltemos um pouco a analisar a velocidade da reação de formação da amônia:



Como já dissemos, as reações reversíveis, após certo tempo, atingem um estado no qual a rapidez (ou velocidade) da reação é igual nos dois sentidos. Nessa situação, dizemos que a reação alcançou um estado de equilíbrio químico. Esse estado é alcançado, em outras palavras, quando a concentração de reagentes e produtos permanece constante. Podemos verificar isto graficamente:



Assim, podemos ver que em termos da velocidade da reação, o equilíbrio é estabelecido quando a velocidade da reação direta se iguala à velocidade da reação inversa e, em termos da concentração dos reagentes e produtos, o equilíbrio é estabelecido quando esta permanece constante. É importante notar que isto acontece no mesmo intervalo de tempo.

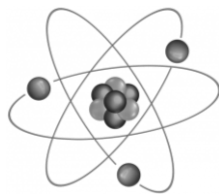
EQUILÍBRIOS HOMOGÊNEOS E HETEROGÊNEOS

O equilíbrio pode ser classificado como homogêneo – quando reagentes e produtos se encontram na mesma fase – ou heterogêneos – quando há espécies em fases diferentes.

Nos equilíbrios heterogêneos, reagentes e produtos nos estados sólido e líquido não interferem no estado de equilíbrio quando suas quantidades variam.

ATIVIDADES

1. Qual a diferença entre uma reação química reversível e uma irreversível? Dê algum exemplo.
2. O que é equilíbrio químico? Quando este equilíbrio é atingido?
3. O que significa dizer que todos os equilíbrios químicos são dinâmicos?



AULA 35

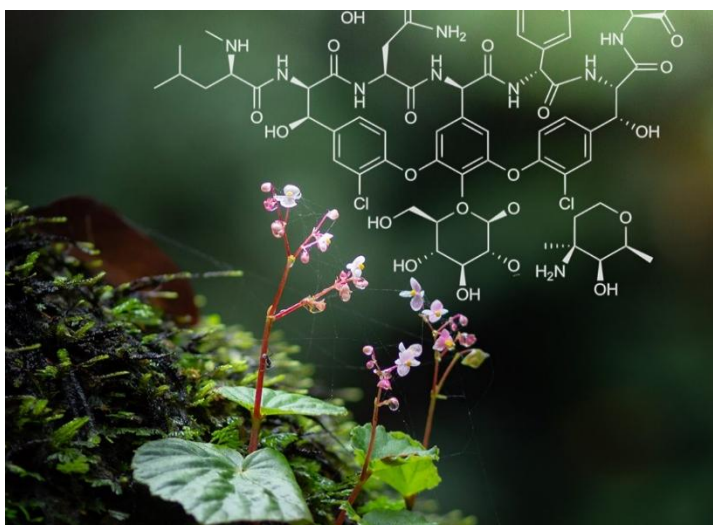
EQUILÍBRIO EM MEIO AQUOSO



osso estudo de Química já se alongou por quase dois anos e, neste tempo, pudemos dar os princípios desta ciência que estuda a transformação da matéria, ou segundo Aristóteles, a geração e a corrupção da matéria. Todo este movimento a nível material expresso pela Lei de Lavoisier: “Na natureza nada se cria, nada se perde, tudo se transforma” pode-se constatar com nossos sentidos, sobretudo na “área” que chamamos de Química Inorgânica. Conforme nossos estudos foram avançando vimos que existe uma relação entre estas transformações químicas e efeitos físicos, na chamada Fisico-Química, que é justamente o campo no qual estamos inseridos neste momento.

É notável também que os equilíbrios químicos são a expressão das transformações dinâmicas da matéria e, assim sendo, são reações que ocorrem, sobretudo, nos organismos que a todo o momento interagem com o meio, ou seja, nos organismos vivos. Neste fato é que está a importância das reações químicas em meio aquoso. Começamos, a partir desta aula, a fazer a ligação entre a química inorgânica (química do “mundo” inanimado) e a química orgânica (química do “mundo” animado). Obviamente um ser vivo, por menor ou mais simples que seja, não pode ser resumido à matéria e suas transformações, mas as reações que nele ocorrem são diferentes das ocorridas no mundo mineral.

Para podermos avançar neste sentido e entendermos os mecanismos das reações, precisaremos buscar exemplos em uma nova Ciência: a Bioquímica. *“A bioquímica descreve em termos moleculares as estruturas, os mecanismos e os processos químicos compartilhados por todos os organismos e estabelece princípios de organização que são a base da vida em todas as suas formas. Embora a bioquímica proporcione esclarecimentos importantes e aplicações práticas na medicina, na agricultura, na nutrição e na indústria, a sua preocupação primordial é com o milagre da vida em si”.*



A bioquímica tem a preocupação primordial com o milagre da vida.

Não cabe no escopo deste texto um tratado de bioquímica, mas qualquer pessoa que tenha honestidade intelectual, ao se deparar com tamanha complexidade e perfeição, deve maravilhar-se e chegar à conclusão de que todo o mistério da vida, seja do menor e mais simples ser vivo, aos maiores e mais complexos, sendo o ser humano a síntese da Criação, não é um “simples fruto do acaso” e sim uma obra divinamente pensada e realizada milagrosamente.

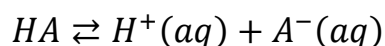
Devido a esta limitação de conteúdo, restringiremos este estudo às reações em meio aquoso, ou seja, reações que ocorrem onde o principal solvente é a água, uma vez também que a água é importantíssima tanto para todos os processos vitais dos seres vivos, quanto para processos industriais na fabricação de grande parte de tudo o que usamos, sendo, por isso, chamada de solvente universal. Contudo, os princípios apresentados, podem ser aplicados em qualquer meio líquido de diferentes solventes. Se as reações ocorrem em meio aquoso, é previsível que estas reações ocorram com as substâncias na forma de íons, por isso, começaremos entendendo o que é a constante de ionização.

CONSTANTE DE IONIZAÇÃO

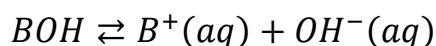
Constante de ionização: é a constante de equilíbrio de reações que envolvem íons.

Soluções aquosas de ácidos e bases também são encontradas na situação de equilíbrio, que pode ser representada simplificada da seguinte maneira:

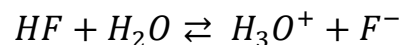
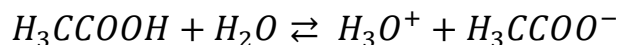
Ácidos



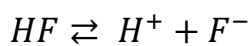
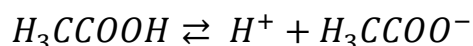
Bases



Vamos considerar os equilíbrios em soluções aquosas do H_3CCOOH e HF :



Uma vez que em equilíbrios aquosos, a água apresenta concentração em mol/L constante, não faz parte da constante de ionização. Assim, esses equilíbrios podem ser representados simplificada por:



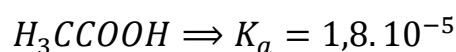
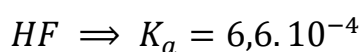
As expressões da constante de equilíbrio correspondem às suas constantes de ionização, que, nos ácidos, são representadas por K_a .

$$K_a = \frac{[H^+][H_3CCOO^-]}{[H_3CCOOH]}$$

$$K_a = \frac{[H^+][F^-]}{[HF]}$$

Observando as expressões, podemos perceber que, quanto maior a concentração em mol/L de íons, maior será o valor de K_a , e mais forte será o ácido.

Experimentalmente, temos:



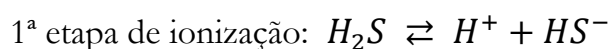
Comparando os valores das constantes de ionização de ambos os ácidos, podemos concluir que o ácido acético, que é o mais fraco, apresenta a menor constante de ionização.

Portanto, quanto maior o valor da constante de ionização, mais ionizado está o ácido e maior será a sua força.

Os valores das constantes de ionização de muitos ácidos já foram determinados experimentalmente e encontram-se tabelados à mesma concentração e temperatura. Por meio dos valores tabelados, podemos comparar a força desses ácidos:

Constante de ionização dos ácidos (K_a) em solução aquosa a 25 °C		
Ácido clorídrico	$HCl \rightleftharpoons H^+ + Cl^-$	muito grande
Ácido sulfúrico	$H_2SO_4 \rightleftharpoons H^+ + HSO_4^-$	muito grande
	$HSO_4^- \rightleftharpoons H^+ + SO_4^{2-}$	$1,2 \cdot 10^{-2}$
Ácido fosfórico	$H_3PO_4 \rightleftharpoons H^+ + H_2PO_4^-$	$7,5 \cdot 10^{-3}$
	$H_2PO_4^- \rightleftharpoons H^+ + HPO_4^{2-}$	$6,2 \cdot 10^{-8}$
	$HPO_4^{2-} \rightleftharpoons H^+ + PO_4^{3-}$	$4,4 \cdot 10^{-13}$
Ácido carbônico	$H_2CO_3 \rightleftharpoons H^+ + HCO_3^-$	$4,3 \cdot 10^{-7}$
	$HCO_3^- \rightleftharpoons H^+ + CO_3^{2-}$	$5,6 \cdot 10^{-11}$
Ácido sulfídrico	$H_2S \rightleftharpoons H^+ + HS^-$	$1,1 \cdot 10^{-7}$
	$HS^- \rightleftharpoons H^+ + S^{2-}$	$1,0 \cdot 10^{-14}$
Ácido cianídrico	$HCN \rightleftharpoons H^+ + CN^-$	$6,2 \cdot 10^{-10}$
Valores de K_a Classificação	10^{-7} 10^{-2} 10^3 muito fraco fraco forte muito forte	

No caso de um ácido com mais de um hidrogênio ionizável, por exemplo, o ácido sulfídrico (H_2S), a ionização ocorrerá em duas etapas:



$$K_1 = \frac{[H^+][HS^-]}{[H_2S]}$$

$$K_1 = 1,1 \cdot 10^{-7}$$

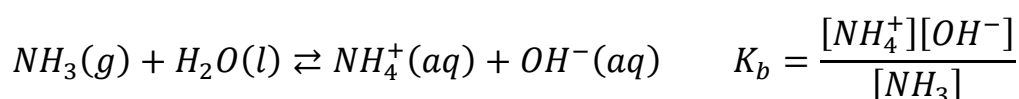
2ª etapa de ionização: $HS^- \rightleftharpoons H^+ + S^{2-}$

$$K_2 = \frac{[H^+][S^{2-}]}{[HS^-]}$$

$$K_2 = 1,0 \cdot 10^{-14}$$

Note que o valor de K_1 é bem maior do que o de K_2 , o que permite concluir que a primeira ionização ocorre com mais facilidade. Por esse motivo, seu valor será utilizado para os cálculos, desprezando-se as demais constantes.

Assim como definimos a constante de ionização para ácidos (K_a), também podemos definir a constante de ionização, ou dissociação, para as bases: K_b .



Note que, assim como em qualquer solução aquosa, a concentração da água, por ser uma constante, não aparece na expressão K_b .

ATIVIDADES

1. O que é a constante de ionização?
2. A respeito dos ácidos da tabela a seguir:

	Constante de ionização
<i>HNO₂</i>	$4,0 \cdot 10^{-4}$
<i>H₃CCOOH</i>	$1,8 \cdot 10^{-5}$
<i>HCN</i>	$7,0 \cdot 10^{-10}$
<i>HF</i>	$7,2 \cdot 10^{-4}$

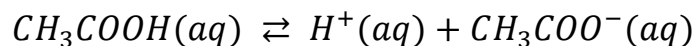
- a) equacione as suas ionizações;
- b) escreva no caderno as expressões de suas constantes de ionização;
- c) coloque-as em ordem crescente de força.

3. Considere duas soluções aquosas do ácido genérico HA, cujo valor da constante de ionização é igual a $1,6 \cdot 10^{-7}$, a 20 °C:

- a) Solução $0,01 \text{ mol/L}$ a 20 °C.
- b) Solução $0,0001 \text{ mol/L}$ a 20 °C.

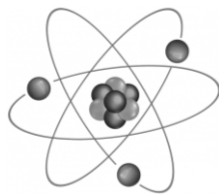
Determine o grau de ionização do ácido em ambas as soluções.

4. A reação abaixo representa a equação de equilíbrio para o ácido etanoico (ácido acético).



Usando a expressão e o valor da constante de ionização da Atividade 3, julgue como verdadeira ou falsa, as seguintes afirmações:

- a) Se for diminuída a concentração do ácido, o equilíbrio se desloca para o sentido de formação dos produtos.
- b) O ácido acético é considerado um ácido forte.
- c) Com base no valor K_i , o ácido acético apresenta dissociação completa.
- d) Se for aumentada a concentração do ácido, o equilíbrio da reação se desloca para o sentido de formação dos produtos.

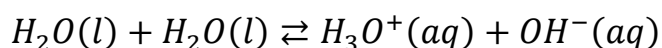


AULA 37

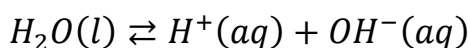
EQUILÍBRIO IÔNICO DA ÁGUA E PH



Medidas experimentais de condutibilidade elétrica e outras evidências mostram que a água, quando pura ou quando usada como solvente, ioniza-se em uma extensão muito pequena, originando o equilíbrio:

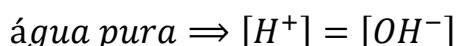


ou

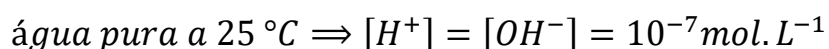


Na água pura, a concentração de íons H^+ é sempre igual à concentração de íons OH^- , pois cada molécula de água ionizada origina um íon H^+ e um íon OH^- .

Em diferentes temperaturas, a condutibilidade da água varia, ou seja, um aumento da temperatura provoca aumento de ionização. Embora a quantidade de íons H^+ e OH^- presentes no equilíbrio sofram variação em função da temperatura, as suas concentrações serão sempre iguais entre si:

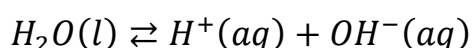


A 25 °C as concentrações em mol/L de H^+ e OH^- na água pura são iguais entre si e apresentam valor igual a 10^{-7} mol/L.



PRODUTO IÔNICO DA ÁGUA (K_w)

Considerando o equilíbrio da água:



Podemos escrever a expressão da sua constante de equilíbrio:

$$K_c = \frac{[H^+][OH^-]}{[H_2O]}, \text{ em que } [H_2O] \text{ é constante}$$

$$K_c \cdot [H_2O] = [H^+] \cdot [OH^-]$$

$$K_w = [H^+][OH^-]$$

K_w é a constante de ionização da água e cujo valor pode ser calculado a 25 °C, pois já conhecemos os valores de $[H^+]$ e $[OH^-]$ a essa temperatura:

$$K_w = [H^+][OH^-]$$

$$K_w = (10^{-7})(10^{-7})$$

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

ESCALA DE PH

O termo *pH* (potencial hidrogeniônico) foi introduzido em 1909, pelo bioquímico dinamarquês Soren Peter Lauritz Sorensen (1868-1939). O *pH* pode ser calculado por meio da expressão:

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

De maneira semelhante, podemos determinar o *pOH* (potencial hidroxiliônico) de uma solução:

$$pOH = -\log[OH^-] \text{ ou } pOH = \frac{1}{[OH^-]}$$

Veja os exemplos:

$$[H^+] = 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$$

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

$$pH = -\log [10^{-6}]$$

$$pH = -(-6) \log 10$$

$$pH = 6$$

$$[OH^-] = 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$$

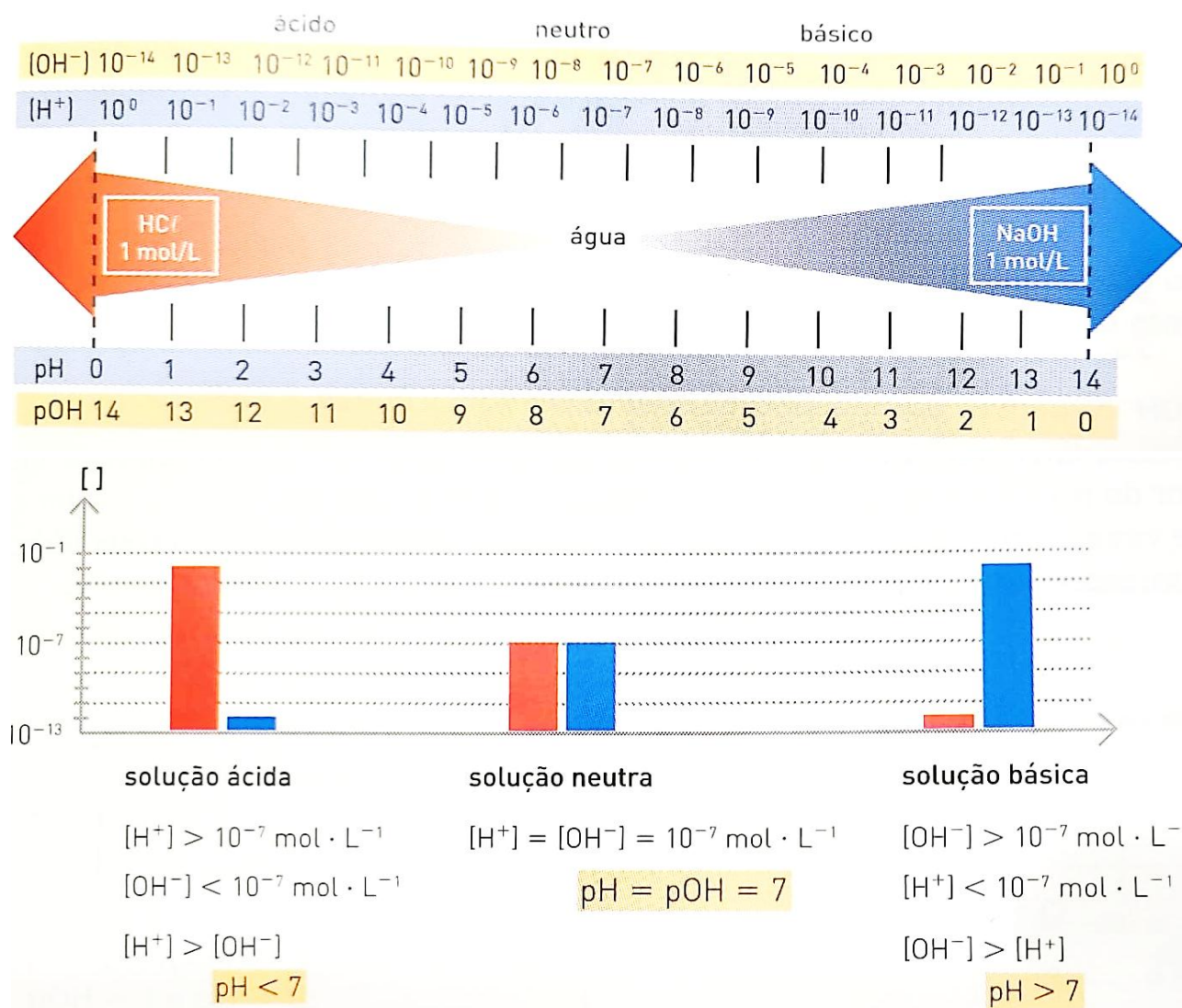
$$pOH = -\log [OH^-]$$

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

$$pOH = -(-5) \log 10$$

$$pOH = 5$$

A escala de **Ph** apresenta normalmente valores que variam de 0 a 14. O esquema a seguir mostra uma relação entre os valores de pH e as concentrações de H^+ e OH^- em água, a 25 °C.



IMPORTÂNCIA DO PH

A medida do pH não é apenas uma informação das soluções obtida através de alguma medição instrumental da concentração de íons H^+ ou OH^- , mas está relacionada, sobretudo nos organismos vivos, a importantes funções vitais.

O médico e fisiologista Claude Bernard (1813-1878), considerado um dos maiores homens da Ciência de todos os tempos, chegou a dizer sobre os seres humanos: “O desequilíbrio no ambiente interno (homeostasia) determina se microrganismos conseguem provocar doença”. Esta frase se completa ao unirmos com a citação de outro grande cientista, o fisiologista e bioquímico alemão Dr. Otto Heinrich Warburg: “Nenhuma doença, inclusive o câncer, pode existir em um ambiente alcalino”.

Nosso sangue tem o pH de 7,35 a 7,45, ou seja, levemente acima do que é considerado neutro. Uma vez que a maior parte do nosso corpo é à base de água, o nível de pH tem efeitos profundos sobre toda a saúde do corpo. Quando consumimos alimentos (normalmente os

industrializados) ou líquidos ácidos (refrigerantes), o organismo pode trabalhar em excesso para se estabilizar a níveis ideais.

O ambiente ácido favorece o crescimento e multiplicação de bactérias, vírus e fungos, pois causa redução na imunidade e aumenta a velocidade com que nossas células se desgastam e envelhecem. Em situações mais graves, o desequilíbrio no pH do corpo pode interromper totalmente as funções das células do corpo.

Em ambiente alcalino, quando o pH está acima de 7, se cria uma situação favorável à saúde, por exemplo: células cancerígenas não conseguem se multiplicar na ausência de ácido. Além disso, o pH básico está relacionado aos sistemas primários, pois melhora a eficiência com que respiramos, o sangue circula no corpo e também à eliminação de substâncias nocivas pelas excreções.

Em alguns países pelo mundo, se utiliza da água alcalina para tratamento de diversos tipos de doenças e condições.

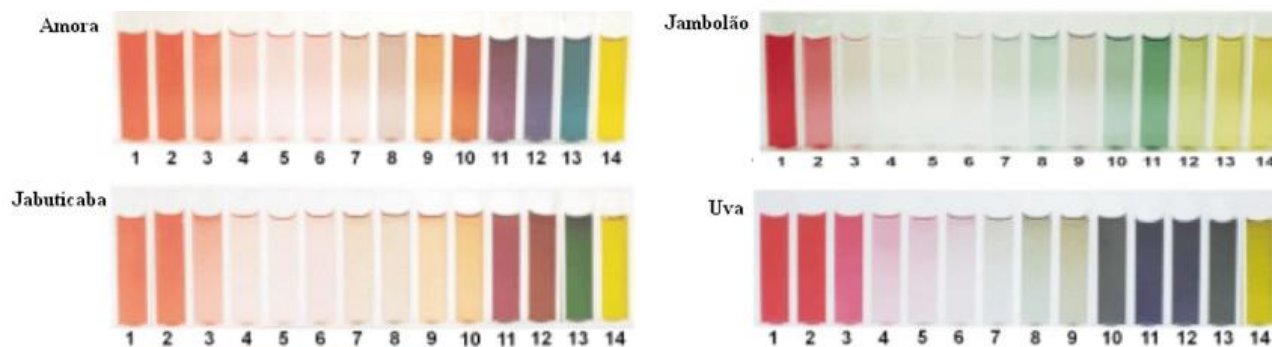
Na agricultura tem algumas plantas que se reproduzem com mais facilidade nos solos ácidos e outras nos solos básicos. Por exemplo, para o plantio do café precisa-se de um solo de pH entre 5,2-6,3, pois permite que ele tenha um bom desenvolvimento. Por outro lado, a produção de uva precisa de solos alcalinos, pois facilita muito seu crescimento devido ao seu caule fraco. A outra aplicação é na fabricação do sabão, o pH do sabão é básico, mas se for muito básico pode causar sérios danos à saúde da nossa pele, ocorrendo irritação e inflamação.



Existem plantas que se desenvolvem melhor em solo ácido e outras em solo básico. O café, por exemplo, precisa de solo ácido para se desenvolver, mas a uva necessita de um solo mais alcalino.

INDICADORES E PH

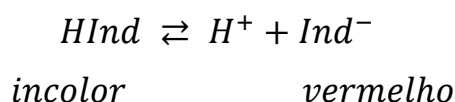
Uma maneira muito comum, mas menos precisa, de determinar o pH de uma solução é pelo uso de indicadores, substâncias que mudam de cor em função da $[H^+]$ e da $[OH^-]$, ou seja, de acordo com o pH. Já vimos um exemplo disto quando estudamos as funções inorgânicas (ácidos, bases, sais e óxidos) e fizemos um experimento com suco de repolho roxo.



Existem vários indicadores ácido-base; muitos deles são naturais, por exemplo, o suco de repolho roxo que, em uma solução neutra, apresenta coloração roxa. No entanto, quando o pH muda, a sua coloração pode variar do vermelho ao amarelo-claro. Veja, a seguir, as cores de quatro indicadores naturais em diferentes valores de pH.

Os indicadores mais comumente empregados em laboratório são sintéticos, como, por exemplo, a fenolftaleína que, da mesma forma que todos eles, quando dissolvida em água, se ioniza e origina íons, estabelecendo o equilíbrio. O indicador e a sua forma ionizada apresentam cores diferentes.

Genericamente, o comportamento de um indicador pode ser representado por:



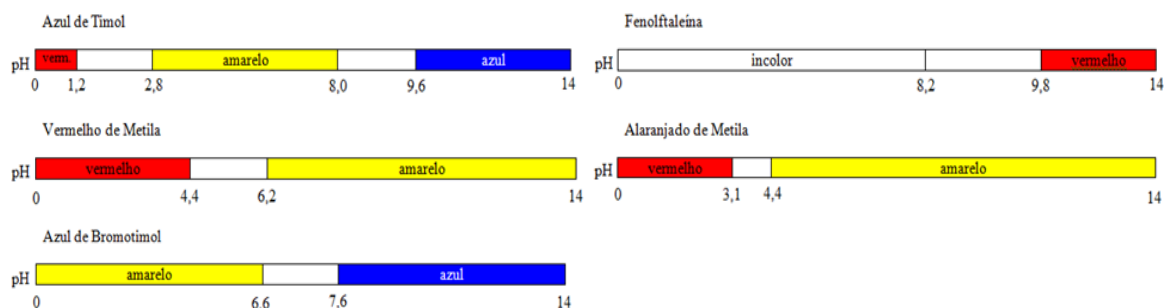
A cor da solução dependerá de qual espécie $[HInd]$ e $[Ind^-]$ estiver presente em maior concentração.

Se a esse equilíbrio adicionamos:

- Um ácido: o aumento da concentração de H^+ , pelo princípio de Le Chatelier, desloca o equilíbrio para a esquerda, e a solução torna-se incolor.
- Uma base: os íons OH^- retiram o H^+ do equilíbrio, que se desloca para a direita, e a solução torna-se vermelha.

A mudança de cor ocorre em determinados intervalos de pH, denominados faixa ou intervalo de viragem. Quando o valor do pH é inferior ao intervalo de viragem, temos uma cor; quando o valor é superior ao intervalo de viragem, temos outra cor; na faixa de viragem, temos uma cor intermediária.

Veja o intervalo de viragem de alguns indicadores:





O indicador mais utilizado em laboratório é o indicador universal, pois seu uso é bem simples e preciso. Basta molhar uma tira do papel indicador na solução e comparar com a escala de cores para determinar o pH da solução.



O pHmetro digital também tem sido muito utilizado e apresenta um resultado preciso e imediato.

ATIVIDADES

1. O produto iônico da água a 50 °C é cerca de $5 \cdot 10^{-14}$. Logo, qual é a concentração de íons H^+ (aq) na água pura a essa temperatura?
2. A concentração de íons H^+ (aq) de uma certa solução aquosa é $2,0 \cdot 10^{-5}$ mol/L. Sendo assim, nessa mesma solução qual é a concentração de íons OH^- (aq), em mol/L? Dado: $K_w = 1,0 \cdot 10^{-14}$ a 25 °C.
3. A partir dos dados da tabela a seguir, determine o pH e o pOH de cada líquido.

Líquido	$[H^+]$	$[OH^-]$
Leite	$1,0 \cdot 10^{-7}$	$1,0 \cdot 10^{-7}$
Água do mar	$1,0 \cdot 10^{-8}$	$1,0 \cdot 10^{-6}$
Coca-cola	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-11}$
Café preparado	$1,0 \cdot 10^{-5}$	$1,0 \cdot 10^{-9}$
Lágrima	$1,0 \cdot 10^{-7}$	$1,0 \cdot 10^{-7}$
Água sanitária	$1,0 \cdot 10^{-12}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$

4. Com base nos dados da tabela, podemos afirmar que as soluções:

	Soluções	$[H^+](25\text{ }^\circ\text{C})$
I	Sangue	$4 \cdot 10^{-8}$
II	Suco de laranja	$1 \cdot 10^{-3}$
III	Suco de tomate	$8 \cdot 10^{-5}$
IV	Urina	$1 \cdot 10^{-6}$
V	Lágrima	$4 \cdot 10^{-8}$
VI	Clara de ovo	$1 \cdot 10^{-8}$
VII	Vinagre	$1 \cdot 10^{-3}$

- a) I, II e III são ácidas. b) I, IV e VII são ácidas.
 c) I, V e VII são básicas. d) II, III e VI são ácidas.
 e) II, III e VII são ácidas.

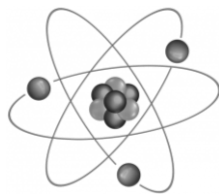
4. As informações abaixo foram extraídas de um rótulo de uma água mineral:

ÁGUA MINERAL NATURAL	
<u>Composição química provável em mg/L</u>	
Sulfato de estrôncio	0,04
Sulfato de cálcio	2,29
Sulfato de potássio	2,16
Sulfato de sódio	65,71
Carbonato de sódio	143,68
Bicarbonato de sódio	42,20
Cloreto de sódio	4,07
Fluoreto de sódio	1,24
Vanádio	0,07
<u>Características físico-químicas</u>	
pH a 25°C	10,00
Temperatura da água na fonte	24°C
Condutividade elétrica	$4,40 \times 10^{-4}$ ohms/cm
Resíduo de evaporação a 180°C	288,00 mg/L
<u>CLASSIFICAÇÃO:</u>	
"ALCALINO-BICARBONATADA, FLUORETADA, VANÁDICA"	

Uma pessoa conhecedora de alguns indicadores de pH, resolveu fazer uma brincadeira. Pegou algumas garrafas vazias dessa água mineral e encheu-as com água da torneira (pH entre 6,5 e 7,5). Após juntar as garrafas que não foram abertas, desafiou seus colegas a adivinharem, pingando algum dos indicadores de pH da tabela abaixo, quais garrafas ele havia enchido e quais eram da fonte de água mineral.

Indicador	Cores conforme o pH
Azul de bromotimol	amarelo em $pH \leq 6,0$; azul em $pH \geq 7,6$
Vermelho de metila	vermelho em $pH \leq 4,8$; amarelo em $pH \geq 6,0$
Fenolftaleína	incolor em $pH \leq 8,2$; vermelho em $pH \geq 10,0$
Alaranjado de metila	vermelho em $pH \leq 3,2$; amarelo em $pH \geq 4,4$

Quais indicadores podem ser usados para diferenciar as duas águas?



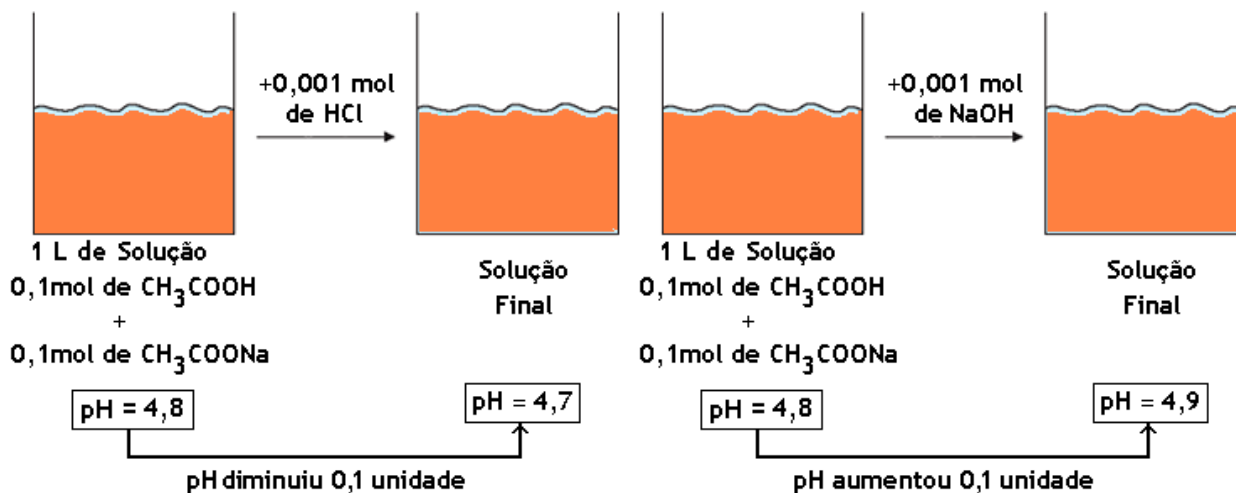
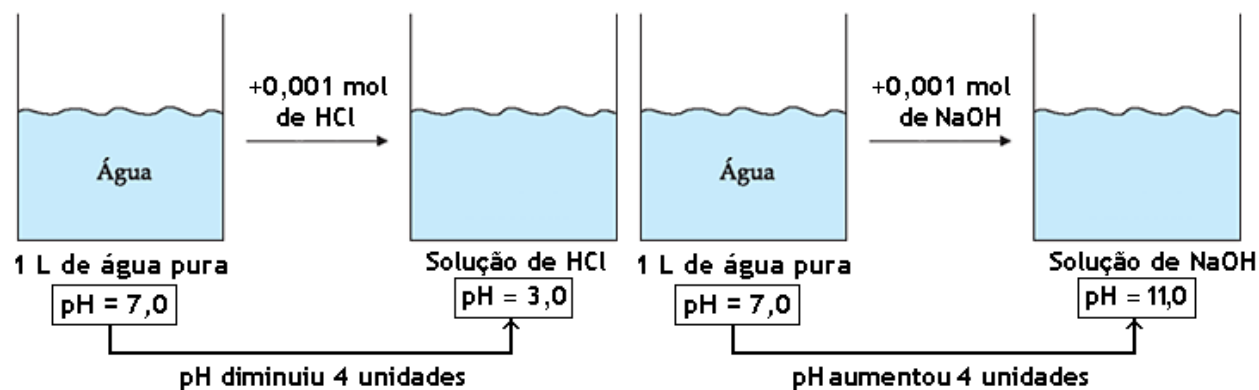
AULA 41

SOLUÇÃO TAMPÃO



natureza criada por Deus é algo fascinante. É evidente que a vida é o maior dos mistérios da natureza, mas mesmo nos sistemas não vivos, existem fenômenos e mecanismos interessantíssimos, um destes é a solução tampão. **Solução tampão ou solução tamponada é aquela que, ao adicionarmos uma pequena quantidade de ácido ou base, mesmo que fortes, mantém o seu pH praticamente invariável.**

Considere as seguintes situações:



Perceba que a adição de uma pequena quantidade de um ácido forte ou de uma base forte à água pura, provoca uma alteração brusca no pH do meio (variação de 4 unidades).

Verifique, também, que a adição da mesma quantidade do ácido ou da base à solução formada pelo ácido acético e acetato de sódio provoca uma alteração muito pequena no pH desta solução.

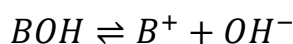
Esta solução formada por ácido acético e acetato de sódio é uma **solução tampão**.

COMO AS SOLUÇÕES TAMPÃO CONSEGUEM MANTER O SEU pH PRATICAMENTE CONSTANTE?

Vamos imaginar uma solução tampão constituída por uma base fraca (BOH) e um sal (BA) derivado desta base.

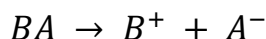
Nesta solução, ocorrem os seguintes fenômenos:

– Pequena dissociação da base:



Na solução predominam fórmulas da base BOH .

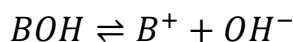
– Dissociação total do sal:



Na solução predominam íons B^+ e A^- .

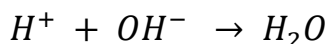
Observação: Note que o íon B^+ é comum à base e ao sal.

Ao juntarmos a esta solução uma base forte, esta irá liberar íons OH^- , que serão consumidos pelo equilíbrio:



Como consequência, este equilíbrio desloca-se para a esquerda, e com isso a basicidade da solução não aumenta e o pH não sofre variação. Perceba que não irá faltar o íon B^+ para que o equilíbrio acima se desloque para a esquerda, uma vez que a dissociação do sal $BA \rightarrow B^+ + A^-$ fornece uma boa reserva deste íon.

Se juntarmos à solução tampão um ácido qualquer, este irá se ionizar colocando íons H^+ em solução. Estes íons H^+ serão consumidos pelos íons OH^- resultantes da dissociação da base, e, desta forma, a acidez não aumenta e o pH não muda.



Perceba que não irão faltar íons OH^- para reagir com o H^+ do ácido, pois a base BOH é fraca, e o estoque de fórmulas BOH que continuará se dissociando e fornecendo OH^- é muito grande.

Desta forma, conseguimos compreender que a solução tampão só resistirá às variações de pH até que toda base BOH ou todo sal BA sejam consumidos. A resistência que uma solução tampão oferece às variações de pH recebe o nome de **efeito tampão**.

Caso a solução tampão fosse constituída por um ácido fraco e um sal derivado deste ácido, a explicação para o comportamento desta solução seria semelhante à anterior.

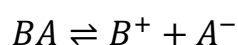
Concluimos, então, que uma solução tampão é usada sempre que se necessita de um meio com pH praticamente constante e preparada dissolvendo-se em água:

- um ácido fraco e um sal derivado deste ácido;
- uma base fraca e um sal derivado desta base.

CÁLCULO DO pH DE UMA SOLUÇÃO TAMPÃO

Vamos supor uma solução tampão constituída por um ácido fraco (HA) e um sal (BA) derivado deste ácido.

Neste caso, teremos:



Deduzindo a expressão da constante do equilíbrio para o ácido fraco, temos:

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

Como o ácido é fraco, a sua concentração praticamente não varia durante a ionização, e a quantidade de íon A^- produzida é muito pequena. Por outro lado, o sal se dissocia totalmente, produzindo quase todo íon A^- , presente na solução.

$$[HA] \cong [\text{Ácido}] \text{ e } [A^-] \cong [\text{Sal}]$$

Portanto, a expressão da constante de equilíbrio ficará:

$$K_a = [H^+] \cdot \frac{[\text{Sal}]}{[\text{Ácido}]}$$

Aplicando logaritmo aos dois membros da equação, teremos:

$$\begin{aligned} \log K_a &= \log[H^+] + \log \frac{[\text{Sal}]}{[\text{Ácido}]} \\ -\log[H^+] &= -\log K_a + \log \frac{[\text{Sal}]}{[\text{Ácido}]} \end{aligned}$$

Assim, temos:

$$pH = pK_a + \log \frac{[\text{Sal}]}{[\text{Ácido}]}$$

Para uma solução tampão de base fraca e um sal derivado desta base, podemos demonstrar que:

$$\text{Como } pH + pOH = 14, \text{ neste caso ficamos com: } pH = 14 - pOH$$

Com isso teremos:

$$pH = 14 - pK_b + \log \frac{[\text{Sal}]}{[\text{Ácido}]}$$

SOLUÇÃO TAMPÃO DO SANGUE HUMANO

Os fluidos biológicos são tamponados, utilizando, para isso, várias substâncias (ácidos, bases e sais) que existem no organismo. O sangue humano apresenta, normalmente, pH em torno de 7,4. Um aumento ou diminuição de 4 décimos neste valor, causa morte do indivíduo. Os sucos digestórios também são tamponados, pois as enzimas que catalisam as reações orgânicas atuam em determinadas faixas de pH.

O pH dos fluidos corporais deve permanecer dentro de limites próximos. A morte pode resultar de aumentos ou diminuições relativamente pequenos de pH. A razão para nossa sensibilidade ao pH depende das enzimas que catalisam as reações químicas do corpo. Sua atividade cai rapidamente quando o pH muda. Uma vez que as enzimas desempenham papel tão crucial, sua inativação pode ser fatal.

Os tampões do plasma sanguíneo são as primeiras defesas do corpo contra as mudanças do pH interno. Seu papel é manter o pH sanguíneo dentro dos limites 7,35 a 7,45. Se o pH do sangue de uma pessoa cai abaixo de 7,35, diz-se que ela está com **acidose**, ou baixo pH sanguíneo. A acidose causa desorientação, coma e finalmente morte. Se o pH sobe além de 7,45, diz-se que ela está com **alcalose**, ou alto pH sanguíneo. A alcalose pode causar respiração fraca e irregular, câibras musculares e convulsões. A acidose e a alcalose podem ser “respiratória”, resultando de mudanças na concentração de H_2CO_3 ou “metabólicas”, resultando de mudanças na concentração de HCO_3^- .



O sangue é um exemplo extraordinário de solução tampão.

A **acidose respiratória** ocorre às vezes em pessoas com pneumonia, enfisema, poliomielite, ou em pacientes anestesiados, porque estas condições podem interferir na respiração. Seu nível de H_2CO_3 sobe porque CO_2 suficiente não é exalado. O sistema nervoso responde à acidose, tentando aumentar a velocidade e a intensidade da respiração a fim de diminuir a pressão de CO_2 .

A **alcalose respiratória** resulta do outro extremo, ou seja, hiperventilação, ou respiração aumentada. Neste caso, muito CO_2 é perdido pelos pulmões. A pressão de CO_2 cai e a concentração de H_2CO_3 é reduzida abaixo do valor normal. Um ataque de ansiedade ou histeria pode, às vezes, fazer com que uma pessoa respire muito rapidamente. Nestas condições, o pH sanguíneo pode subir a 7,6 ou 7,7, dentro de minutos. O sistema nervoso responde à alcalose, baixando a velocidade de respiração para aumentar a pressão de CO_2 e a concentração de H_2CO_3 .

Como foi mencionado, a acidose e a alcalose podem resultar de mudanças na concentração de HCO_3^- . Acidose metabólica, ou baixa concentração de HCO_3^- , pode resultar

de desidratação severa ou de diabetes mellitus não tratada. Alcalose metabólica, ou alta concentração de HCO_3^- , pode resultar de vômito ou overdose de antiácidos.

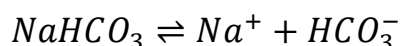
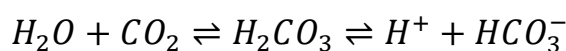
A tabela seguinte resume as mudanças que ocorrem em cada uma destas quatro condições:

CONDIÇÃO	DISTÚRBIO	pH
Acidose respiratória	P_{CO_2} <i>sobe</i>	<i>diminui</i>
Alcalose respiratória	P_{CO_2} <i>cai</i>	<i>aumenta</i>
Acidose metabólica	HCO_3^- <i>diminui</i>	<i>diminui</i>
Alcalose metabólica	HCO_3^- <i>aumenta</i>	<i>aumenta</i>

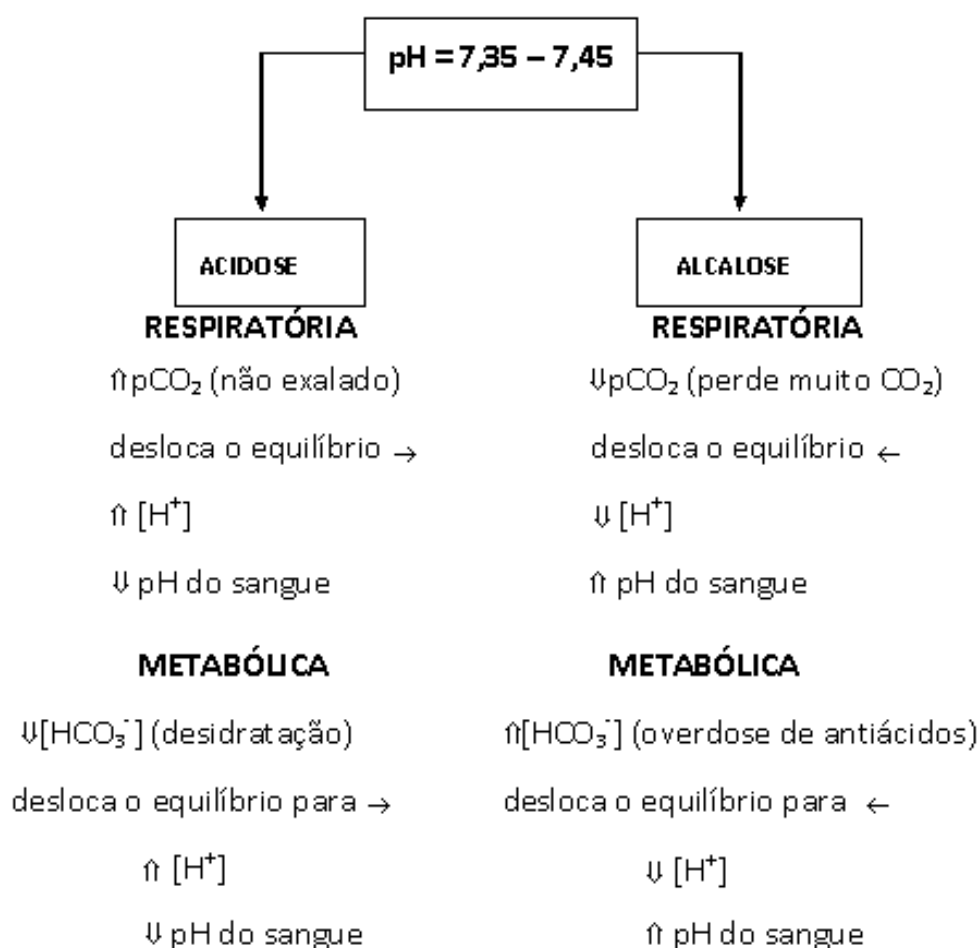
Para diagnosticar a condição ácido-base de um paciente, uma amostra de sangue arterial é retirada. Medidas de pH , P_{CO_2} e CO_2 (H_2CO_3) total são então realizadas.

Esquemáticamente, temos a seguinte solução tampão no sangue:

Tampão $\text{H}_2\text{CO}_3/\text{HCO}_3^-$



Responsável pela manutenção do pH do sangue:



ATIVIDADES

1. O que é uma solução tampão?
2. Quais são as substâncias químicas necessárias para termos uma solução tampão em meio aquoso?
3. A adição de uma pequena quantidade de ácido ou base produzirá uma variação desprezível no pH da solução de:

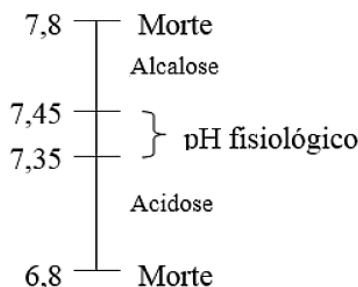
- a) NH_4Cl b) $NH_4Cl/NaOH$ c) NH_4Cl/HCl
d) $NH_4Cl/NaCl$ e) NH_4Cl/NH_4OH

4. Considere as substâncias abaixo:

- I. CH_3CH_2OH II. CH_3COONa III. NH_4OH
IV. H_2CO_3 V. CH_3COOH

Quais são as duas substâncias com as quais pode-se, convenientemente, preparar uma solução tampão?

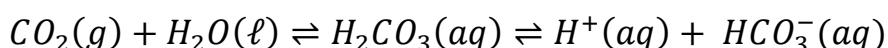
5. No plasma sanguíneo há um sistema tampão que contribui para manter seu pH dentro do estreito intervalo 7,35 a 7,45. Valores de pH fora desse intervalo ocasionam perturbações fisiológicas:



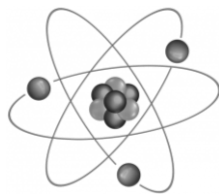
Entre os sistemas químicos abaixo qual representa um desses tampões?

- a) H_2CO_3/HCO_3^- b) H^+/OH^- c) HCl/Cl^- d) NH_3/OH^- e) glicose/frutose

6. A acidose metabólica é causada pela liberação excessiva, na corrente sanguínea, de ácido lático e de outras substâncias ácidas resultantes do metabolismo. Considere a equação envolvida no equilíbrio ácido-base do sangue e responda ao que se pede.



- a) Explique de que forma o aumento da taxa de respiração, quando se praticam exercícios físicos, contribui para a redução da acidez metabólica.
- b) O uso de diuréticos em excesso pode elevar o pH do sangue, causando uma alcalose metabólica. Explique de que forma um diurético perturba o equilíbrio ácido-base do sangue.



AULA 45

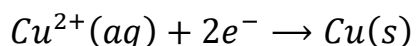
POTENCIAL DE REDUÇÃO E OXIDAÇÃO



a pilha de Daniell, os eletrodos são de zinco (Zn) e cobre (Cu). Tanto os íons $\text{Zn}^{2+}(\text{aq})$ como os íons $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$ têm certa tendência de receber elétrons; porém, os íons $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$ são os que sofrem redução.

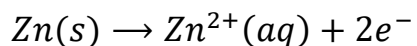
Pode-se concluir que a tendência do $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$ de sofrer redução é maior que a do $\text{Zn}^{2+}(\text{aq})$.

Assim, dizemos que os íons Cu^{2+} **têm maior potencial de redução (E_{red})**.



$$E_{\text{red}}\text{Cu}^{2+} > E_{\text{red}}\text{Zn}^{2+}$$

Nessa pilha, como os íons Cu^{2+} sofreram redução, o zinco sofrerá oxidação, o que nos permite concluir que ele apresenta maior **potencial de oxidação (E_{oxi})**.



$$E_{\text{oxi}}\text{Zn}^{2+} > E_{\text{oxi}}\text{Cu}^{2+}$$

Em uma pilha, a espécie que apresenta maior E_{red} sofre redução e, portanto, a outra espécie, de maior E_{oxi} , sofre oxidação.

O potencial de redução é, portanto, a potencialidade (no sentido próprio desta palavra) que uma espécie química tem para sofrer a redução, ou seja, para receber elétrons. E o potencial de oxidação é a potencialidade que uma espécie química tem para sofrer oxidação, ou seja, para ceder elétrons.

POTENCIAL DE UMA PILHA

Nas pilhas, os elétrons fluem do eletrodo onde ocorre oxidação (ânodo) para o eletrodo onde ocorre redução (cátodo) através do fio externo. Se colocarmos nesse fio um aparelho denominado **voltímetro**, conseguiremos medir a **força eletromotriz (fem ou E)** da pilha.

O valor indicado pelo voltímetro, em volts (V), corresponde à força eletromotriz da pilha. Nas pilhas comuns, esse valor aparece indicado na embalagem externa da pilha.

Trata-se as pilhas como geradores ideais, isto é, aqueles cuja resistência interna é considerada desprezível em relação ao circuito elétrico que alimentam.

A diferença de potencial ou ddp (ΔE) de uma pilha, depende das espécies químicas envolvidas, das suas concentrações e da temperatura. Por este motivo, o ΔE é medido na chamada **condição-padrão**, que corresponde a espécies com concentração **1 mol/L** e possíveis gases envolvidos com pressão de **1 bar** a 25 °C. Na condição-padrão, a diferença de potencial da pilha será representada por ΔE^0 .

O ΔE^0 de uma pilha corresponde à diferença entre os potenciais de redução das espécies envolvidas, e seu cálculo pode ser feito pela equação a seguir:

$$\Delta E^0 = (E_{red\ maior}^0) - (E_{red\ menor}^0)$$

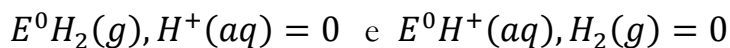
Ou

$$\Delta E^0 = (E_{cátodo}^0) - (E_{ânodo}^0)$$

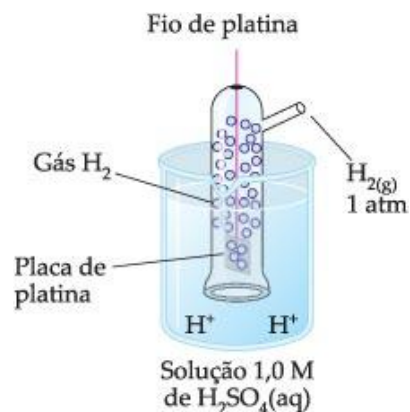
MEDIÇÃO DOS POTENCIAIS

Para determinar o E_{red} das diversas espécies, foi escolhido como padrão, o eletrodo de hidrogênio, que consiste em um fio de platina (Pt) no interior de um tubo de vidro preenchido com gás hidrogênio (H_2) à pressão de 1 atm. O fio de platina liga-se a uma placa de platina em que o $H_{2(g)}$ fica adsorvido, e a platina não participa da reação. O conjunto está imerso em uma solução ácida, em que a concentração dos íons H^+ é 1 mol/L, à pressão de 1 atm.

Por convenção, foi atribuído a esse eletrodo o valor **zero**, tanto para seu E_{red}^0 como para o E_{oxi}^0 .



Vamos agora construir o esquema de uma pilha em que um dos eletrodos será o hidrogênio e, assim, poderemos determinar os E^0 das outras espécies.



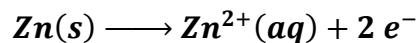
O eletrodo padrão de hidrogênio é usado como referência para a determinação dos potenciais de outras espécies.

PILHA DE ZINCO E HIDROGÊNIO

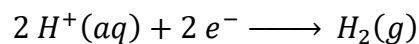
Quando um eletrodo padrão de hidrogênio é acoplado a uma semicélula com eletrodo de zinco, ele funciona como cátodo, onde ocorre redução.

O eletrodo de zinco é o ânodo onde ocorre oxidação.

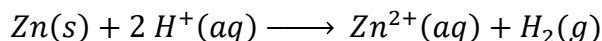
No eletrodo de Zn ocorreu oxidação –
ânodo



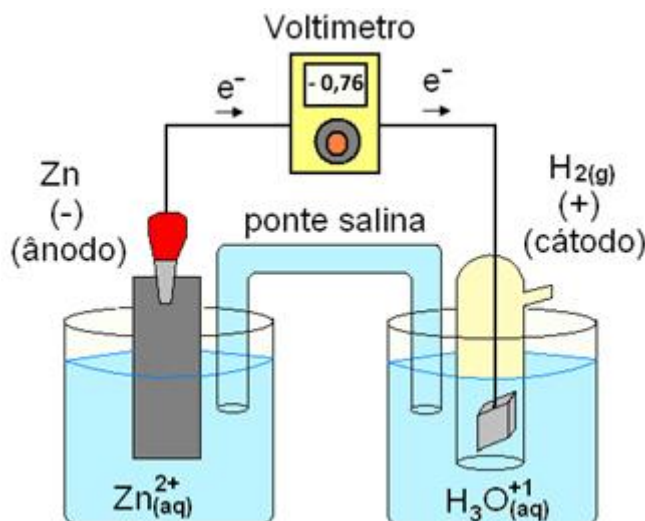
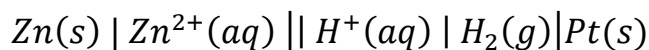
No eletrodo de H_2 ocorreu redução –
cátodo



Reação global



Esta pilha pode ser representada por:



Como o hidrogênio (H^+) se reduziu, seu potencial de redução é maior que o do Zn e, aplicando o ΔE^0 indicado pelo voltímetro, temos:

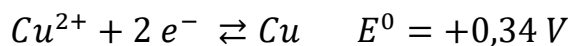
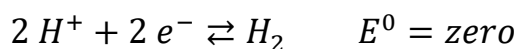
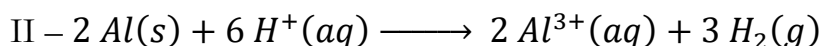
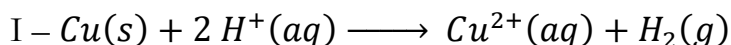
$$\Delta E^0 = \left(E_{\text{H}^{+}(aq), \text{H}_2(g)}^0 \right) - \left(E_{\text{Zn}^{2+}(aq), \text{Zn}(s)}^0 \right)$$

$$0,76 \text{ V} = (0) - \left(E_{\text{Zn}^{2+}(aq), \text{Zn}(s)}^0 \right)$$

$$E_{\text{Zn}^{2+}(aq), \text{Zn}(s)}^0 = -0,76 \text{ V}$$

ATIVIDADES

1. Se adicionarmos uma solução aquosa de ácido clorídrico a duas panelas, uma de cobre e outra de alumínio, teoricamente, podemos imaginar as reações:

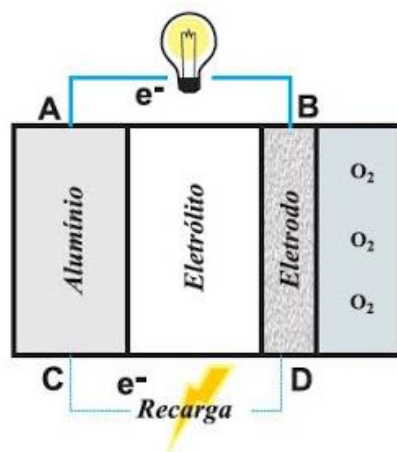


a) Indique, na equação I, qual espécie se reduz e qual se oxida.

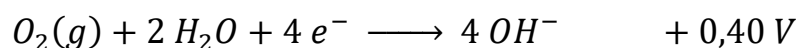
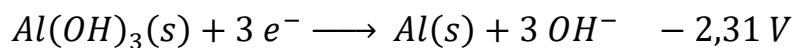
b) Calcule o ΔE^0 para a equação I.

- c) Esse processo é ou não espontâneo?
- d) Indique, na equação II, qual espécie se reduz e qual se oxida.
- e) Calcule o ΔE^0 para a equação II.
- f) Esse processo é ou não espontâneo?
- g) A panela de alumínio será corroída pelo ácido?

2. Uma das aplicações mais interessantes para o alumínio é sua utilização em pilhas alumínio-oxigênio. Essas pilhas são muito compactas e têm grande capacidade de gerar energia, embora apresentem baixa eficiência de recarga. Uma pilha alumínio-oxigênio é representada a seguir.



Considere as semirreações de redução dadas a seguir:



- a) Escreva a equação e calcule a força eletromotriz desta pilha.
- b) Indique o sentido do fluxo de elétrons durante a recarga da pilha. Justifique sua resposta.

3. Os quatro frascos apresentados a seguir contêm soluções salinas de mesma concentração molar, a 25 °C. Em cada frasco, encontra-se uma placa metálica mergulhada na solução

I

II

III

IV

			E^0 redução (V)
Zn^{2+}	$+ 2e^-$	$\longrightarrow Zn$	-0,76
Fe^{2+}	$+ 2e^-$	$\longrightarrow Fe$	-0,44
Sn^{2+}	$+ 2e^-$	$\longrightarrow Sn$	-0,14
Cu^{2+}	$+ 2e^-$	$\longrightarrow Cu$	+0,34

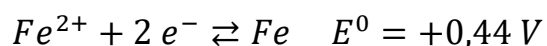
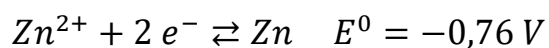
- a) Identifique o frasco em que ocorre reação química espontânea e escreva a respectiva reação.

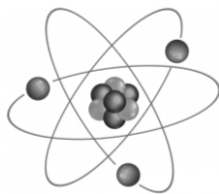
b) Sabendo que o frasco III contém 304 gramas de $FeSO_4$ em 2 litros de solução, determine a concentração, em g/L, da solução de $ZnSO_4$ no frasco I.

4. Os cavaleiros usavam elmos de ferro e devido às batalhas e viagens estavam sujeitos a intempéries constantes. Na época de chuva tinham dificuldade para abrir seus elmos, explique por quê.

Suponha a seguinte situação: o elmo de um dos cavaleiros é adornado com rebites de ouro, enquanto o do outro com rebites de zinco. Curiosamente, após inúmeras chuvas, um dos elmos emperra mais que o outro. Explique por quê.

Potencial-padrão de eletrodo





AULA 50

ASPECTOS QUANTITATIVOS DA ELETRÓLISE

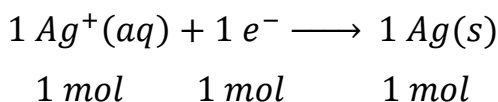


anto em uma célula galvânica como em uma célula eletrolítica, os elétrons são liberados no ânodo, através de um circuito externo, e atingem o cátodo. O número de elétrons que sai do ânodo é igual ao número de elétrons que chega ao cátodo, ou seja, o número de elétrons perdidos por uma espécie será igual ao número de elétrons recebidos por outra.

A relação entre o número de elétrons transferidos e a quantidade de matéria da espécie oxidada ou reduzida foi estabelecida em 1834 por Michael Faraday (1791-1867), em um trabalho baseado em experimentos, denominado *Doctrine of definite electro-chemical action*.

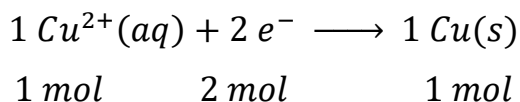
Para entendermos essa relação, veja dois exemplos:

1. Na eletrólise em meio aquoso de $AgNO_3$ ocorre a deposição do metal prata (Ag), segundo a semirreação:



1 mol de e^- provoca a deposição de 1 mol de $Ag(s)$.

2. Na eletrólise em meio aquoso de $Cu(NO_3)_2$ ocorre a deposição do metal cobre (Cu), segundo a semirreação:



2 mol de e^- provoca a deposição de 1 mol de $Cu(s)$.

Pelos exemplos podemos notar que a quantidade de uma substância produzida é proporcional ao número de mol de elétrons que circula no circuito.

Em 1909, Robert Andreus Millikan (1868-1953) determinou que a carga elétrica de um elétron é igual a $1,6 \cdot 10^{-19} C$ (C é o símbolo da unidade de carga elétrica coulomb) e, como sabemos que 1 mol de elétrons corresponde a $6,02 \cdot 10^{23} e^-$, a quantidade de carga transportada pela passagem de 1 mol de elétrons é dada pelo produto desses dois valores, ou seja:

$$1,6 \cdot 10^{-19} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} = 9,65 \cdot 10^4 C$$

Assim, $9,65 \cdot 10^4 C$ ou $96500 C$ é a quantidade de carga transportada por 1 mol de elétrons, e essa quantidade é denominada constante de Faraday (1 F):

$$1 \text{ mol de elétrons } (= 6,02 \cdot 10^{23} e^-) \xrightarrow{\text{transporta}} 9,65 \cdot 10^4 C = 1 \text{ faraday} = 1 F$$

A quantidade de carga (Q), expressa em coulomb (C), que circula em um circuito elétrico, está relacionada com a intensidade da corrente elétrica (i), expressa em ampère (A), e o tempo, expresso em segundos (s).

A expressão matemática que mostra essa relação é:

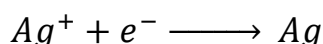
$$Q = i \cdot t$$

carga = corrente . tempo

As origens destas expressões e seus significados físicos irão ser apresentados melhores na disciplina de Física; por enquanto, vejamos alguns exemplos relacionados com os aspectos quantitativos da eletrólise.

Exemplo 1: Um pequeno crucifixo recebeu um “banho de prata” (prateação) por um processo eletrolítico. Sabendo que nessa deposição o Ag^+ se reduz a Ag e que a quantidade de carga envolvida no processo foi de $0,01 \text{ faraday}$. Qual é a massa de prata depositada?

O primeiro passo é escrevermos a reação química balanceada:



A partir desta, vemos que a proporção entre os íons de prata e os elétrons é de 1 mol para 1 mol, ou seja:

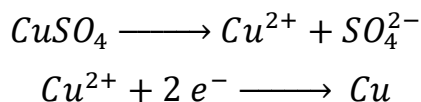
$$1 \text{ mol de } e^- \text{ --- } 1 \text{ mol de } Ag$$

Como 1 mol de elétrons = 1 faraday e pela tabela periódica a massa atômica da prata é 108 g, temos:

$$\begin{array}{l} 1 \text{ mol de } e^- \text{ --- } 1 \text{ mol de } Ag \\ 1 \text{ faraday --- } 108 \text{ g de } Ag \\ 0,01 \text{ faraday --- } x \\ x = \frac{0,01 F \cdot 108 \text{ g}}{1 F} \Rightarrow x = 1,08 \text{ g de } Ag \end{array}$$

Exemplo 2: Se considerarmos que a quantidade de carga igual a 9650 C é responsável pela deposição de cobre quando é feita uma eletrólise de $CuSO_4(aq)$, qual será a massa de cobre depositada?

Novamente, o primeiro passo é escrever as equações químicas balanceadas:



A partir das reações vemos que 2 mol de e^- produz 1 mol de Cu . Como a massa molar do cobre é 64 g/mol, temos:

$$\begin{array}{rcl} 2 \text{ mol de } e^- & - & - & - & 1 \text{ mol de } Cu \\ 2 \cdot (96500 \text{ C}) & - & - & - & 64 \text{ g} \\ 9650 \text{ C} & - & - & - & x \end{array}$$

$$x = \frac{9650 \text{ C} \cdot 64 \text{ g}}{2 \cdot 96500 \text{ C}} \Rightarrow x = 3,2 \text{ g de } Cu$$

Exemplo 3: Em uma pilha de flash antiga, o eletrólito está contido em uma lata de zinco, que funciona como um dos eletrodos. Que massa de Zn é oxidada a Zn^{2+} durante a descarga desse tipo de pilha, por um período de 30 minutos, envolvendo uma corrente de $5,36 \cdot 10^{-1} A$?

Como temos aqui algumas informações que não estamos acostumados, é preciso primeiro organizá-las. É dado que a corrente elétrica é de $5,36 \cdot 10^{-1} A$, ou seja,

$$i = 5,36 \cdot 10^{-1} A$$

Esta é fornecida por um intervalo de tempo de 30 min. Como a unidade de tempo utilizada são os segundos, precisamos fazer a conversão:

$$t = 30 \text{ min} = 30 \cdot 60 = 1800 \text{ s}$$

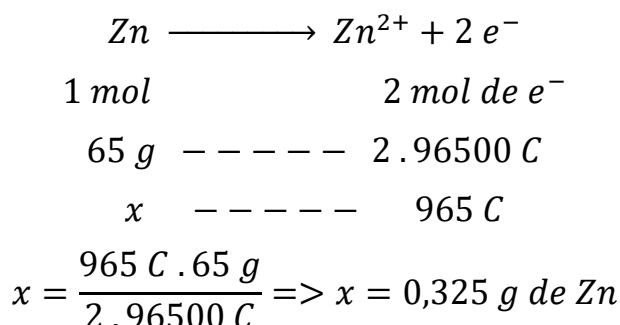
Assim, agora que deixamos evidentes a corrente elétrica e o tempo que a corrente passa pelo circuito, podemos calcular a carga (Q) total fornecida:

$$Q = i \cdot t$$

$$Q = 5,36 \cdot 10^{-1} \cdot 1800$$

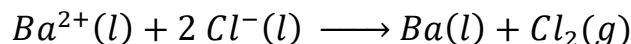
$$Q = 965 \text{ C}$$

Agora, escrevendo a reação química balanceada, e sabendo de $M_{Zn} = 65 \text{ g/mol}$, temos:



ATIVIDADES

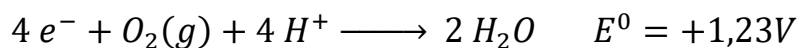
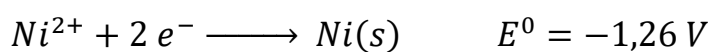
1. O cloreto de bário é um pó branco que, inalado, pode causar lesões no cérebro e desordem intestinal. A eletrólise ígnea do $BaCl_2$, cuja reação global é:



Quando se utiliza uma corrente elétrica de 0,80 A durante 30 minutos, quantas gramas de bário são produzidas?

2. Em uma célula eletrolítica contendo solução de $NiSO_4$ foram imersos dois eletrodos inertes. Determine a massa de níquel metálico e a de gás oxigênio produzidas após a passagem, pela célula, de uma corrente de 4,0 A durante 1,0 h.

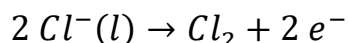
Dado: 1 mol de Ni = 58,7 g; 1 mol de O_2 = 32,0 g



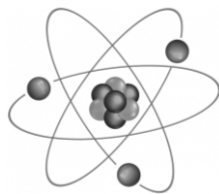
3. Qual é a massa de cobre que é depositada no cátodo de uma célula eletrolítica quando por ela passa uma corrente de 1 A durante 420 segundos?

Dados: massa atômica $Cu = 64 g.mol^{-1}$, constante de Faraday = $96485 C.mol^{-1}$; $Cu^{2+}(aq) + 2 e^{-} \rightarrow Cu(s)$ (reação no cátodo).

4. A indústria eletroquímica moderna produz atualmente milhões de toneladas de substâncias químicas. A semirreação abaixo mostra a formação de cada molécula quando elétrons passam pelo circuito na eletrólise:



A partir dessas informações, calcule o volume (L) de gás cloro (CNTP) que se forma, após o tempo de 100 s, com intensidade igual a 9,65 A.



AULA 55

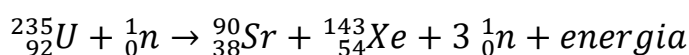
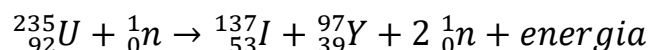
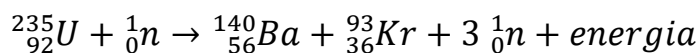
FISSÃO NUCLEAR



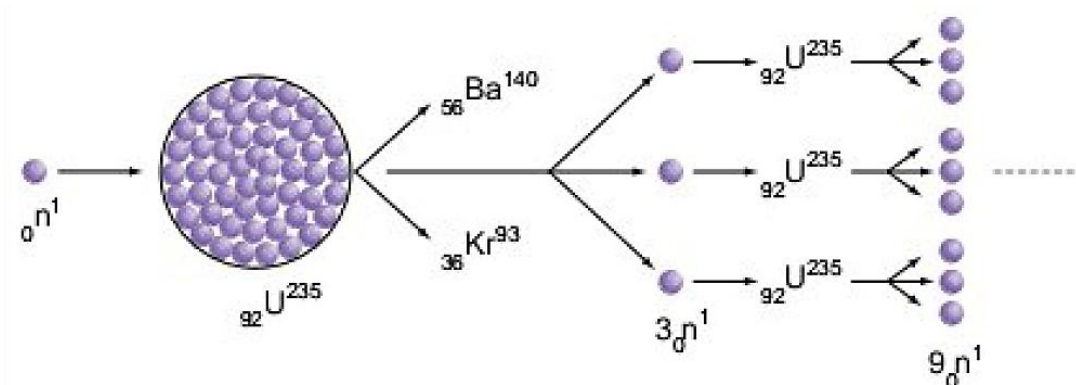
fissão nuclear é o processo nuclear mais empregado atualmente, pois é o processo que faz funcionar as usinas nucleares em todo o mundo, com o intuito de obtenção de energia; além de ser o processo que desencadeia a detonação da bomba atômica, que possui um poder destrutivo 10 milhões de vezes maior que o do trinitrotolueno (TNT).

Fissão nuclear é o processo de transmutação nuclear que quebra um núcleo grande em outros menores, com grande liberação de energia.

Existe a fissão de vários radionuclídeos, embora as fissões com urânio enriquecido ($^{235}_{92}\text{U}$) sejam as mais comuns. Vejamos os principais exemplos de fissões nucleares nas equações a seguir:



Esquematicamente:



Reação em cadeia da fissão nuclear do urânio enriquecido.

Notemos como esta reação de fissão nuclear é perigosa e pode fugir totalmente ao controle. Esta é uma reação em cadeia, pois produz maior número de nêutrons do que consome.

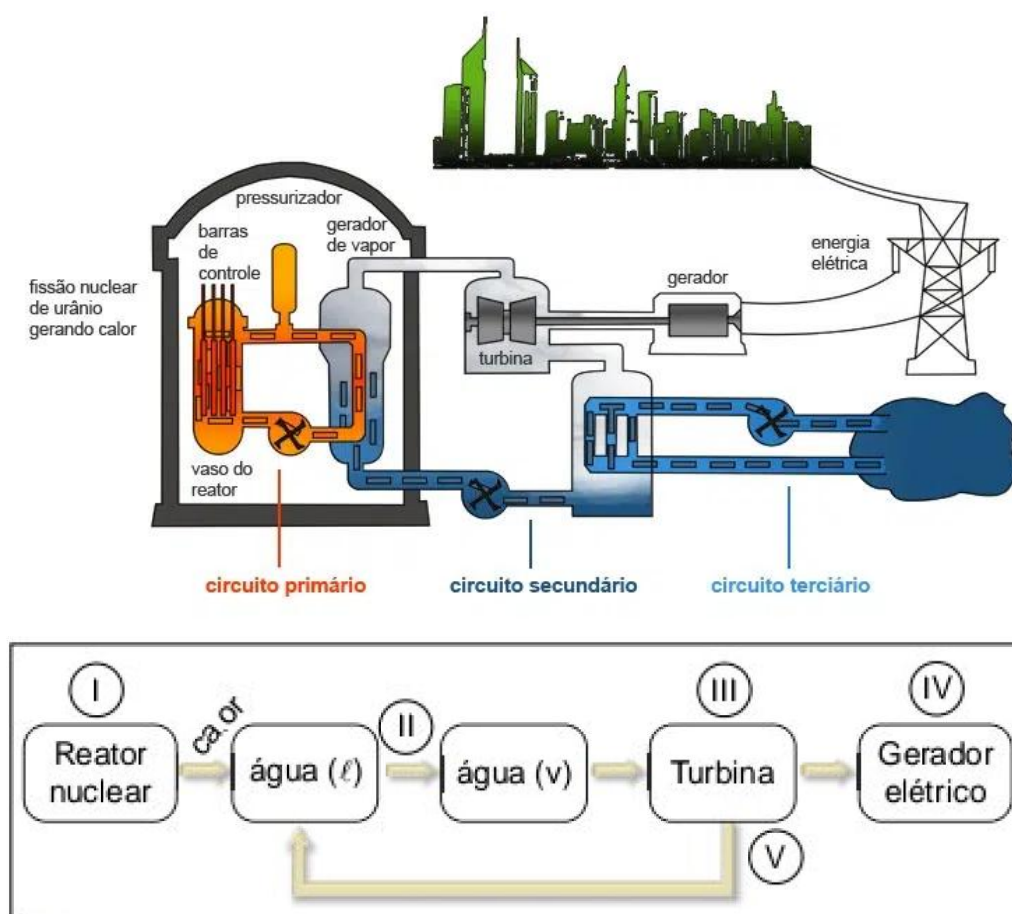
Inicialmente, um único nêutron chocou-se com o núcleo do átomo de $^{235}_{92}\text{U}$ (urânio enriquecido), gerando dois núcleos menores (*Ba* e *Kr*) e mais três nêutrons. Mas é justamente

o bombardeamento dos nêutrons que desencadeia a reação de fissão. Como agora o número de nêutrons é maior, serão três urânios a serem quebrados, com a liberação do triplo de energia.

Posteriormente, nove, vinte e sete, oitenta e um... até que a energia liberada seja tão grande que o sistema entre em colapso e exploda. É isso o que ocorre nas bombas atômicas; mas, nas usinas nucleares, o homem já desenvolveu a tecnologia para o controle desse processo. Com isso, as chances de explosão durante a geração de energia são mínimas, apesar de possíveis.

COMO FUNCIONA UMA USINA NUCLEAR

Vejamos através de dois esquemas o funcionamento de uma usina nuclear:



Esquema simplificado do funcionamento de uma usina nuclear.

- I. Dentro do reator nuclear ocorre a reação de fissão do urânio enriquecido ($^{235}_{92}\text{U}$), que libera enorme quantidade de energia térmica, que é transferida para a água líquida. Nesse caso, houve transformação de energia nuclear em energia térmica.
- II. A água líquida passa para o estado de vapor por absorção do calor proveniente do reator nuclear. Esses vapores, através de um duto, passam com grande velocidade pelas paletas de uma turbina, as quais começam a girar com enorme frequência.

- III. A energia cinética do vapor-d'água é transferida para as paletas da turbina, que estão ligadas a um gerador elétrico. Nesse momento, parte da energia nuclear está convertida em energia mecânica.
- IV. Como a turbina está ligada a um gerador elétrico, há a transformação de energia mecânica da turbina em energia elétrica.
- V. Os vapores de água passam por um resfriamento (que geralmente ocorre na água do mar ou de um rio), condensam-se, para receber novamente o calor do reator, e vaporizam-se, para mover a turbina e completar este processo, que é cíclico para a água.

No Brasil, a energia nuclear representa apenas 2,6% da energia produzida, mas, na França, a porcentagem de energia proveniente de fonte nuclear supera os 70%. O maior problema com relação a esse tipo de energia é o que fazer com o lixo que sobra dentro do reator, que é altamente radioativo e, portanto, danoso. Normalmente, como a quantidade de lixo radioativo não é grande (em comparação com a quantidade de energia produzida) estoca-se o lixo em galões de chumbo, que são enterrados, até que a radioatividade chegue a níveis abaixo dos críticos.



Usina nuclear brasileira em Angra ds Reis, Rio de Janeiro.

Como dissemos a tecnologia da geração de energia através de reações nucleares foi sendo aperfeiçoada ao longo das décadas, contudo esta história também é marcada por alguns poucos acidentes, mas com grandes proporções. O mais famoso talvez tenha sido na usina de Chernobil.

O **desastre de Chernobil** foi um acidente nuclear catastrófico ocorrido entre 25 e 26 de abril de 1986 no reator nuclear nº 4 da Usina Nuclear de Chernobil, perto da cidade de Pripiate, no norte da Ucrânia Soviética, próximo da fronteira com a Bielorrússia Soviética.



Localização da Usina de Chernobil.

O acidente ocorreu durante um teste de segurança, no início da madrugada, que simulava uma falta de energia da estação, durante a qual os sistemas de segurança de emergência e de regulação de energia foram intencionalmente desligados. Uma combinação de falhas inerentes no projeto do reator, bem como dos operadores dos reatores que organizaram o núcleo de uma maneira contrária à lista de verificação para o teste, resultou em condições de reação descontroladas. A água superaquecida foi instantaneamente transformada em vapor,

causando uma explosão de vapor destrutiva e um subsequente incêndio que jogou grafite ao ar livre e produziu correntes ascendentes consideráveis por cerca de nove dias.

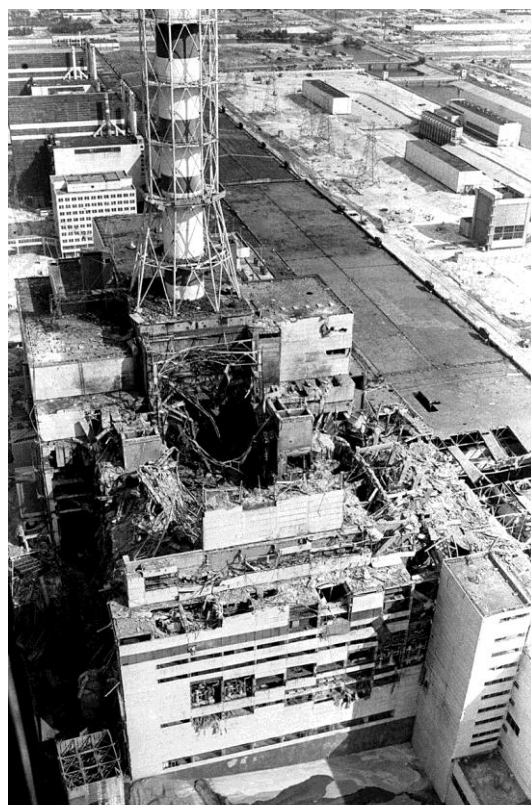
O fogo foi finalmente contido em 4 de maio de 1986. As plumas de produtos de fissão lançadas na atmosfera pelo incêndio precipitaram-se sobre partes da União Soviética e da Europa Ocidental. O inventário radioativo estimado que foi liberado durante a fase mais quente do incêndio foi aproximadamente igual em magnitude aos produtos de fissão aerotransportados liberados na explosão inicial.

O número total de vítimas, incluindo os mortos devido ao desastre, continua a ser uma questão controversa e disputada. Durante o acidente, os efeitos da explosão de vapor causaram duas mortes dentro da instalação: uma imediatamente após a explosão e uma por uma dose letal de radiação. Nos próximos dias e semanas, 134 militares foram hospitalizados com síndrome aguda da radiação (SAR), dos quais 28 bombeiros e funcionários morreram em meses. Além disso, cerca de quatorze mortes por câncer induzido por radiação entre esse grupo de 134 sobreviventes ocorreram nos dez anos seguintes. Entre a população em geral, um excedente de 15 mortes infantis por câncer de tireoide foi documentado em 2011. Levará mais tempo e pesquisa para determinar definitivamente o risco relativo elevado de câncer entre os funcionários sobreviventes, aqueles que foram hospitalizados inicialmente com SAR e a população em geral.

A catástrofe de Chernobil é considerada o acidente nuclear mais desastroso da história, tanto em termos de custo quanto de baixas. É um dos dois únicos acidentes de energia nuclear classificados como um evento de nível 7 (a classificação máxima) na Escala Internacional de Acidentes Nucleares. A luta para salvaguardar cenários com potencial para uma catástrofe maior, juntamente com os esforços posteriores de descontaminação do entorno da usina, envolveu mais de 500 mil trabalhadores (denominados liquidadores) e custou cerca de 18 bilhões de rublos soviéticos.



A usina de Chernobil em 2006, com o sarcófago visível.



Fotografia tirada do reator 4 vários meses após o desastre. O reator 3 pode ser visto atrás da chaminé de ventilação.

Os restos do prédio do reator número 4 foram colocados em uma grande cobertura chamada "Estrutura de Abrigo", mas conhecida como "sarcófago". O objetivo da estrutura era reduzir a dispersão dos restos de poeira e detritos radioativos dos destroços, limitando assim a contaminação radioativa e a proteção do local contra intempéries. O

sarcófago foi concluído em dezembro de 1986, numa época em que o que restava do reator estava entrando na fase de desligamento a frio. O invólucro não foi planejado para ser usado como um escudo de radiação, mas foi construído rapidamente como segurança ocupacional para os funcionários dos outros reatores não danificados na usina, como o número 3, que continuou a produzir eletricidade até o ano de 2000. Uma equipe internacional incluiu o prédio número 4 do reator e o sarcófago original em um novo e maior revestimento de última geração em 2017. O acidente motivou a melhoria da segurança em todos os reatores RBMK projetados pela União Soviética, o mesmo tipo de Chernobil, dos quais dez continuavam a alimentar redes elétricas em 2019.

O outro único acidente nuclear classificado como nível 7 aconteceu em 2011, na usina nuclear de Fukushima, no Japão.

O Acidente nuclear de Fukushima Daiichi refere-se a uma série de eventos que ocorreram na usina nuclear de Fukushima Daiichi, localizada na costa nordeste do Japão, na qual houve derretimento de três dos seis reatores nucleares da usina. O desastre teve início em 11 de março de 2011, quando um terremoto de magnitude 9,0 atingiu a região. Esse terremoto gerou um tsunami devastador que atingiu a usina, resultando em uma série de falhas nos sistemas de resfriamento dos reatores nucleares.



Localização da Usina nuclear de Fukushima, no Japão.

As ondas do tsunami inundaram os geradores de energia de emergência, que eram essenciais para manter o resfriamento dos reatores nucleares. Como resultado, os reatores começaram a superaquecer, levando à fusão do núcleo em três dos seis reatores da usina. Isso resultou na liberação de materiais radioativos para o meio ambiente.

Durante o acidente ocorreram várias explosões associadas aos reatores afetados. As explosões foram desencadeadas por acumulação de hidrogênio, resultante da degradação térmica do revestimento de zircônio dos elementos combustíveis devido à falta de resfriamento adequado. A primeira explosão ocorreu em 12 de março de 2011, no Reator 1.



Imagem de 16 de março de 2011 dos quatro prédios dos reatores danificados. Da direita para a esquerda: Unidades 1, 2, 3 e 4.

Esta explosão danificou a estrutura do prédio do reator. A segunda explosão aconteceu em 14 de março de 2011, desta vez no Reator 3. Esta explosão foi mais intensa e destruiu parte do prédio do reator. Há indícios de que também foi causada pela acumulação de hidrogênio. Apesar de não ter sofrido uma explosão diretamente relacionada à fusão do núcleo, o Reator 4 enfrentou incêndios em seu prédio devido ao vazamento de

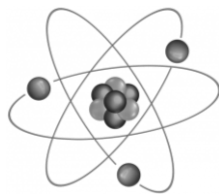
hidrogênio do Reator 3. O incêndio não resultou em uma explosão destrutiva.

Após o acidente, pelo menos 164.000 residentes das áreas circundantes foram deslocados permanente ou temporariamente (voluntariamente ou por ordem de evacuação). Esta resposta resultou em pelo menos 51 mortes, sendo mais atribuídas ao estresse subsequente ou ao medo de riscos radiológicos.

O desastre teve impactos enormes na indústria nuclear global, provocou preocupações sobre a segurança nuclear e gerou debates sobre o uso de energia nuclear em muitos países. O governo japonês e a operadora da usina, Tokyo Electric Power Company (TEPCO), têm trabalhado desde então para desativar a usina e lidar com os desafios associados à descontaminação da área afetada. O custo financeiro associado à desativação da usina, descontaminação da área e compensação às vítimas foi extremamente elevado. A Tokyo Electric Power Company enfrentou dificuldades financeiras graves. O acidente gerou um aumento global nas preocupações sobre a segurança nuclear. Muitos países revisaram e fortaleceram seus padrões de segurança em instalações nucleares, e o debate sobre o papel da energia nuclear na matriz energética foi intensificado.

ATIVIDADES

1. O que é a fissão nuclear?
2. Qual a diferença entre as fissões nucleares e os decaimentos radioativos?
3. Estudamos dois acidentes trágicos com usinas nucleares. Diante deste histórico, podemos afirmar que a geração de energia nuclear deve ser abandonada completamente?



AULA 58

FUSÃO NUCLEAR

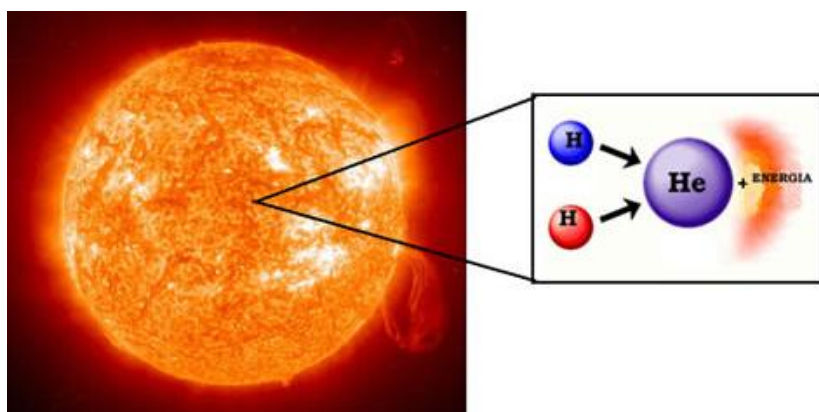


Sol é a estrela mais próxima e, por isso, importante para a vida na Terra. É constante a energia por ele gerada que ilumina, aquece e permite que as plantas e as algas façam a importantíssima fotossíntese. Mas, de onde vem tanta energia? A resposta está justamente na chamada fusão nuclear.

Fusão nuclear é o processo no qual dois ou mais núcleos atômicos se juntam e formam um outro núcleo de maior número atômico.

A fusão nuclear requer muita energia para acontecer, e geralmente libera muito mais energia do que a que consome. Quando ocorre com elementos mais leves que o ferro e o níquel (que possuem as maiores forças de coesão nuclear de todos os átomos, sendo portanto mais estáveis) ela geralmente libera energia; e com elementos mais pesados, ela consome energia. Até hoje ainda não foi encontrada uma forma de controlar comercialmente a fusão nuclear, como acontece com a fissão, embora existam laboratórios de pesquisa que utilizam reatores de fusão nuclear em pesquisas científicas. Um projeto que caminha para a demonstração da viabilidade comercial do uso da fusão nuclear controlada é o ITER (*International Thermonuclear Experimental Reactor*).

O principal tipo de fusão que ocorre no interior das estrelas é o de hidrogênio em hélio, onde quatro prótons se fundem em uma partícula alfa (um núcleo de hélio), liberando dois pósitrons, dois neutrinos e energia. Mas, dentro desse processo, ocorrem várias reações individuais, que variam de acordo com a massa da estrela. Para estrelas do tamanho do Sol ou menores, a cadeia próton-próton é a reação dominante.



As reações de fusão do hidrogênio são a fonte de energia das estrelas, incluindo o Sol.

A fusão de deutério e trítio (isótopos do hidrogênio) pode gerar nêutrons, o que é perigoso e torna o processo menos eficaz. A fusão aneutrônica (*sem geração de nêutrons*) é

possível com o uso de elementos como o hélio-3 (raro na Terra), lítio e boro (abundantes na superfície terrestre), entre outros.

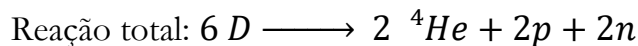
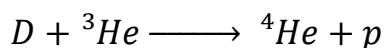
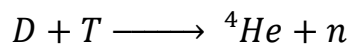
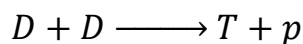
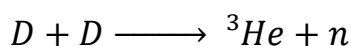
Vale ressaltar que há conservação da energia, e, portanto, pode-se calcular a massa dos quatro prótons e do núcleo de hélio, e subtrair a soma das massas das partículas iniciais daquela do produto desta reação nuclear para calcular a energia produzida.

Utilizando a equação $E = mc^2$, pode-se calcular a energia liberada, oriunda da diferença de massas. Uma vez que o valor de c é muito grande (cerca de $3 \times 10^8 \text{ m/s}$), mesmo uma massa muito pequena corresponde a uma enorme quantidade de energia. Este fato levou muitos engenheiros e cientistas a iniciarem projetos para o desenvolvimento de reatores de fusão (Tokamaks) de modo a gerar eletricidade (por exemplo, a fusão de poucos cm^3 de deutério, um isótopo de hidrogênio, produziria uma energia equivalente àquela produzida pela queima de 20 toneladas de carvão).

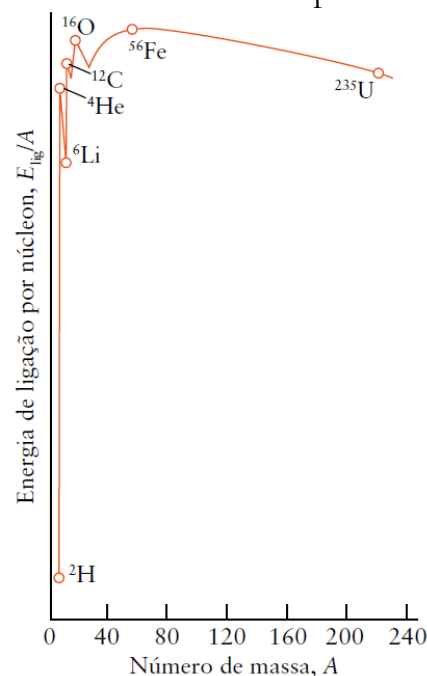
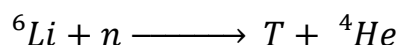
REQUISITOS PARA A FUSÃO

Podemos ver no gráfico ao lado que energia de ligação nuclear aumenta muito dos elementos leves, como o deutério, para os elementos mais pesados vizinhos. Isso significa que a energia é liberada quando os núcleos de hidrogênio se fundem para produzir os núcleos daqueles elementos. Infelizmente, a forte repulsão elétrica entre prótons torna difícil que ele se aproxime o suficiente para que ocorra a fusão. Os núcleos dos isótopos mais pesados do hidrogênio fundem-se mais facilmente porque os nêutrons adicionais contribuem para a força intensa e ajudam a capturar os prótons que se aproximam. Para conseguir a elevada energia cinética necessária para uma colisão bem-sucedida, os reatores de fusão têm de operar em temperatura acima de 10^8 K .

Um dos esquemas de fusão usa deutério (D , ^3H) na seguinte sequência de reações nucleares:



A reação total libera 3.10^8 J por grama de deutério consumido. Essa energia corresponde a energia gerada pela represa Hoover, uma represa de porte médio, operando na capacidade máxima, por aproximadamente 1 hora. O trítio adicional é fornecido para facilitar o processo. Como o trítio tem abundância natural muito baixa e é radioativo, ele é gerado no bombardeamento de lítio-6 com nêutrons na região próxima da zona da reação:



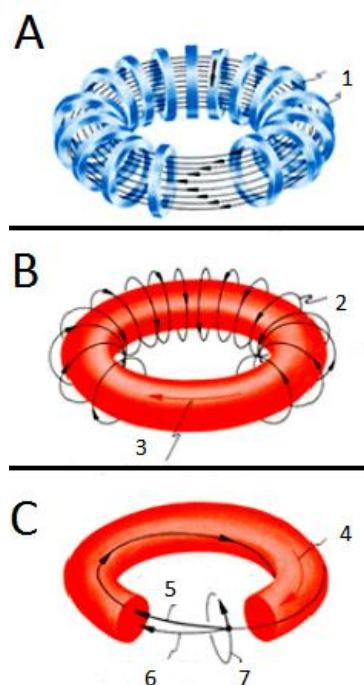
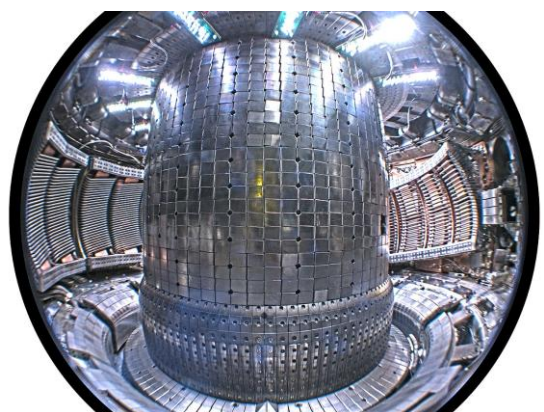
Variação da energia de ligação nuclear por núcleon. O máximo de energia nuclear por núcleon ocorre perto do ferro e do níquel. Seus núcleos têm as energias mais baixas porque são ligados mais fortemente.

A fusão nuclear é muito difícil de ser obtida, porque os núcleos com carga devem ser arremessados uns contra os outros com energia cinética extremamente alta. O modo de acelerar os núcleos a velocidades suficientemente elevadas é aquecê-los com uma explosão de fissão: esse método é usado para produzir uma explosão termonuclear, uma explosão devido à fusão nuclear. Nas “bombas de hidrogênio”, uma bomba de fissão (usando urânio ou plutônio) dispara uma bomba de fusão de lítio-6. As bombas de fusão podem ter capacidade destrutiva variável, porque não há massa crítica a ser mantida. As bombas de fusão mais comuns têm capacidade destrutiva 200 vezes maior do que as bombas de fissão que foram jogadas sobre a cidade de Hiroshima e Nagasaki, no Japão, no fim da Segunda Guerra Mundial.

Uma abordagem mais construtiva na fusão nuclear - que consegue a liberação controlada da energia nuclear - envolve o aquecimento de um plasma, ou gás ionizado, pela passagem de uma corrente elétrica. Fortes campos eletromagnéticos evitam que os íons de alta velocidade do plasma atinjam as paredes do reator. Esse método de obtenção de fusão e objeto de intensa pesquisa está começando a mostrar resultados.

Abaixo temos uma imagem e uma foto real de um tipo de reator, chamado de tokamak. Esses tipos de reatores conseguem suportar temperaturas altas, mantendo um plasma longe das paredes, durante pouco tempo, e usando técnicas de confinamento magnético.

Esses tipos de reatores estão sendo testados. E as tentativas não param, afinal de contas a fusão de uma pequena quantidade de deutério daria para fornecer energia elétrica para o mundo inteiro durante um ano.



Na sequência das imagens temos o Tokamak KSTAR, em Daejeon, Coreia do Sul; interior do Alcator C-Mod, operado de 1991 a 2016 pelo Instituto de Tecnologia de Massachusetts; representação artística de um setor do reator onde podemos identificar onde o plasma é controlado e, por fim, principais campos magnéticos do tokamak. Figura A: (1) - bobinas (azuis) que geram o campo toroidal (setas pretas); Figura B: (2) - campo magnético poloidal gerado pela corrente no plasma (3); Figura C: (6) campo toroidal + (7) campo poloidal gerando o campo resultante helicoidal (5).

FUSÃO EM PLASMA

A colisão de apenas dois núcleos de deutério gera um núcleo de Hélio mais um nêutron e libera uma energia de $5,12 \times 10^{-13}$ Joules ($3,2 \text{ Mev}$). Se esta energia fosse transferida para um grama de água, na forma de calor, a temperatura da água aumentaria de apenas $1,26 \cdot 10^{-13} \text{ }^\circ\text{C}$. Portanto, para se ter um aumento significativo de temperatura da água, gerar vapor e movimentar as turbinas de uma Usina de Energia, necessitamos de um número muito grande de reações de fusão.

Como é possível obter este grande número de reações? Colocando o maior número possível de núcleos de deutério em condições de reação. Muito fácil de responder, mas anos e anos de pesquisa em física de plasma demonstram que é muito difícil fazê-lo.

Para entender as dificuldades vamos tomar, apenas por hipótese, uma certa quantidade de átomos de deutério em estado sólido. Obviamente, um grama de deutério tem um número muito grande de átomos que, se reagissem, forneceriam muita energia. No entanto, os átomos de deutério em estado sólido estão praticamente parados e não têm energia cinética suficiente para vencer a repulsão coulombiana. Portanto, não estão em condições de realizar uma reação de fusão.

Para vencer a repulsão coulombiana deve-se aumentar a energia cinética dos átomos de deutério, o que pode ser feito aquecendo-se o sólido. Ao aumentarmos a temperatura, o sólido sofre uma transição de fase transformando-se primeiramente em um líquido e depois em um gás. No gás, uma percentagem grande das partículas tem uma energia cinética próxima da energia cinética média que é proporcional à temperatura:

$$E_{\text{cinética média}} = \left(\frac{3}{2}\right) kT$$

(onde k é a constante de Boltzmann e T é a temperatura medida em kelvin).

Assim, para vencer a repulsão coulombiana, o gás de deutério deve estar a uma temperatura de aproximadamente 116.000.000 graus Celsius. (Isto corresponde a uma energia cinética média de 10 keV.)

Esta temperatura elevada traz consigo algumas perguntas. Como aquecer um gás a esta temperatura? Como confinar um gás tão quente? Será que a matéria não se modifica a temperaturas tão altas?

As duas primeiras perguntas parecem ter uma natureza tecnológica, no entanto, a sua solução só poderá ser obtida se soubermos mais sobre a terceira indagação cuja natureza científica é evidente. Um primeiro aspecto a ser considerado é que, após uma certa temperatura, um gás usualmente constituído de átomos e moléculas sofre transformações, pois os elétrons são arrancados dos átomos e as moléculas se quebram devido à violência dos choques. Em temperaturas da ordem de 20.000 a 30.000 $^\circ\text{C}$ não haverá mais átomos e moléculas, mas apenas íons e elétrons viajando e se chocando em velocidades fantásticas.

Estes íons e elétrons não mais se comportarão como um gás, visto que, além das colisões, sentirão os efeitos do campo elétrico e magnético devido às suas cargas e correntes. Isto caracteriza um novo estado da matéria denominado plasma.

Portanto, em busca das condições adequadas de confinamento e temperatura para ocorrência de fusões nucleares, nos deparamos naturalmente com este novo estado da matéria que é o plasma. Um estudo das características do plasma vai nos permitir inclusive entender como é possível manter uma certa quantidade de substância confinada a temperaturas tão altas. Como, por exemplo, o que acontece com o Sol e todas as demais estrelas.

CARACTERÍSTICAS FUNDAMENTAIS DO PLASMA E SUAS IMPLICAÇÕES

Um plasma se caracteriza por ser um gás altamente ionizado, quase neutro e não se encontrar em equilíbrio térmico. A primeira característica (alta ionização) já foi discutida. A quase neutralidade se refere ao fato de que, embora a carga total num plasma (cargas positivas dos íons mais cargas negativas dos elétrons) seja praticamente nula, existem regiões onde se pode ter acúmulos significativos de cargas formando zonas não neutras.

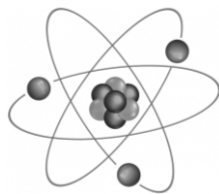
As regiões onde isso ocorre têm dimensões pequenas em comparação com as dimensões totais do plasma. O acúmulo de cargas (positivas ou negativas) vai afetar as colisões entre os íons e elétrons, pois cria pontos de atração e/ou repulsão e estabelece campos de força. Deste modo, o movimento de uma partícula se modificará apenas por choques com contato direto, mas poderão ainda sentir os efeitos da presença de partículas distantes através dos campos de força.

A quase-neutralidade pode ainda gerar movimentos coerentes de um grande número de partículas. Estes movimentos, denominados movimentos coletivos, ocorrem, por exemplo, quando um número grande de íons (cargas positivas) se separa de um número grande de elétrons. Nesta situação, surgem forças atrativas que tendem a restaurar a neutralidade, isto é, aproximam as cargas opostas. Isto causa um movimento oscilatório no qual as cargas opostas se aproximam e se afastam. A aplicação de campos externos pode também gerar movimentos coletivos tais como correntes ou mesmo ondas. Portanto, um plasma difere muito de um gás, pois neste último as partículas só sentem a presença das outras quando sofrem uma colisão. Em um plasma as interações de longo alcance geradas pelos campos fazem com que os movimentos de partículas distantes sejam correlacionados. Existem dentro de um plasma dois processos competitivos: de um lado os movimentos coletivos e do outro as colisões.

As colisões tendem a destruir a coerência, isto é, a natureza ordenada dos movimentos coletivos, pois espalham as partículas erraticamente. Em um projeto de fusão nuclear em plasma se pretende obter uma solução de compromisso entre os dois processos. Isto é, pretende-se utilizar a coerência dos movimentos coletivos para propiciar um número grande de colisões que gerem fusão. Como os dois processos são antagônicos esta solução de compromisso não é fácil.

ATIVIDADES

1. Quais as possíveis vantagens da fusão nuclear em relação a fissão nuclear para a produção de energia?
2. Quais as principais dificuldades tecnológicas atuais desta aplicação?



AULA 61

OS MÉTODOS RADIOMÉTRICOS



amos agora passar para o estudo dos métodos radiométricos. Antes, porém, mesmo já tendo estudado o desenvolvimento desta nova ciência dentro da Química, será oportuno fazemos uma breve retrospectiva histórica, pois o ponto central das datações radiométricas é justamente o tempo de meia-vida dos radioisótopos. O desenvolvimento dos métodos radiométricos pode ser compreendido a partir de várias descobertas históricas importantes.

1895 – Wilhelm Roentgen descobriu os raios X.

1898 – Pierre e Marie Curie criaram o termo radioatividade.

1899 – J.J. Thompson descobriu os elétrons.

1911 – Ernest Rutherford descreveu a natureza do núcleo atômico.

1914 – Rutherford descobriu os prótons.

1935 – James Chadwick descobriu os nêutrons.

Por volta de 1905, Rutherford e seus colaboradores desenvolveram os primeiros métodos de datação usando radioisótopos.

Nos processos de desintegração radioativa, um elemento radioativo (pai) se transforma em um elemento radiogênico (filho). Por exemplo, o isótopo radioativo de Potássio-40 (^{40}K – *sólido*), que é instável, transforma-se em Argônio-40 (^{40}Ar – *gás*) ou Cálcio-40 (^{40}Ca – *sólido*), através de uma desintegração alfa.

Os métodos radiométricos baseiam-se nos cálculos relacionados com as quantidades iniciais (pressuposição) dos elementos que passaram pelo processo de desintegração e os valores de suas quantidades obtidas através de medições em laboratório (evidência). Geralmente, os métodos de datação que utilizam rádio isótopos são apresentados como provas infalíveis para uma história antiga do nosso planeta (de milhões ou bilhões de anos). Visto que esses métodos oferecem uma idade considerada absoluta para uma amostra, os resultados têm sido considerados corretos.

Para entendermos como as técnicas de datação radiométricas funcionam, vamos dar um pouco mais de informação histórica e científica. No início do século XX, Ernest Rutherford, Frederick Soddy e Henri Becquerel, pesquisaram e descreveram o processo de desintegração nuclear. Usando compostos radioativos de urânio (U) e tório (Th), eles desenvolveram o conceito de meia-vida.

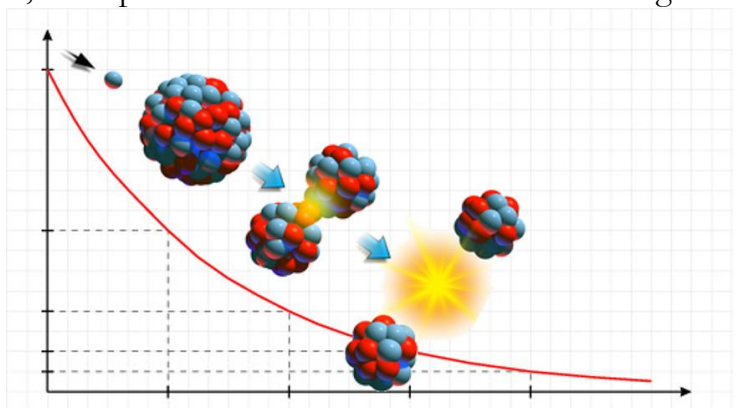
Como já estudamos em aulas passadas, o tempo de meia-vida, é o tempo necessário para que uma amostra radioativa desintegre metade de sua massa. Assim, a cada meia vida que passa, o isótopo radioativo apresenta uma redução de 50% de sua massa.

Apenas para refrescar a memória, esse processo foi descrito conforme as seguintes equações:

$N = N_0 e^{-kt}$, onde k é a constante de desintegração do material.

A meia-vida - $t_{1/2}$ - é dada pela expressão:

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$$



Curva característica do tempo de meia-vida de uma amostra radioativa.

Coloquemos, agora, essas equações em termos práticos. Os cientistas precisam detectar pequenas quantidades, partes por milhão (ppm), partes por bilhão (ppb) e partes por trilhão (ppt), para avaliar a constante de desintegração (k) de uma amostra. Por exemplo, a constante de desintegração do Potássio-40 medida no laboratório resulta em meia-vida de um bilhão, duzentos e sessenta milhões de anos ($1,26 \cdot 10^9 \text{ anos}$).

Em outras palavras, o tempo necessário para que 0,5 Kg de Potássio-40, de 1 kg original, se desintegre é de $1,26 \cdot 10^9 \text{ anos}$.

A constante de desintegração de cada elemento químico radioativo tem sido estudada e catalogada, como já vimos anteriormente. Conhecendo-se a constante de desintegração, podemos conhecer a meia-vida. Sabe-se que cada elemento químico radioativo possui uma meia-vida diferente.

Todos os métodos radiométricos conhecidos, utilizam o conceito da meia-vida do alimento original para obtenção de idades.

No entanto, mesmo obtendo resultados de origem nesse experimental, ainda existem 3 pressuposições básicas necessárias para que um método radiométrico funcione:

1. Que a taxa de desintegração seja constante através do tempo.
2. Que as quantidades dos isótopos avaliados em uma amostra tratada não tenham sido alteradas nem por acréscimo nem por remoção durante a sua história.
3. Que na formação da rocha original (amostra datada) haja, também, uma quantidade conhecida do isótopo resultante.

Como veremos, as maiores dificuldades com os métodos datação radiométrica provêm das pressuposições 2 e 3. Precisamos ainda ilustrar o que iremos falar sobre os isótopos estáveis e isótopos radioativos.

Isótopos são átomos de um mesmo elemento químico cujos núcleos têm o mesmo número atômico (Z), mas diferentes massas atômicas (A).

Por exemplo, o elemento químico carbono (C) tem 7 isótopos:

Meia-vida

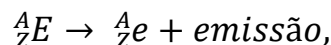
$^{10}_6\text{C}$	Radioativo	19,45 segundos
$^{11}_6\text{C}$	Radioativo	20,30 minutos
$^{12}_6\text{C}$	Estável	
$^{13}_6\text{C}$	Estável	
$^{14}_6\text{C}$	Radioativo	5.730 anos
$^{15}_6\text{C}$	Radioativo	2,40 segundo
$^{16}_6\text{C}$	Radioativo	0,74 segundo

Apenas o $^{12}_6\text{C}$ e o $^{13}_6\text{C}$ são estáveis, isto é, não se desintegram. Observe que todos os isótopos do carbono possuem o mesmo número atômico 6. O que difere um do outro é a quantidade de nêutrons do núcleo.

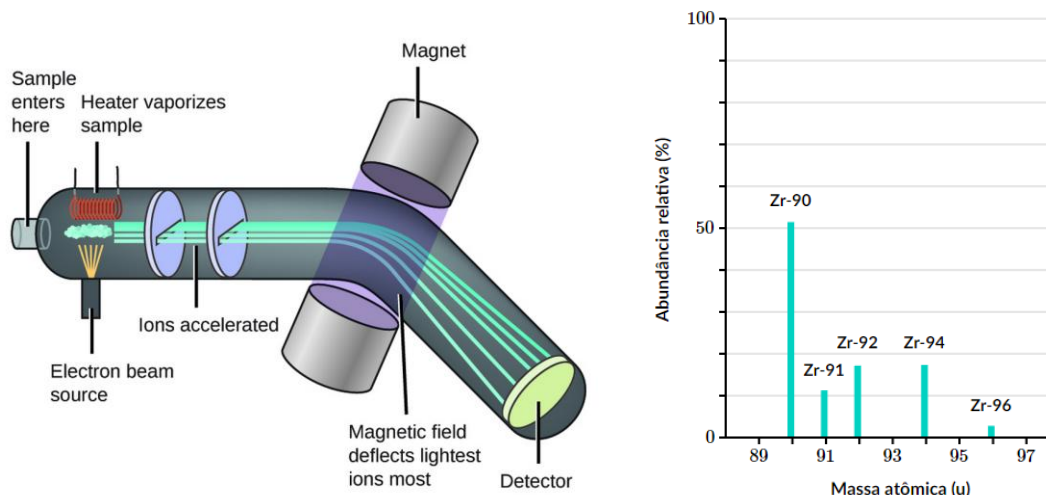
Os isótopos estáveis mantêm a mesma estrutura atômica através do tempo. Os radioativos alteram a sua estrutura atômica através do tempo por meio de um processo de desintegração que ocorre no núcleo do elemento químico.

Não poderemos tratar de todos os métodos de datação de rochas que utilizam rádio isótopos; abordaremos apenas alguns. Dedicaremos uma aula exclusiva para o método de hidratação do Carbono-14, que está relacionado com a datação de material orgânico.

Também, nas equações das reações de desintegração, não apareceram as demais partículas produzidas (como neutrinos e antineutrinos), nem as quantidades de energia associadas aos processos. O formato aqui utilizado para as equações indicando as reações, será o mesmo utilizado na literatura convencional,



Em que A é a massa atômica e Z é o número atômico. “E” é o elemento original (elemento pai) e “e” é o elemento produzido na desintegração (elemento filho). A “emissão” representa o tipo de desintegração (alfa, beta ou gama).



Isótopo	Zr-90	Zr-91	Zr-92	Zr-94	Zr-96
Massa atômica (u)	89,905	90,906	91,905	93,906	95,908
Abundância relativa (%)	51,45	11,22	17,15	17,38	2,80

Esquema de funcionamento de um espectrômetro de massa. Resultado gráfico para uma amostra de zircônio (Zr) com seus diferentes isótopos e resultado da análise final em termos de massa atômica e porcentagem.

Uma vez que as quantidades dos elementos químicos analisados são muito pequenas, a técnica de espectrometria de aceleração de massa é utilizada. No espectrômetro de massa, substâncias são bombardeadas para produzir átomos eletricamente carregados (íons). Estes átomos atravessam um campo magnético que produz uma trajetória diferente, dependendo da massa e da carga elétrica do íon. Assim os isótopos são identificados e as suas quantidades medidas.

Dessas medições, 2 técnicas distintas podem ser utilizadas para se obter a data da amostra. A primeira é a datação radiométrica simples ou geral, na qual é admitida uma quantidade inicial do elemento filho na amostra. De forma resumida, a idade de uma amostra pode ser calculada usando-se a seguinte equação:

$$idade = \frac{2,303}{0,639} \cdot t_{\frac{1}{2}} \cdot \log \left[\frac{N_0}{N} \right]$$

Em que N_0 é a concentração inicial admitida do elemento radioativo, e N é a concentração atual medida no laboratório; $t_{1/2}$ é a meia-vida do elemento.

Outra equação opcional utiliza as configurações atuais medidas em laboratório tanto do elemento pai quanto do elemento filho:

$$idade = \frac{1}{\ln 2} \cdot t_{\frac{1}{2}} \log \left[1 + \frac{D}{P} \right]$$

Em que D é a concentração do elemento filho, P é a concentração do elemento pai, medidas em laboratório, e $t_{1/2}$ é a meia-vida.

Duas pressuposições comprometem esta técnica:

1. **Condição inicial:** A quantidade admitida de isótopos filho no momento da formação da rocha é zero (ou então, conhecida independentemente, podendo ser assim compensada nos cálculos);

2. **Contaminação:** nenhuma quantidade de isótopos pai ou isótopos filho entrou ou saiu da amostra.

Caso uma dessas duas pressuposições não seja verdadeira, a data calculada estará incorreta.

Uma segunda técnica foi proposta na década de 60, pelo geólogo Nicolaysen, com o intuito de evitar esse problema.

Esta técnica é conhecida por *isochron* e pode ser utilizada quando o elemento filho possui um isótopo estável, além daquele produzido pela desintegração do elemento pai. Neste caso, teoricamente, não há necessidade de se pressupor a quantidade inicial do elemento filho na

formação da rocha, pois no momento da cristalização, a proporção entre o isótopo estável e os isótopos radioativos é independente do elemento pai.

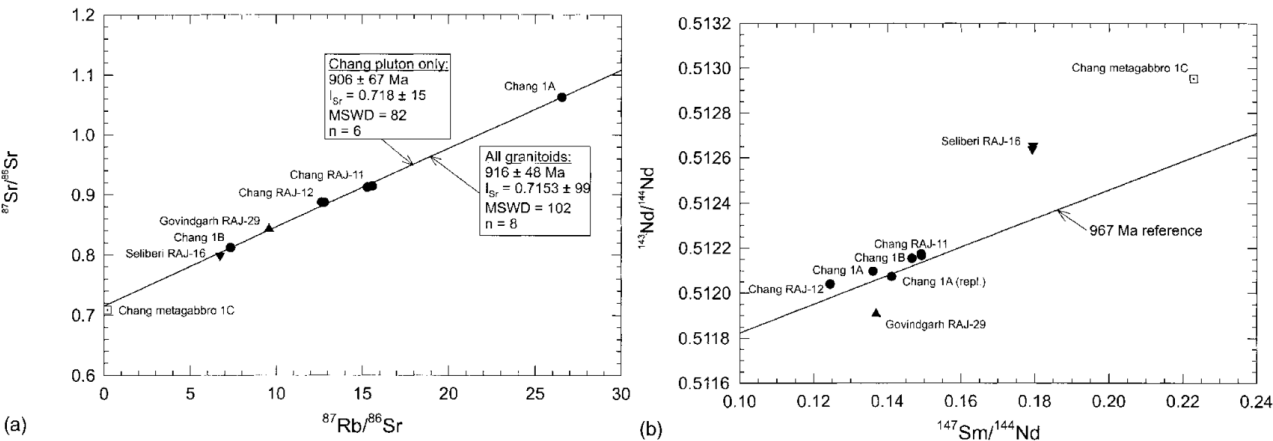
À medida que o tempo avança, as quantidades começam a mudar. Devido à desintegração, a quantidade de isótopos do elemento pai diminui, e a quantidade de isótopos radioativos do elemento filho aumenta.

Podemos equacionar estas proporções de uma forma geral:

$$\frac{D}{D_i} = [e^{kt} - 1] \frac{P}{D_i} + \frac{D_0}{D_i}$$

Em que, D é a concentração do isótopo radioativo do elemento filho e D₀ a sua concentração inicial, D_i é a concentração dos isótopos estáveis relativo ao elemento filho e P é a concentração do isótopo pai.

O primeiro termo da equação, D/D_i, representa a quantidade do isótopo radioativo acumulada através do tempo. O terceiro termo da equação, D/D_i, representa a quantidade inicial dos isótopos radioativos. O segundo termo representa a quantidade acumulada do elemento pai. O valor m com que ele termina a inclinação da reta da linha reproduzida em um gráfico *isochron*, fornece a idade da rocha.



Diagramas de isochron Rb-Sr e Sm-Nd para granitóides de origem magmática, datados com 906 ± 67 Ma e 916 ± 48 Ma. A inclinação da curva m é $e^{kt} - 1$, portanto, $t = 1/k \ln(m + 1)$.

As variáveis da equação podem ser facilmente identificadas nos métodos de datação por meio dos elementos da tabela apresentada a seguir. Nela, estão relacionados os elementos dos métodos que trataremos adiante.

P	D	D _i	Meia – vida (10 ⁹ anos)
¹⁴⁷ Sm	¹⁴³ Nd	¹⁴⁴ Nd	106
¹⁸⁷ Re	¹⁸⁷ Os	¹⁸⁶ Os	46
⁸⁷ Rb	⁸⁷ Sr	⁸⁶ Sr	48,8
⁴⁰ K	⁴⁰ Ar	³⁶ Ar	1,25
¹⁷⁶ Lu	¹⁷⁶ Hf	¹⁷⁷ Hf	0,359
²³² Th	²⁰⁸ Pb	²⁰⁴ Pb	14
²³⁸ U	²⁰⁶ Pb	²⁰⁴ Pb	4,47

Todos os métodos que usam esta técnica admitem que dentre os elementos de formação da rocha existe uma quantidade desconhecida de um isótopo estável e de outro isótopo radioativo do elemento filho, juntamente com uma quantidade de isótopos do elemento pai. Eles também admitem que a quantidade do isótopo estável permaneceu constante durante toda a existência da rocha.

Para que a técnica funcione, as amostras a serem utilizadas para avaliação da idade, devem ter sido retiradas de uma mesma rocha. Várias rochas provenientes de uma mesma origem conhecida, também podem ser usadas.

No entanto, existem 3 condições necessárias que devem ser satisfeitas para que o método *isochron* funcione:

1. Todas as amostras devem possuir a mesma idade.
2. Todas devem possuir a mesma proporção inicial dos isótopos filho.
3. Deve haver uma ampla variação nas proporções isótopo pai / isótopo filho nas amostras.

Embora o método *isochron* seja considerado uma solução do problema da quantidade inicial dos isótopos filho em uma amostra, ele não está livre de pressuposições e de outros problemas.

A metodologia de datação radiométrica é uma ciência de grande precisão no que diz respeito às técnicas utilizadas. Obviamente, podem existir problemas com a maneira como uma amostra é tratada (contaminação) e com a interpretação dos resultados (contradições). Mas o problema principal, mais uma vez, são as pressuposições.

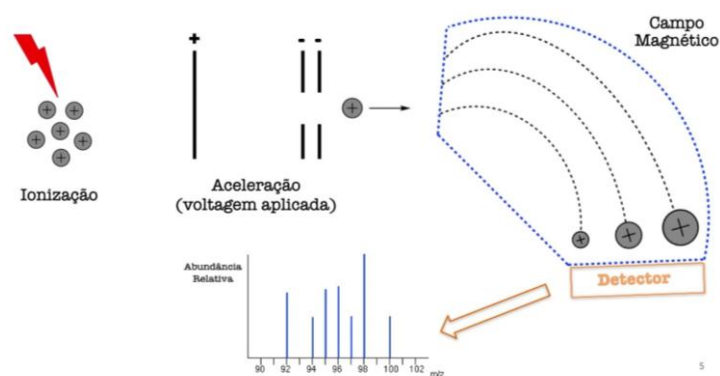
Para que os cálculos sejam confiáveis, todos os métodos precisam admitir que nada poderia ter ocorrido no passado que produzisse qualquer alteração das quantidades dos elementos estudados, e mesmo das constantes utilizadas (como a meia-vida do elemento).

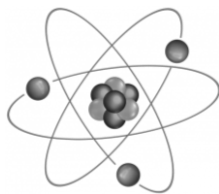
Por exemplo, uma anomalia poderia produzir um acúmulo rápido de isótopos filho, mas isto não produziria uma longa escala de tempo. Assumir que rocha são sistemas completamente fechados por longo tempo, ainda é algo a ser provado. Não existe nada conhecido pela Ciência Moderna que esteja em um isolamento total. Sendo assim, passemos ao estudo dos principais métodos de datação radiométrica e suas peculiaridades.

ATIVIDADES

1. A partir do esquema simplificado, explique como funciona a espectrometria de massa.

2. Estes métodos parecem muito confiáveis em suas previsões; e o são, desde que sejam assumidos quais condições?





AULA 68

REVISÃO – CINÉTICA QUÍMICA



Cinética Química é o estudo da rapidez das reações químicas e quais fatores podem alterá-las.

Esta rapidez das reações é medida em função da velocidade média. A velocidade média é a relação entre a quantidade consumida ou produzida e o intervalo de tempo para que isso ocorra.

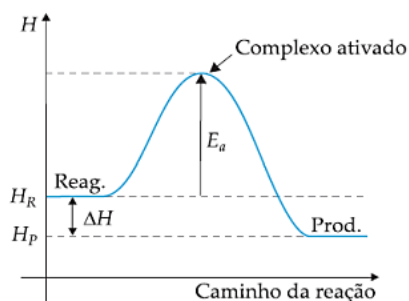
$$V = \frac{\Delta \text{quantidade consumida}}{\Delta \text{tempo}}$$

Uma vez que a quantidade consumida é medida pela variação da concentração (mol/L), normalmente as velocidades são expressas em mol.L/s ou mol.L/min .

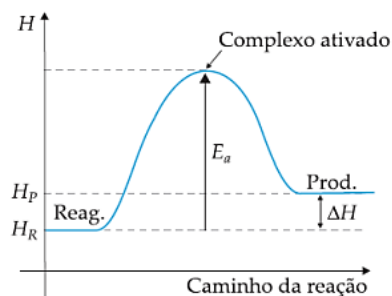
Para que uma reação ocorra é preciso, segundo a teoria das colisões, algumas condições:

- Afinidade química entre os reagentes.
- Contato entre os reagentes; choque entre duas partículas.
- Orientação favorável no choque.
- Energia de ativação (E_a): quantidade mínima de energia que devemos fornecer aos reagentes para a reação começar.

A – Exotérmica ($\Delta H < 0$)



B – Endotérmica ($\Delta H > 0$)



Quanto menor a energia de ativação, maior a velocidade da reação e vice-versa.

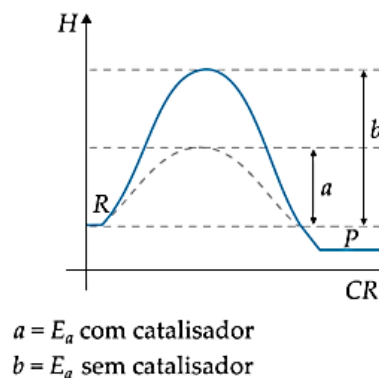
Alguns fatores alteram a velocidade das reações:

- **Superfície de contato:** quanto maior a superfície de contato entre os reagentes, maior a velocidade da reação.

– **Temperatura:** aumentando a temperatura, aumenta a energia cinética das moléculas, o que implica um maior número de choques efetivos, aumentando a velocidade da reação. Regra de Van't Hoff: um acréscimo de 10 °C na temperatura dobra a velocidade da reação.

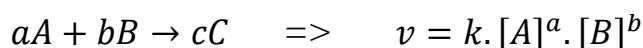
– **Catalisador:** substância que, adicionada ao sistema, aumenta a velocidade da reação, sem ser consumida, diminuindo a energia de ativação.

– **Concentração dos reagentes:** quanto maior a concentração de reagentes, maior a velocidade de uma reação química.



LEI DA VELOCIDADE

A velocidade de uma reação é diretamente proporcional ao produto das concentrações dos reagentes, elevadas a seus respectivos coeficientes.



[] é a concentração molar (mol/L)

As reações químicas acontecem em etapas, nesse mecanismo há etapas lentas e rápidas. A etapa mais lenta é a etapa determinante da velocidade.

A velocidade da reação global é a velocidade da etapa mais lenta.

Exemplo: Seja a reação $2A + 3B \rightarrow A_2B_3$ que se processa em duas etapas:

1ª etapa: $2A + B \rightarrow A_2B$ (lenta)

2ª etapa: $A_2B + 2B \rightarrow A_2B_3$ (rápida)

A velocidade da reação é dada pela expressão:

$$v = k \cdot [A]^2 \cdot [B]$$

A ordem da reação é a soma dos expoentes a que estão elevadas as concentrações na lei experimental da velocidade.

ATIVIDADES

1. Para a reação $4 NH_3(g) + 3 O_2(g) \rightarrow 2 N_2(g) + 6 H_2O(g)$, foi observado que num determinado instante, produzia-se nitrogênio a uma velocidade de 0,68 mol/L.s.

- A que velocidade se formava água?
- A que velocidade se consumia amônia?
- A que velocidade o oxigênio reagiu?

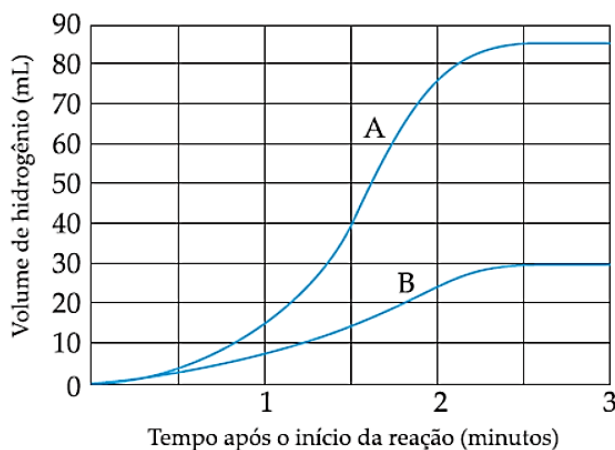
2. Considere a equação: $2 N_2O_5(g) \rightarrow 4 NO_2(g) + O_2(g)$

Admita que a formação de O_2 tem uma velocidade média constante e igual a $0,05 \text{ mol/s}$. Qual é a massa de NO_2 formada em 1 minuto? (Massas atômicas: $N = 14 \text{ u}$; $O = 16 \text{ u}$)

3. Considere o experimento realizado para estudar a reação de Ca e de Li com água:

- pesou-se $0,05 \text{ g}$ de cada metal e fez-se separadamente a reação com água em excesso.
- mediu-se o volume de hidrogênio liberado a cada 15 segundos.

Com os dados obtidos, construiu-se o gráfico abaixo:



Sabendo-se que o volume molar do H_2 nas condições do experimento é de 24 litros, assinale a afirmativa incorreta.

- a) A curva A refere-se ao Li e a curva B, ao Ca .
- b) As velocidades das duas reações não são constantes.
- c) A velocidade média de produção de hidrogênio é maior na reação de Ca com água.
- d) A relação entre as quantidades de Li e de Ca , em mols, deverá ser de $2 : 1$, para produzir a mesma massa de hidrogênio.
- e) A relação entre as massas de Ca e de Li deverá ser de $20 : 7$, para que, em iguais condições de T e P , os volumes de hidrogênio liberados sejam iguais.

4. Não se observa reação química visível com a simples mistura de vapor de gasolina e ar atmosférico à pressão e temperatura ambientes, porque:

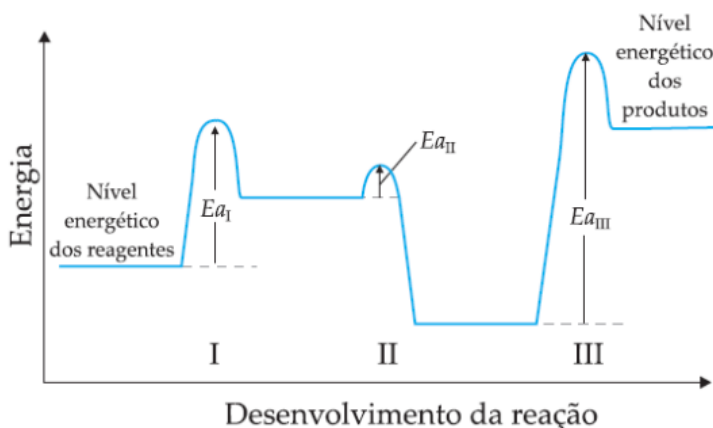
- a) a gasolina não reage com o oxigênio à pressão ambiente.
- b) para que a reação seja iniciada, é necessário o fornecimento de energia adicional aos reagentes.
- c) a reação só ocorre na presença de catalisadores heterogêneos.
- d) o nitrogênio do ar, por estar presente em maior quantidade no ar e ser pouco reativo, inibe a reação.
- e) a reação é endotérmica.

5. Um palito de fósforo não se acende, espontaneamente, enquanto está guardado. Porém, basta um ligeiro atrito com uma superfície áspera para que ele imediatamente entre

em combustão, com emissão de luz e calor. Considerando-se essas observações, é correto afirmar que a reação:

- a) É endotérmica e tem energia de ativação maior que a energia fornecida pelo atrito.
- b) É endotérmica e tem energia de ativação menor que a energia fornecida pelo atrito.
- c) É exotérmica e tem energia de ativação maior que a energia fornecida pelo atrito.
- d) É exotérmica e tem energia de ativação menor que a energia fornecida pelo atrito.

6. O diagrama representa uma reação química que se processa em etapas.



O exame do diagrama da figura permite concluir que

- a) A etapa I é a mais rápida.
- b) A etapa II é a mais lenta.
- c) A etapa III é a mais lenta.
- d) A etapa III é a mais rápida.
- e) A reação global é exotérmica.

7. À temperatura ambiente, a reação química entre eteno e hidrogênio, ambos gasosos, é exotérmica. A reação é muito lenta, mas pode ser acelerada quando se adiciona um metal em pó, como níquel, paládio ou platina.

a) Escreva a equação química balanceada da reação que ocorre e explique por que a reação é acelerada pela adição do metal.

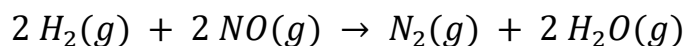
b) Esquematize um diagrama de energias, indicando as entalpias de reagentes e produto, relacionando-as com o calor de reação. Localize no diagrama a energia de ativação antes e depois da adição do metal.

8. A fonte energética primária do corpo humano vem da reação entre a glicose ($C_6H_{12}O_6$) em solução e o oxigênio gasoso transportado pelo sangue. São gerados dióxido de carbono gasoso e água líquida como produtos. Na temperatura normal do corpo ($36,5\text{ }^{\circ}\text{C}$), a interrupção do fornecimento energético para certos órgãos não pode exceder 5 minutos. Em algumas cirurgias, para evitar lesões irreversíveis nestes órgãos, decorrentes da redução da oxigenação, o paciente tem sua temperatura corporal reduzida para $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, e só então a circulação sanguínea é interrompida.

a) Escreva a equação química balanceada que representa a reação entre a glicose e o oxigênio.

b) Explique por que o abaixamento da temperatura do corpo do paciente impede a ocorrência de lesões durante a interrupção da circulação.

9. Num laboratório foram efetuadas diversas experiências para a reação:

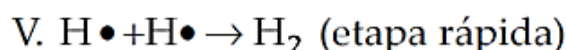
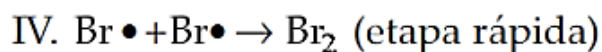
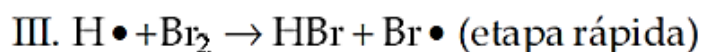
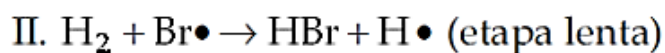
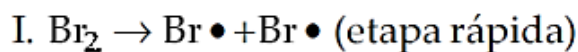
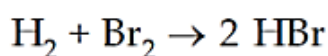


Com os resultados das velocidades iniciais obtidos, montou-se a seguinte tabela:

EXPER.	[H ₂]	[NO]	<i>v</i> (mol · L ⁻¹ · s ⁻¹)
1	0,10	0,10	0,10
2	0,20	0,10	0,20
3	0,10	0,20	0,40
4	0,30	0,10	0,30
5	0,10	0,30	0,90

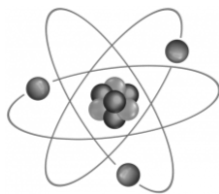
Baseando-se na tabela anterior, qual é a expressão da lei de velocidade para a reação?

10. A seguir, estão representadas as etapas da reação:



A velocidade da reação é determinada pela etapa:

- a) I b) II c) III d) IV e) V



AULA 71

REVISÃO – ELETROQUÍMICA

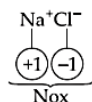


Reações de Oxirredução: Usam-se os termos **oxidação** e **redução** para indicar reações que ocorrem com a perda ou ganho de elétrons.

Quando há transferência de elétrons de uma espécie química para outra, ocorre uma mudança em suas cargas elétricas. Essas cargas elétricas são denominadas **número de oxidação (Nox)**.

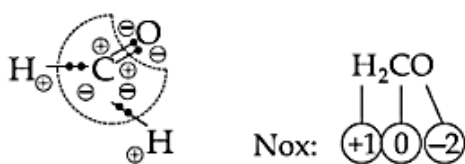
DETERMINAÇÃO DO NOX

Compostos iônicos: Nox = carga do íon



Compostos moleculares: Nox = carga imaginária (elétron da ligação ficando com o átomo mais eletronegativo)

Exemplo: Metanal



Substâncias simples: Nox = zero

Substâncias composta: $\sum \text{Nox} = \text{zero}$

Família IA⁺, NH₄⁺: Nox = +1

Família IIA²⁺, Zn²⁺, Cd²⁺: Nox = +2

Al³⁺: Nox = +3

H⁺: Nox = +1 (exceto hidretos metálicos)

O²⁻: Nox = -2 (exceto peróxidos)

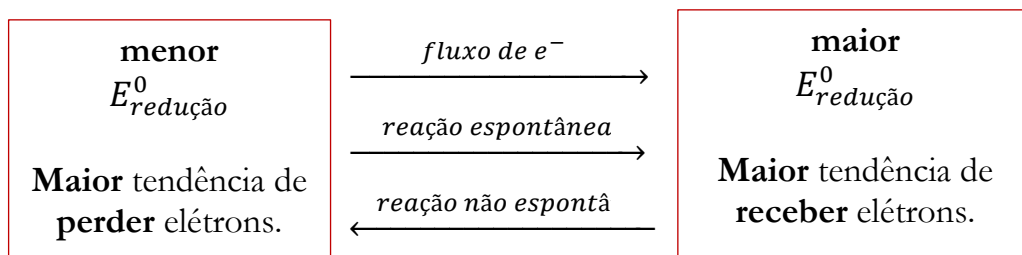
Família VIIA: Nox = -1

Íons compostos: $\sum \text{Nox} = \text{carga do íon}$

Agente oxidante: espécie química que sofre redução ganhando elétrons.

$$\Delta E^0 = (E_{\text{cátodo}}^0) - (E_{\text{ânodo}}^0)$$

Todas as pilhas funcionam por meio de reações espontâneas e apresentam sempre ΔE^0 positivo. Em uma pilha, temos:



Para determinarmos se uma reação é espontânea e, portanto, se pode constituir uma pilha, devemos separar a reação global nas duas semirreações.

→

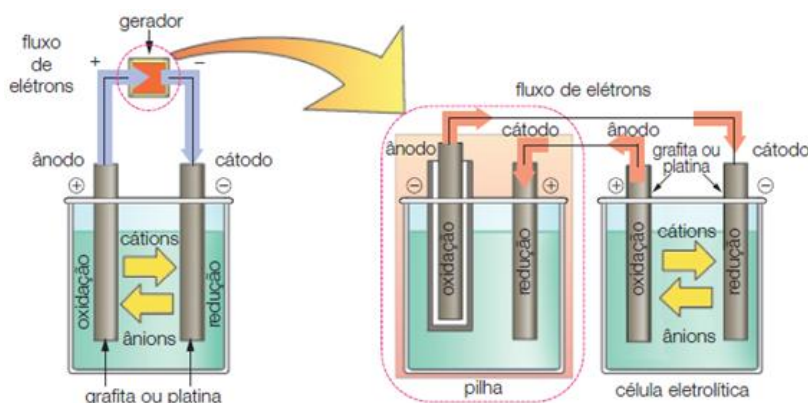
Corrosão é a deterioração total, parcial ou superficial de qualquer material causado por um processo eletroquímico de oxirredução com o meio em que este se encontra. Ela é um processo de oxidação indesejável.

–

ELETRÓLISE

Nas pilhas, ocorrem algumas reações químicas capazes de produzir espontaneamente corrente elétrica. O processo inverso, em que a passagem de corrente elétrica através de um sistema líquido onde existem íons produz reações químicas, não é espontâneo e é denominado eletrólise.

As eletrólises são realizadas em uma célula eletrolítica, onde a corrente elétrica é produzida por um gerador (pilha) e na qual os eletrodos são geralmente inertes: platina ou grafita (carvão).



Na célula eletrolítica, temos:

- Cátions (íons positivos) migrando para o cátodo (polo $\ominus$), onde ocorre sua redução.
- Ânions (íons negativos) migrando para o ânodo (polo $\oplus$), onde ocorre sua oxidação.

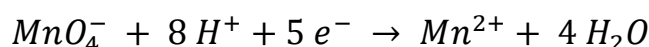
As eletrólises podem ser feitas utilizando substâncias puras e liquefeitas (fundidas) ou substâncias dissolvidas em água (meio aquoso).

ATIVIDADES

1. Dado o grupo de compostos ou íons clorados apresentados a seguir, os números de oxidação do cloro são, respectivamente: KClO_4 , $\text{Mg}(\text{ClO}_3)_2$, NaClO , ClO^{2-} e Cl_2

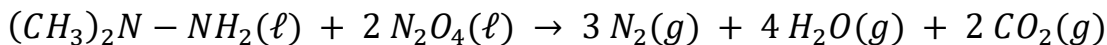
- a) +7, +6, +2, +3, 0
- b) +7, +5, +1, +3, 0
- c) +7, +5, -1, +1, -1
- d) +5, +3, +1, +3, 0
- e) +3, -3, +1, +1, 0

2. O permanganato de potássio é utilizado como antimicótico em certos tratamentos e podemos afirmar, observando a equação a seguir, que o permanganato é:



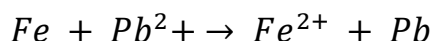
a) um agente redutor. b) um agente oxidante. c) uma forma reduzida. d) uma forma oxidada. e) um íon positivo.

3. Dimetil-hidrazina e tetróxido de dinitrogênio foram usados nos foguetes do módulo que pousou na Lua, nas missões Apollo. A reação que ocorre pela simples mistura desses dois compostos pode ser representada por:

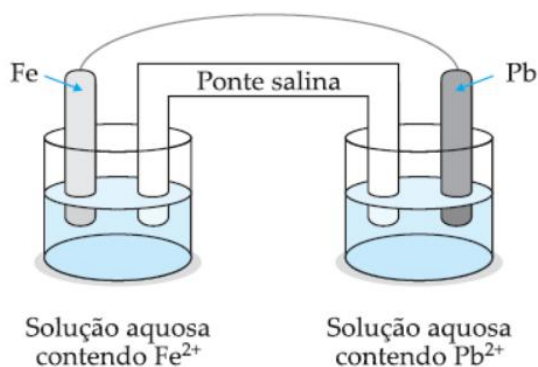


Entre os reagentes, identifique o oxidante e o redutor. Justifique sua resposta, considerando os números de oxidação do carbono e do nitrogênio.

4. Ferro metálico reage espontaneamente com íons Pb^{2+} , em solução aquosa. Esta reação é representada por:



Na pilha representada pela figura

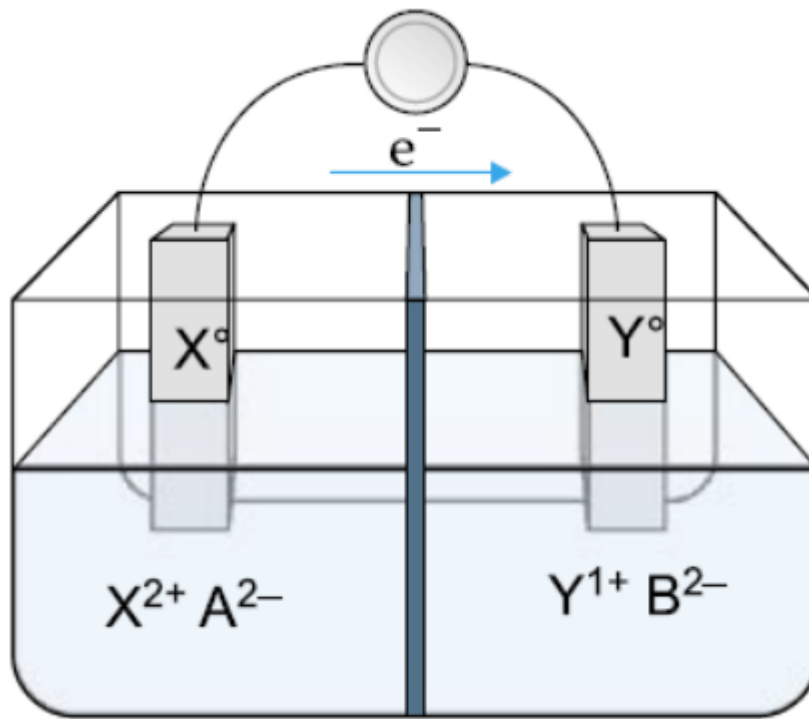


Em que ocorre aquela reação global,

- a) os cátions devem migrar para o eletrodo de ferro.
- b) ocorre deposição de chumbo metálico sobre o eletrodo de ferro.

- c) ocorre diminuição da massa do eletrodo de ferro.
- d) os elétrons migram através da ponte salina do ferro para o chumbo.
- e) o eletrodo de chumbo atua como ânodo.

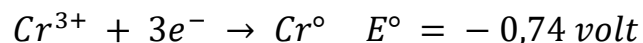
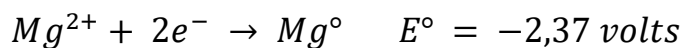
5. Dado o esquema da pilha:



Pergunta-se:

- a) Qual é o cátodo e o ânodo?
- b) Equacione as semi-reações de oxidação e redução.
- c) Onde existe a maior concentração de massa na placa?
- d) Quais os íons que irão passar pela parede porosa?

6. Sendo dados os potenciais de eletrodo a seguir:



Em uma pilha formada por eletrodos desses metais, pode-se afirmar que:

- a) O eletrodo de magnésio sofrerá corrosão e será o polo negativo.
- b) Os elétrons são cedidos ao magnésio pelo crômio.
- c) O crômio metálico sofrerá oxidação.
- d) O eletrodo de magnésio será o cátodo.
- e) A ddp da pilha será de 3,11 volts.