

# DESCOBRINDO O MUNDO DA QUÍMICA

Dizia o mestre Heinrich Rheinboldt: “A Química é um misto de Arte e Ciência”. Mas para muitos, a Química também é magia. Ela embalou o sonho dos antigos alquimistas na busca da pedra filosofal e do elixir da longa vida. Esse encantamento ainda persiste nos químicos modernos, que mantêm uma obstinada procura por novas substâncias capazes de gerar riquezas ou de combater as doenças em nosso mundo. De fato, a Química cresceu muito, tornou-se a ciência central que permeia todas as áreas do conhecimento no mundo moderno. Não é mais possível falar em tecnologia, saúde e meio ambiente, sem falar de química. Nos últimos anos, a Química adentrou o mundo nanométrico, já lida diretamente com átomos e moléculas e está desvendando as complexas engrenagens que tornam possível a vida. Assim, *ser Químico é ter a capacidade de transformar e criar novas formas de matéria, de buscar respostas na dimensão do invisível, e de entender a inexpugnável linguagem que perpetua a vida.* Expanda pois os seus sentidos, a Química faz parte de você! Tente entendê-la, e ela se abrirá a você.

**Henrique E. Toma**

Professor Titular da Universidade de São Paulo

## 1. DESCOBRINDO O MUNDO DA QUÍMICA

Estamos vivos, e isso é ótimo, não é mesmo? Certo, mas também estamos mudando, como tudo ao nosso redor. Você já parou para pensar no porquê disso? Bem, desde que o mundo é mundo, as coisas se transformam, algumas vezes muito lentamente, outras vezes tão rapidamente que mal podemos registrar. Pois é, por trás dessas mudanças, está a Química.

A Química é a ciência que lida com a matéria e torna possível compreender as transformações que ocorrem em nosso mundo. Ela se expressa em uma linguagem própria, através das **reações**, e seu significado precisa ser assimilado para podermos entender e viver em harmonia com o nosso meio, preservando o ambiente e promovendo a sustentabilidade. É sobre isso que vamos tratar neste módulo de experimentos.

As reações químicas são representadas de forma bastante simples, por meio de equações que descrevem as espécies que estão reagindo e as relacionam com os produtos que estão sendo formados:

**Reagentes → Produtos**

O homem mudou seu destino quando descobriu que podia explorar o fogo, uma manifestação da reação de combustão que também faz mover as máquinas, os veículos, os aviões, e sustenta a nossa culinária doméstica. Essa é mesma reação que hoje nos ameaça com o aquecimento global, liberando gás carbônico na atmosfera. Mas as transformações químicas não ficam só na combustão. Elas são diversificadas e fazem parte do dia-a-dia. Elas estão em todos os lugares e ocorrem de forma incessante, às vezes quase imperceptíveis, mudando aos poucos a nossa fisionomia e a própria imagem do mundo.

Há dois séculos e meio atrás, estudando as reações, Lavoisier postulou a mais básica das leis da Química: **A lei da conservação da matéria**. Com isso, ele marcou o início da Química moderna (Figura 1.1).

**Figura 1.1. Antoine Laurent Lavoisier.** Nascido em 1743, completou sua educação em 1761 quando passou a se interessar pela ciência. Sua condição privilegiada lhe permitia financiar os próprios projetos científicos, ingressando na Academia Real de Ciências em 1768. Nesse ano tornou-se sócio da Ferme Générale, empresa responsável pela arrecadação de impostos. Foi nomeado em 1775 gerenciador do Arsenal da França, onde contribuiu para a melhoria da produção de pólvora e fertilizantes. Derrubou a teoria do flogisto ao demonstrar que tanto a combustão, como a respiração, requerem oxigênio. Seu melhor retrato juntamente com sua esposa foi especialmente encomendado para comemorar a queda da teoria do flogisto. Em 1789 publicou o *Traité Elementaire de Chimie*, considerado o primeiro livro de química moderna, onde as reações são apresentadas sob a forma de equações, já levando em conta a conservação da massa. Juntamente com seus colegas da instituição, foi injustamente acusado de traição pelos revolucionários de 1794 (revolução francesa) e condenado à guilhotina. Sua proposta de conservação da matéria é mais conhecida na versão popular: **“na natureza nada se cria, nada se perde; tudo se transforma”**.



Lavoisier racionalizou a representação e nomenclatura dos compostos químicos, empregando de forma lógica os símbolos dos elementos e suas fórmulas, como o NaCl, H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, CaCO<sub>3</sub>, e assim por diante. Para você aproveitar bem este “kit” de química, é importante que já tenha alguma noção sobre esses símbolos e fórmulas, ou que não fique assustado em utilizá-los, pois é muito fácil.

Assim como a matéria, a energia também se conserva em nosso mundo. De fato, matéria e energia sempre andam juntas. A relação entre elas foi descoberta por Einstein, e pode ser resumida em uma equação aparentemente simples:  $E = mc^2$  (E = energia, m = massa, c = velocidade da luz). Massa e energia se convertem, porém isso é mais relevante ao nível das partículas elementares ou dos macrocosmos, onde as energias são imensas. Na dimensão química, porém, essa conversão nunca é cogitada.

Isso tudo parece filosófico; entretanto **as reações químicas são dirigidas pelas variações de energia**. É por isso que elas acontecem! Quando há liberação de energia, geralmente sob a forma de calor, a reação tende a ser mais favorável, pois o sistema

fica mais estável. Pode parecer estranho: ficar com menos energia equivale a ganhar estabilidade! Porém você já sabe isso, pois é semelhante à situação de um corpo quente: ele sempre se esfria espontaneamente, transferindo sua energia para o ambiente. Esse tipo de calor, medido nas condições normais, é chamado de entalpia, e seu símbolo é **H**. Em geral, a liberação de calor está associada a mudanças nas ligações químicas que sempre acontecem quando os reagentes são convertidos nos produtos. Resumindo:

Entalpia → Mudanças nas ligações químicas

Entalpia negativa → Energia liberada → Processo mais favorável

Mas não é apenas a liberação de energia que dirige uma reação. Existe outra grandeza muito importante denominada entropia, **S**. A entropia de um sistema está relacionada com a dispersão da energia com o crescimento do grau de desordem: quanto mais desordenado, maior a entropia.

Uma lei fundamental da Física diz que enquanto o sistema todo não atinge uma situação de equilíbrio, sua entropia tende a crescer. “Tende” significa que é provável; e em geral, quanto maior a entropia, maior a probabilidade. Assim, quando destampamos um frasco de perfume, permitindo que ele se evapore, é muito provável que o aroma se espalhe através de todo o ambiente. Em princípio, nada impede que todo o perfume evaporado volte espontaneamente a se condensar no frasco. Porém, isso é altamente improvável, pois as moléculas de perfume se movem com velocidades elevadas, colidindo umas com as outras, com as moléculas de ar e com as paredes, o que leva a distribuições altamente desordenadas, e seria preciso um reordenamento extremamente especial para que voltassem a se reunir no frasco. Sair do frasco em que estavam confinadas aumenta a liberdade de movimento e a dispersão da energia, levando ao crescimento da desordem e em outras palavras, da entropia.

Portanto:

Entropia → Dispersão da energia → Probabilidade

Entropia positiva → Maior desordem → Processo mais favorável

Analogamente, na Química, quando as reações levam a um aumento no número de partículas, sempre há um aumento de entropia, pois as partículas têm maior liberdade de movimento.

Em 1876, W. Gibbs associou a variação de entropia,  $\Delta S$ , a um termo energético dado por  $T.\Delta S$ , onde  $T$  é a temperatura. Enquanto a entalpia está relacionada com a energia interna do sistema, que fica armazenada principalmente nas ligações químicas, a entropia é determinada pelo fator ordem/desordem ou probabilidade. A desordem é uma tendência natural, e por isso Gibbs subtraiu o fator entrópico ( $T.\Delta S$ ) da energia interna ( $\Delta H$ ), para obter a energia livre ( $\Delta G$ ) ou útil de um sistema, isto é:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

É importante conhecer essa relação, pois é ela que dirige uma reação química, e explica por que as coisas acontecem. Note o sinal negativo envolvido no fator entrópico. Assim, quando  $\Delta G < 0$  a reação é favorável, e quando  $\Delta G > 0$  significa que tem pouca probabilidade de acontecer. E quando  $\Delta G = 0$ , o que acontece? Significa que a reação chegou ao equilíbrio, e nesse estado, os reagentes e produtos se interconvertem com a mesma velocidade, deixando a situação inalterada, como se nada estivesse ocorrendo. Reações com essas características são representadas por uma seta dupla  $\rightleftharpoons$  indicativa de equilíbrio, com as pontas indicando que elas se processam em ambas as direções. Portanto podemos dizer que:

Uma reação química será espontânea, quando liberar calor ( $\Delta H < 0$ ) e produzir mais partículas ( $\Delta S > 0$ ), ou quando um desses fatores for dominante.

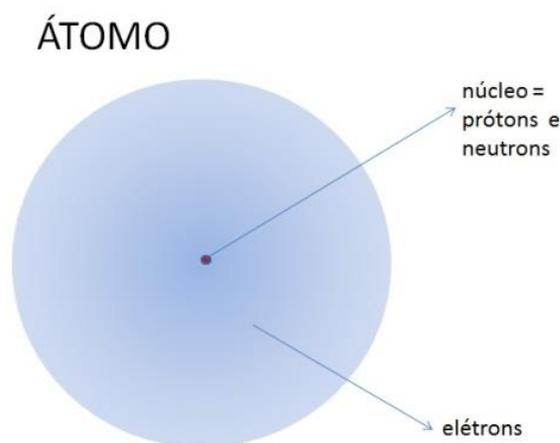
É assim que devemos pensar as reações químicas, pois elas não acontecem por acaso. Elas sempre são governadas pelas variações de entalpia ou entropia. Mas, antes de entender como elas se processam, é necessário conhecer um pouco mais a respeito da constituição química da matéria.

## Compreendendo a química da matéria.

### Comportamento Elétrico

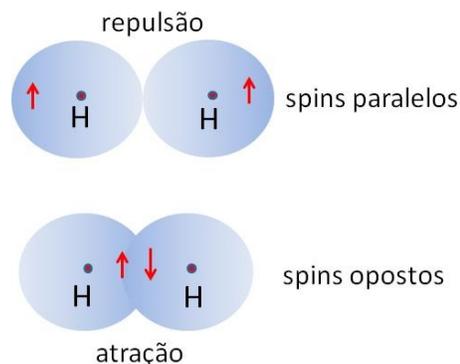
Nas substâncias químicas os átomos estão unidos por meio de forças de natureza eletromagnética, formando as ligações. São forças relacionadas com as cargas elétricas, que podem estar paradas ou em movimento, gerando campos magnéticos. Para entender isso, é importante saber que um átomo é formado por um núcleo com carga positiva, cercado pelo(s) elétron(s), que se movem rapidamente, gerando uma distribuição espacial como se fosse uma nuvem carregada negativamente. No global, essas cargas se igualam, deixando o átomo eletricamente neutro.

**Figura 1.2.** Ilustração de um átomo, com seu núcleo formado por prótons e nêutrons, e a “nuvem” de elétrons circulantes, com carga negativa. A dimensão do núcleo é praticamente desprezível em relação ao tamanho do átomo, entretanto é nele em que toda a massa se concentra.



Além da carga, um elétron também possui um movimento de rotação conhecido como spin, e isso é representado por uma seta vertical ( $\uparrow$  ou  $\downarrow$ ) em função dos diferentes sentidos de giro. Essa propriedade desempenha um papel importante na estrutura do átomo e nas ligações químicas. O átomo mais simples, H (hidrogênio), tem um próton (núcleo) e um elétron. Quando dois átomos de H se aproximam com elétrons de spins paralelos (iguais), um efeito quântico conhecido como Princípio de Exclusão de Pauli, tende a situá-los de lados opostos dos núcleos, afastando-os um do outro. Pelo mesmo Princípio, quando os spins são antiparalelos (opostos), os elétrons tendem a ficar entre os dois núcleos, aproximando-os um do outro (Figura 1.3). Nessa situação, eles passam a atuar como uma espécie de cola, unindo os átomos entre si e estabelecendo uma **ligação química**. A ligação promovida por elétrons compartilhados

entre dois átomos, é chamada de **ligação covalente**. Ela está envolvida na formação da molécula de hidrogênio, H<sub>2</sub>. Ligações análogas, por meio de pares de elétrons compartilhados, podem ocorrer entre dois ou mais átomos, de elementos que podem ser iguais ou diferentes. Assim são geradas as moléculas.



**Figura 1.3.** Átomos de hidrogênio interagindo por meio dos elétrons, com spins opostos (**abaixo**), formando ligação covalente ou paralelos (**acima**), gerando uma situação repulsiva (instável ou antiligante), respectivamente.

Pode acontecer que, em uma ligação, um dos núcleos tenha maior poder de atração que o outro, puxando mais ou deslocando o par eletrônico em sua direção. Em 1932, Linus Pauling (Figura 1.4) expressou esse poder de atração como sendo a **eletronegatividade** do elemento, estabelecendo uma escala numérica que varia de 0 a 4, como pode ser visto na Tabela 1.1.

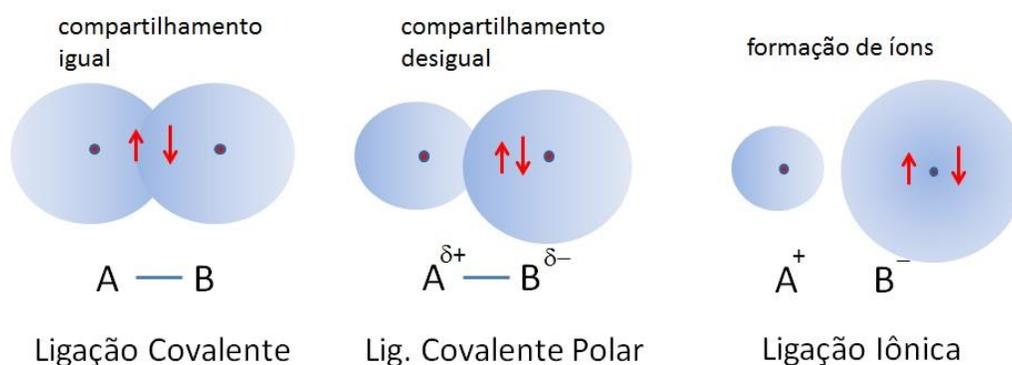
Tabela 1.1 – Eletronegatividade dos Elementos na Escala de Pauling

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
H 2,1																
Li 1,0	Be 1,5											B 2,0	C 2,5	N 3,0	O 3,5	F 4,0
Na 1,0	Mg 1,2											Al 1,5	Si 1,8	P 2,1	S 2,5	Cl 3,0
K 0,9	Ca 1,0	Sc 1,3	Ti 1,4	V 1,5	Cr 1,6	Mn 1,6	Fe 1,7	Co 1,7	Ni 1,8	Cu 1,8	Zn 1,6	Ga 1,7	Ge 1,9	As 2,1	Se 2,4	Br 2,8
Rb 0,9	Sr 1,0	Y 1,2	Zr 1,3	Nb 1,5	Mo 1,6	Tc 1,7	Ru 1,8	Rh 1,8	Pd 1,8	Ag 1,6	Cd 1,6	In 1,6	Sn 1,8	Sb 1,9	Te 2,1	I 2,5
Cs 0,8	Ba 1,0	La 1,1	Hf 1,3	Ta 1,4	W 1,5	Re 1,7	Os 1,9	Ir 1,9	Pt 1,8	Au 1,9	Hg 1,7	Tl 1,6	Pb 1,7	Bi 1,8	Po 1,9	At 2,1
Fr 0,8	Ra 1,0	Ac 1,1														
			Ce 1,1	Pr 1,1	Nd 1,1	Pm 1,1	Sm 1,1	Eu 1,1	Gd 1,1	Tb 1,1	Dy 1,1	Ho 1,1	Er 1,1	Tm 1,1	Yb 1,0	Lu 1,2
			Th 1,2	Pa 1,3	U 1,5	Np 1,3	Pu 1,3	Am 1,3	Cm 1,3	Bk 1,3	Cf 1,3	Es 1,3	Fm 1,3	Md 1,3	No 1,3	Lr 1,5

Figura 1. 4. Linus Carl Pauling, considerado o maior Químico do último século, nasceu em Oregon em 1901. Doutorou-se em Química pela Caltech em 1925, onde desenvolveu a maior parte de sua carreira como Professor. Contribuiu com muitos trabalhos fundamentais sobre ligação química, incluindo o conceito de eletronegatividade e a teoria de ligação da valência, sendo mais conhecido pelo seu livro *The Nature of the Chemical Bond* com o qual influenciou várias gerações de cientistas. Ganhou o Prêmio Nobel em Química em 1954. Após o final da Segunda Guerra Mundial, usou sua projeção para combater o uso das armas nucleares, conquistando o segundo Prêmio Nobel (da Paz) em 1963. Na última fase de sua carreira, dedicou-se à medicina orto-molecular. Morreu em 1994.



O flúor é o elemento mais eletronegativo que se conhece. O deslocamento do par eletrônico dá origem a uma separação de cargas, gerando **dipolos**, com cargas positivas ( $\delta+$ ) e negativas ( $\delta-$ ) em extremidades opostas. Ligações entre átomos de diferentes eletronegatividades são **polares** (Figura 1.5). Esses dipolos são muito importantes no comportamento químico das moléculas, principalmente quando lidamos com solventes. Em geral, substâncias polares são mais solúveis em solventes polares, como a água, ao passo que as substâncias apolares são mais solúveis em



solventes apolares, como os hidrocarbonetos (gasolina).

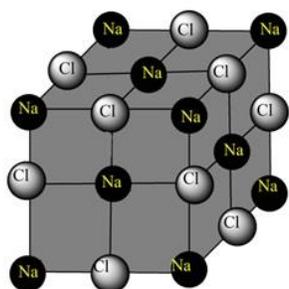
**Figura 1.5.** Influência da diferença de eletronegatividade na ligação química: quando ela aumenta, a ligação inicialmente apolar, torna-se crescentemente polar, até adquirir um caráter iônico.

Quando a diferença de eletronegatividade entre dois átomos é muito grande, o par eletrônico pode ficar completamente deslocado, transferindo-se definitivamente para o átomo mais eletronegativo. São criadas assim cargas elétricas discretas (números inteiros) no lugar de dipolos. Essas espécies carregadas eletricamente constituem os **íons**. A espécie com carga elétrica positiva recebe a designação **cátion**, e a que tem carga negativa é denominada **ânion**.

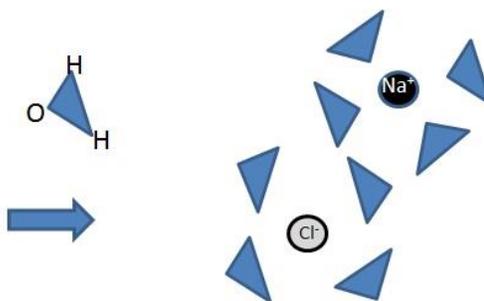
A atração elétrica entre as cargas do cátion e do ânion, leva à formação de um composto ou sólido iônico, como é o caso do NaCl, o conhecido sal de cozinha (Figura 1.6). Os **sólidos iônicos** tendem a ser mais solúveis em solventes polares, em virtude da interação eletrostática entre o íon e o dipolo elétrico da molécula do solvente.

A presença dos íons em solução pode ser constatada por meio da **condutividade elétrica** das soluções. Os compostos iônicos sempre liberam seus íons sob a forma **solvatada**, isto é, rodeadas pelas moléculas do solvente. Esses íons respondem à

aplicação  
campo ou  
elétrico e  
direção  
opostos.  
soluções



cristal de NaCl



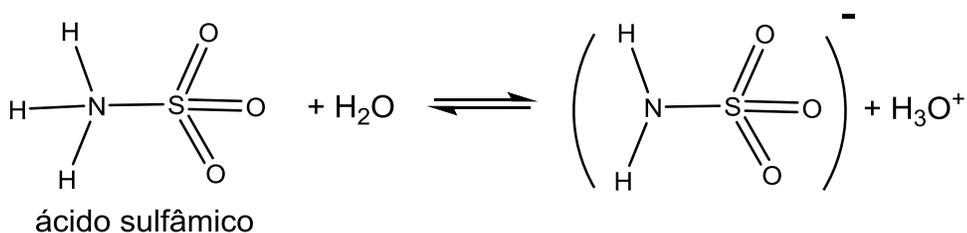
Íon Na<sup>+</sup> e Cl<sup>-</sup> solvatados

de um  
potencial  
migram na  
dos polos  
Assim, as  
iônicas  
conduzem  
eletricidade.

**Figura 1.6.** Estrutura do cristal iônico de cloreto de sódio, NaCl, e a formação de íons solvatados no processo de dissolução.

Nos sólidos formados por moléculas, ou **sólidos moleculares**, como é o caso do açúcar, as moléculas podem formar arranjos cristalinos, os quais são mantidos por forças intermoleculares que surgem da atração entre os dipolos elétricos existentes, ou que são gerados instantaneamente com a aproximação das núvens eletrônicas. Estas últimas são conhecidas como forças de van der Waals. Também podem estar envolvidas ligações em que átomos, como o de hidrogênio, são atraídos por outros átomos, como oxigênio ou nitrogênio, formando verdadeiras pontes intermoleculares. São elas que mantêm a estrutura do gelo, formando verdadeiras gaiolas, com espaços vazios. É por isso que o gelo ocupa mais espaço do que a água líquida, e flutua sobre a mesma, em virtude de sua menor densidade.

A solubilidade dos sólidos e compostos moleculares depende da interação recíproca entre as moléculas, e da interação das mesmas com o solvente, no processo de solvatação. Quando a solvatação é intensa, a solubilidade aumenta, por tornar-se mais favorável energeticamente. Isso também se aplica a uma mistura de líquidos. Quando a dissolução mantém a identidade molecular, as soluções formadas não conduzem eletricidade, em virtude da ausência de íons. Entretanto, alguns sólidos moleculares, como o ácido sulfâmico,  $\text{NH}_3\text{SO}_3$ , formam soluções bastante condutoras. Esses compostos apresentam um fenômeno conhecido como dissociação iônica, ou ionização, gerando íons em solução, como será visto mais adiante,



Existem ainda os **sólidos covalentes**, onde os átomos estão ligados formando redes espaciais bastante fortes. Em geral, esses sólidos não se dissolvem nos solventes convencionais. É o caso do diamante, formado por átomos de carbono em arranjo tetraédrico, que se repetem no espaço. Não podemos esquecer também dos **sólidos metálicos**, onde os átomos formam empacotamentos bastante densos, unidos por ligações com caráter coletivo. Nos metais, ao contrário dos sólidos covalentes os

elétrons que participam das ligações são compartilhados por vários átomos simultaneamente, e podem ser deslocados facilmente, mediante aplicação de potencial (voltagem), gerando corrente elétrica. A dissolução dos metais em solventes envolve a ocorrência de reações químicas, por meio de transferência de elétrons, formando íons complexos que serão descritos posteriormente.

## Reações Químicas

O número de reações químicas é praticamente infinito. Cada reação é inerente ao composto químico envolvido. Ela expressa sua característica mais importante, a **reatividade**. Para compreendê-la temos que avançar no conhecimento químico dos compostos e aprender a interpretar suas reações. Esse é o verdadeiro sentido da Química.

Para facilitar o nosso trabalho, vamos agrupar alguns tipos de reações sob o ponto de vista conceitual ou prático, em: a) reações de precipitação, b) reações ácido-base, c) reações de transferência de elétrons, d) reações de complexação.

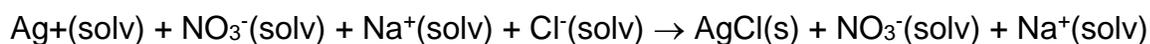
### a) Reações de Precipitação

Como já foi comentado, um sólido pode se dissolver em um líquido, formando **soluções**. A solubilidade é medida pela **concentração** da solução, que é normalmente expressa em termos da quantidade ou massa da espécie que foi dissolvida (soluto) por litro da solução (L). Na linguagem científica é conveniente expressar a concentração em quantidades envolvendo mol por litro (L), e fazer uso de parênteses como indicativo. Por exemplo,  $[Na^+] = 1 \text{ mol L}^{-1}$  significa uma concentração de íons de sódio de 1 mol por litro. O mol representa a massa molecular expressa em grama, e pode ser facilmente calculado com auxílio de tabelas de massas (pesos) atômicas. Ele será muito importante quando tratarmos a Química de forma quantitativa. Mas, por neste módulo, por enquanto, não vamos nos preocupar com isso.

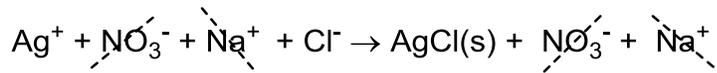
A solubilidade é uma propriedade característica do material em um dado solvente. As concentrações máximas das espécies dissolvidas em solução têm valores bem definidos, e são muito baixas quando os sólidos são pouco solúveis. Assim, quando dissolvemos duas ou mais substâncias em separado, e depois juntamos as soluções, as concentrações das espécies na mistura podem estar acima do limite estabelecido pela solubilidade dos produtos. Nesse caso, as espécies dissolvidas irão se combinar para formar o sólido, até chegar ao limite permitido. O que observamos visualmente é uma turvação da solução, fenômeno que chamamos de **precipitação**.

Note, que **dissolução e precipitação são fenômenos correlatos**, porém em sentidos opostos. Da mesma maneira que os sólidos iônicos podem liberar íons solvatados em solução, íons de diferentes tipos podem ser combinar gerando os sólidos correspondentes. Isso acontece quando os íons forem pouco solvatados e/ou o sólido formado for bastante estável. Por exemplo, o NaCl é bastante solúvel em água pois os íons Na<sup>+</sup> e Cl<sup>-</sup> são fortemente solvatados, e a energia liberada na solvatação é suficiente para romper o retículo cristalino do sólido. Já o AgCl (cloreto de prata) é praticamente insolúvel em água, pois o íon Ag<sup>+</sup>, por ser maior que o Na<sup>+</sup>, é menos solvatado. Quando o tamanho do íon aumenta, sua carga elétrica se torna mais difusa, fazendo com que ele atraia menos os dipolos da água. Assim a estabilidade do AgCl na forma sólida acaba predominando sobre a estabilidade dos íons correspondentes em solução, justificando sua baixa solubilidade.

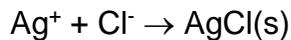
Dessa forma, quando adicionamos um sal de prata solúvel em água, como o AgNO<sub>3</sub>, a uma solução de NaCl, ocorre a formação do AgCl como um sólido (s) branco, que acaba se depositando no fundo do recipiente. Essa reação de **precipitação** pode ser escrita da seguinte maneira:



Normalmente, desde que se subentenda que os íons estão solvatados, a especificação (solv) pode ser abandonada. Observe ainda que, nessa equação, os íons Na<sup>+</sup> e NO<sub>3</sub><sup>-</sup> aparecem tanto no lado dos reagentes como no dos produtos. Isso significa que eles não participam da reação, e portanto podem ser cancelados:

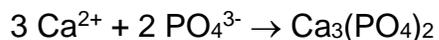


A reação pode ser simplificada da seguinte forma:



Na representação de uma reação química é muito importante levar em conta a lei da conservação das massas (Lavoisier): **O mesmo número de átomos de cada elemento nos reagentes também deve estar presente nos produtos.** As cargas elétricas também devem estar balanceadas, de forma equivalente entre os reagentes e produtos. Em resumo, não podemos criar átomos, nem cargas em uma reação química.

Outro ponto importante é que as reações devem respeitar as proporções presentes na composição do produto. Por exemplo, quando os íons de  $\text{Ca}^{2+}$  se combinam com  $\text{PO}_4^{3-}$ , formando  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ , a equação deve ser escrita multiplicando-se os íons  $\text{Ca}^{2+}$  por 3 e  $\text{PO}_4^{3-}$  por 2:



Isso é conhecido como **estequiometria** da reação. O ajuste da estequiometria equivale a balancear a equação. Essa tarefa pode ser feita por tentativas, focalizando um dado tipo de átomo nos reagentes e nos produtos, e buscando um ajuste numérico entre os dois lados. O mesmo deve ser feito com as cargas elétricas. Pode ser um pouco trabalhoso, às vezes, mas com alguma prática e paciência pode ser até divertido. É como em um jogo de quebra-cabeça! No final, o balanceamento tem que estar perfeito para ser correto.

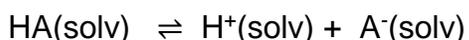
Por que precisamos conhecer as reações de precipitação? Um motivo simples é que as reações de dissolução e precipitação são onipresentes na natureza. Por exemplo, as rochas sob ação da água, sofrem um processo constante de dissolução ou lixiviação, liberando seus constituintes iônicos para o meio aquoso. O desgaste gerado deixa suas marcas, tanto na forma e estruturação das rochas. Os íons liberados reagem em solução, gerando os sedimentos que irão dar origem ao solo. Nos

estuários, o encontro dos íons dissolvidos com os existentes na água do mar dá origem a uma complexidade de reações de precipitação, que levam à formação das ilhas de rochas sedimentares.

Reações de precipitação estão presentes nos processos industriais, no tratamento da água, e até na formação dos ossos. Elas dificultam a limpeza das roupas, e muitas vezes incomodam o nosso bem estar, com a formação dos cálculos no sistema urinário. Podemos eliminar seus efeitos provocando a dissolução dos sólidos, mas isso requer conhecimentos de química. No caso dos sólidos iônicos, uma maneira eficiente de fazer isso é através das reações de complexação. Isso será visto mais adiante.

## **b) Reações Ácido-Base**

Uma espécie molecular, HA, a exemplo do HCl e do  $\text{NH}_3\text{SO}_3$ , embora não apresente íons em sua estrutura ou composição, pode se dissociar quando em solução, formando íons (ionização).

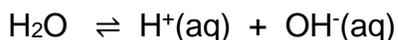


O papel do solvente continua sendo muito importante, pois para romper a ligação H-A existente, a energia necessária é fornecida pela solvatação dos íons gerados em solução. No caso do HA, um dos íons formados é o  $\text{H}^+(\text{solv})$ , ou íon oxônio,  $\text{H}_3\text{O}^+$ . É ele que dá características ácidas quando em meio aquoso (aq). Formalmente, a perda de um elétron do átomo de hidrogênio equivale a gerar um próton, que é uma partícula subatômica! Porém, na prática, o próton nunca está livre. O que acontece, na realidade, é sua simples transferência para um outro elemento químico, que irá compartilhar os seus elétrons com o mesmo. Assim, na presença do solvente, a separação das cargas no processo de dissociação acaba gerando espécies solvatadas, como o íon oxônio ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ), em vez do próton livre. Por vício de linguagem, é comum tratar o íon  $\text{H}^+$  como próton, ou escrever  $\text{H}_3\text{O}^+ = \text{H}^+$ .

No caso do HCl, a energia de solvatação dos íons formados supera em muito a energia da ligação que une o hidrogênio ao cloro, e por isso, ele se dissocia **completamente** em solução aquosa, gerando  $\text{H}_3\text{O}^+$  e  $\text{Cl}^-(\text{aq})$ . Quando a dissociação é praticamente total, o ácido é considerado forte. Exemplos típicos de ácidos fortes são HCl (ácido clorídrico), HBr (ácido bromídrico), HI (ácido iodídrico),  $\text{HClO}_4$  (ácido perclórico),  $\text{HNO}_3$  (ácido nítrico),  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (ácido sulfúrico) e  $\text{NH}_3\text{SO}_3$  (ácido sulfâmico). Este último é o único ácido da série, que pode ser encontrado e armazenado na forma sólida, oferecendo assim menos riscos de segurança em relação aos líquidos reativos, corrosivos e tóxicos!

Os ácidos fracos ou intermediários não se dissociam totalmente, coexistindo em equilíbrio com seus íons em solução. Quanto mais fraco for o ácido, menor será o seu grau de ionização, e menor será a quantidade de íons formados.

A própria água admite um equilíbrio de ionização, ou auto-ionização:



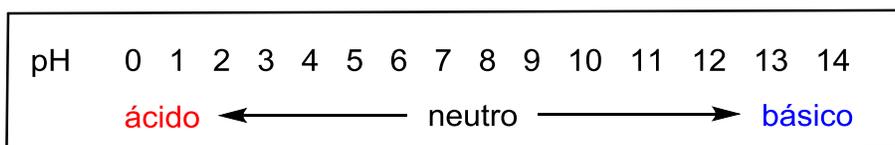
Entretanto a quantidade de íons formados é relativamente baixa, e as concentrações dos íons  $\text{H}^+(\text{aq})$  e  $\text{OH}^-$  são iguais, gerando uma neutralidade. As concentrações desses íons, representadas entre colchetes, são iguais a  $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ . Parece pouco, mas como 1 mol equivale a  $6,023 \times 10^{23}$  partículas (também conhecido como número de Avogadro), em uma solução neutra existem pelo menos 60.000.000.000.000.000 íons  $\text{H}^+$  por litro de água!

Os íons  $\text{OH}^-$  são designativos das bases em solução aquosa. As bases mais típicas são as formadas pelos metais alcalinos, como LiOH, NaOH e KOH. Elas comportam-se como bases fortes, pois dissociam completamente em água, liberando ânions  $\text{OH}^-$  e os cátions alcalinos correspondentes. Os precursores dessas bases são os óxidos,  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  e  $\text{K}_2\text{O}$ , respectivamente. Antigamente, na Mesopotâmia, estes óxidos eram obtidos das cinzas das plantas e conhecidos como alcalis. Por isso, os termos básico e alcalino têm sido indistintamente para expressar a condição de basicidade.

Para lidar com concentrações tão baixas, temos que trabalhar com potências, o que não é nada prático. Por isso, na escala de acidez, foi criado um termo conhecido como pH, que representa o logaritmo do inverso da concentração de  $H^+$ , isto é

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

Se você não tem familiaridade com essa matemática, não se preocupe, por enquanto. Basta saber que quanto **maior a acidez**, ou  $[H^+]$ , **menor será o pH**. Em meio neutro,  $pH = 7$ . Soluções ácidas apresentam  $pH < 7$ . Soluções básicas apresentam  $pH > 7$ . Isso está resumido no seguinte quadro:

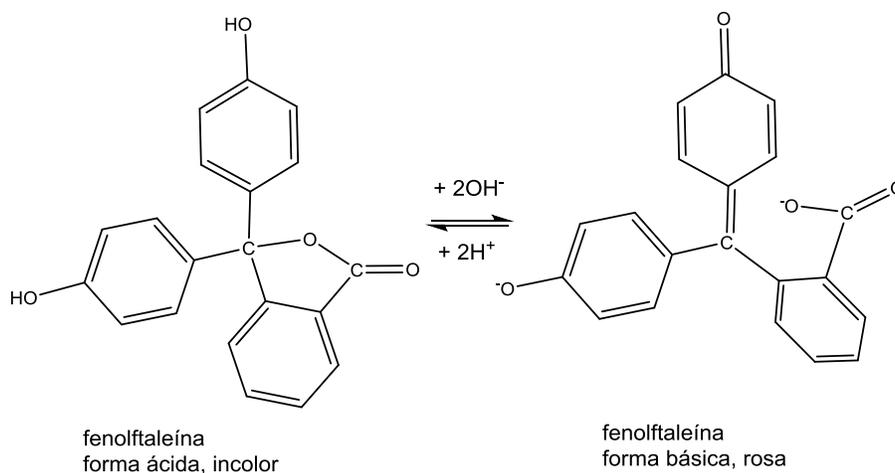


A força de um ácido depende tanto da sua composição e estrutura química, como do solvente. Este último acaba exercendo um papel nivelador, pois sempre irá receber os íons  $H^+$  gerados na dissociação. Por isso, o íon  $H_3O^+$  resultante, representa o ácido mais forte que pode existir em solução aquosa. É possível quantificar a força de um ácido por meio de uma escala, conhecida como  $pK_a$ . Esse assunto deverá ser tratado em momento oportuno.

Substâncias como os álcoois, apresentam grupos  $C-OH$  com baixo grau de ionização. É o caso do álcool (etanol),  $CH_3CH_2OH$ . O mesmo acontece com os hidrocarbonetos, onde a presença de ligações  $C-H$  não conduz à formação de íons em solução, comportando-se como ácidos extremamente fracos.

O pH pode ser medido com o auxílio de instrumentos conhecidos como pH-metros. Entretanto, com o uso de corantes especiais, é possível fazer a sua medição visual, facilitando bastante a avaliação da acidez de um meio. Existem corantes que mudam de cor com o pH. Essas espécies químicas são bastante comuns nas plantas, e constituem **indicadores de pH**. O comportamento deles é semelhante ao de qualquer molécula. Cada um tem sua acidez própria, dependendo de sua estrutura molecular.

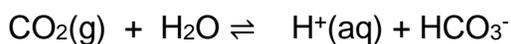
Um dos indicadores mais utilizados é a fenolftaleína. Ela é de origem sintética, e suas soluções aquosa são incolores abaixo de pH 8, e intensamente rosadas, acima desse pH. A título de curiosidade, sua estrutura química pode ser vista no esquema:



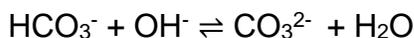
Como pode ser notado, na fenolftaleína a reação ácido-base é um pouco mais complicada que a simples saída de um íon  $H^+$ , pois ocorre um rearranjo estrutural, que na realidade é responsável pelo aparecimento da cor rosa em meio básico.

Corantes que mudam de cor em diferentes pHs, estão presentes nas plantas, e especialmente nas flores. Um dos mais conhecidos, e usados como indicador, é o tornassol, extraído de líquens. Ele é comercializado sob a forma de tiras impregnadas de papel, que passam do incolor, para azul, em pHs acima de 8. A maior parte dos corantes industriais, entretanto, são de natureza sintética. Foi a partir da capacidade de fazer corantes artificiais, desenvolvida por Heinrich Caro há 150 anos, na Alemanha, é que teve início a indústria química moderna. Alguns corantes podem ser agrupados para responder de forma contínua na faixa de pH de 0 a 14. É nisso que se baseia o indicador universal comercializado sob a forma de fitas de imersão, que mostram diversos padrões de cores, característicos para cada pH.

Uma das espécies que mais influem na acidez do meio ambiente é o gás carbônico,  $CO_2$ . Esse gás é formado na combustão de material orgânico ou pelo aquecimento (calcinação) das rochas calcáreas, formadas por carbonato de cálcio ( $CaCO_3$ ). Em meio aquoso, o  $CO_2$  dissolve-se lentamente, formando soluções levemente ácidas, com pH típico em torno de 5.

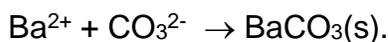


O íon bicarbonato formado,  $\text{HCO}_3^-$  pode reagir tanto com ácidos, revertendo o equilíbrio já descrito, ou com bases,  $\text{OH}^-$ , convertendo-se no íon carbonato  $\text{CO}_3^{2-}$ .



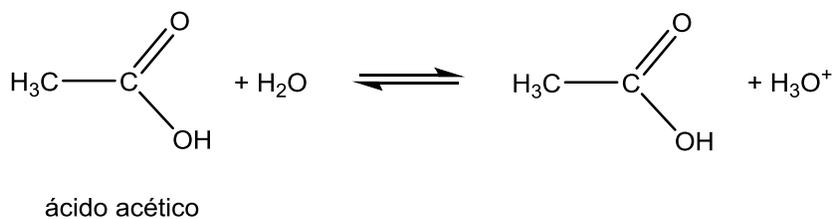
Essa habilidade de controlar a acidez e a basicidade, é chamada de efeito tampão, e contribui para a manutenção do pH nos sistemas biológicos.

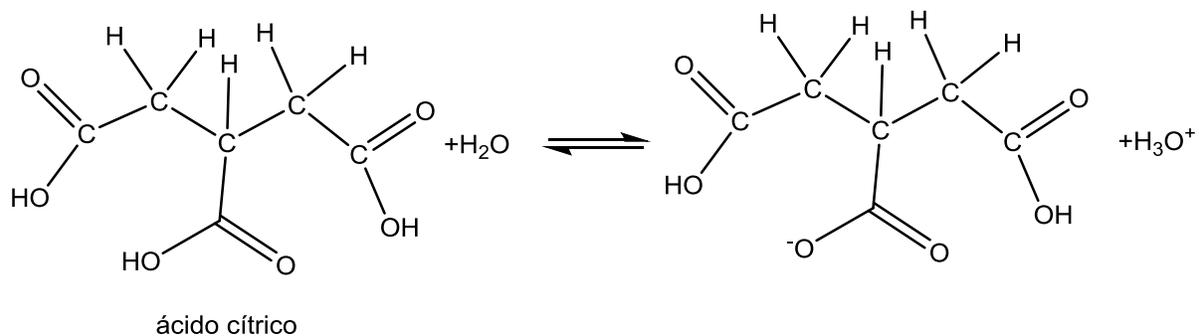
O íon carbonato reage com a maioria dos cátions metálicos, como é o caso do  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  e  $\text{Ba}^{2+}$  formando compostos pouco solúveis em água. A reação de precipitação é de fácil visualização e fornece um teste bastante simples para detecção de gás carbônico, como no exemplo



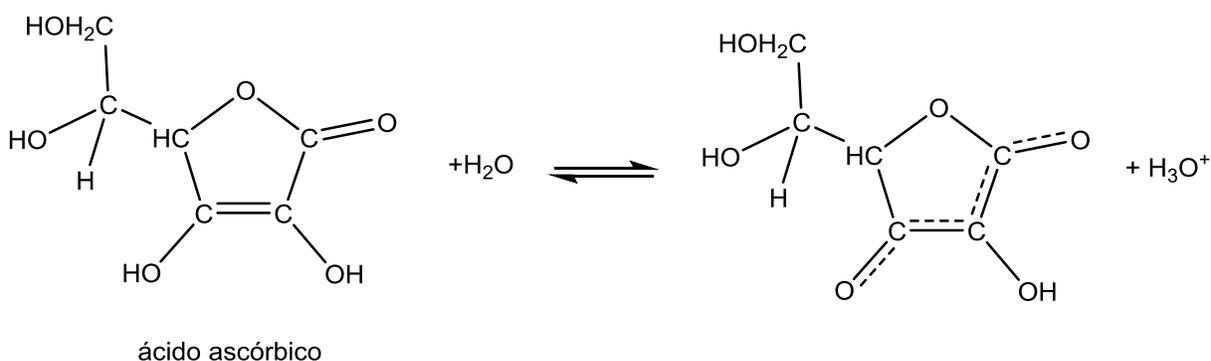
Ela também explica a formação das rochas calcáreas ( $\text{CaCO}_3$ ) nos lagos e oceanos, por meio da precipitação dos sais que se acumulam continuamente nas profundezas dos oceanos.

Os ácidos estão presentes em quase todos os alimentos. Podemos reconhecer as substâncias ácidas em nossa dieta pelo sabor azedo que elas apresentam. É o caso do ácido cítrico no limão, e do ácido acético no vinagre:





Outra espécie particularmente importante é o ácido ascórbico, conhecido como vitamina-C. Ele está presente nas frutas e vegetais, e comporta-se como um ácido fraco. A título de curiosidade, a liberação do íon  $H^+(aq)$  no caso do ácido ascórbico, leva a um pequeno rearranjo na estrutura eletrônica da molécula, como mostrado no esquema, facilitando o seu desempenho como agente transferidor de elétrons.



De fato, a relevância do ácido ascórbico não está relacionada com seu comportamento ácido-base, mas sim, com a sua ação anti-oxidante, por atuar como espécie doadora de elétrons (ou redutora), como será visto a seguir.

### c) Reações de Transferência de Elétrons

Um tipo muito importante de reação envolve a transferência de elétrons entre dois átomos ou moléculas. Ela leva a um processo conhecido como oxidação e redução, ou *oxi-redução*, ou simplesmente **redox**. Esse tipo de reação é movido pelas diferentes

tendências que os sistemas apresentam de doar ou receber elétrons, o que pode ser medido pela diferença do **potencial eletroquímico** existente entre eles. O potencial eletroquímico traduz a energia do sistema, e é por isso que ele dirige a reação redox.

As substâncias no estado **de elemento** servem como referência, e a elas é atribuído o estado de oxidação zero. Esse valor corresponde ao seu número de oxidação (nox). Quando um átomo perde um, dois, três ou mais elétrons, seu número de oxidação passa a ser 1, 2, 3 e assim por diante. O mesmo acontece quando um átomo ganha 1, 2, 3 ... elétrons, tornando o número de oxidação igual a -1, -2, -3 e sucessivamente. Esse raciocínio poderia ser extrapolado para uma molécula, **imaginando** como seria se o elétron ficasse, em definitivo, com o átomo mais eletronegativo. Isso equivale a adotar a aproximação da ligação iônica. Assim, nas moléculas, o número de oxidação dos elementos pode ser facilmente obtido pela aproximação iônica. Na realidade, isso é apenas um recurso didático, pois nas ligações existentes nas moléculas os elétrons nunca são completamente transferidos para os átomos mais eletronegativos, apenas compartilhados em função de suas afinidades pelos mesmos.

O número de oxidação é, portanto, uma grandeza puramente formal. Entretanto sua utilização proporciona uma estratégia extremamente útil, ao expressar a tendência dos átomos de doarem ou receberem elétrons. Isso tem facilitado bastante o tratamento das reações químicas. Note que o F, por ser o mais eletronegativo dos elementos, terá sempre o número de oxidação -1. O oxigênio, que vem logo depois, exceto quando estiver ligado ao flúor ou a si mesmo, terá sempre o número de oxidação -2.

Resumindo:

espécie	número de oxidação (nox)
elemento (neutro), ex H <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> etc.	0
flúor (ligado ou íon)	-1
oxigênio (ligado, menos ao F, ou O ou na forma de íon)	-2

O hidrogênio, cuja eletronegatividade é 2,1, poderá ter um número de oxidação +1 ou -1, dependendo de se estiver ligado a um elemento mais ou menos eletronegativo

do que ele próprio. Por exemplo, no HCl, o número de oxidação do H é +1, pois o cloro é mais eletronegativo que o hidrogênio. Em situação oposta, no NaH, o número de oxidação do H é -1, pois o sódio é muito menos eletronegativo em relação ao hidrogênio. Isso equivale a dizer que no HCl, o hidrogênio tem caráter de “próton” ou  $H^+$ , enquanto no NaH, ele tem caráter de íon hidreto,  $H^-$ . Suas químicas são, de fato, completamente distintas.

O carbono no estado elementar tem  $\text{nox}(\text{C}) = 0$ . No monóxido de carbono, CO,  $\text{nox}(\text{C}) = 2$ . No dióxido de carbono,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{nox}(\text{C}) = 4$ . No metano,  $\text{CH}_4$  o  $\text{nox}(\text{C}) = -4$  pois o carbono é mais eletronegativo que o H, ou seja 2,5 e 2,1 respectivamente.

No metanol,  $\text{CH}_3\text{OH}$ , considerando que  $\text{nox}(\text{H}) = +1$ ,  $\text{nox}(\text{O}) = -2$ , o balanço entre os elementos estabelece que:

$$\text{nox}(\text{C}) + 4 \times 1 + (-2) = 0$$

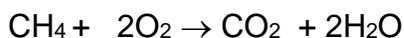
Portanto,

$$\text{nox}(\text{C}) = -4 + 2 = -2$$

Quando o metanol se oxida até formaldeído,  $\text{H}_2\text{C}=\text{O}$ , o número de oxidação do carbono, calculado da mesma forma, passa para 0. Assim, ao longo da série, os números de oxidação variam de -4 até + 4.

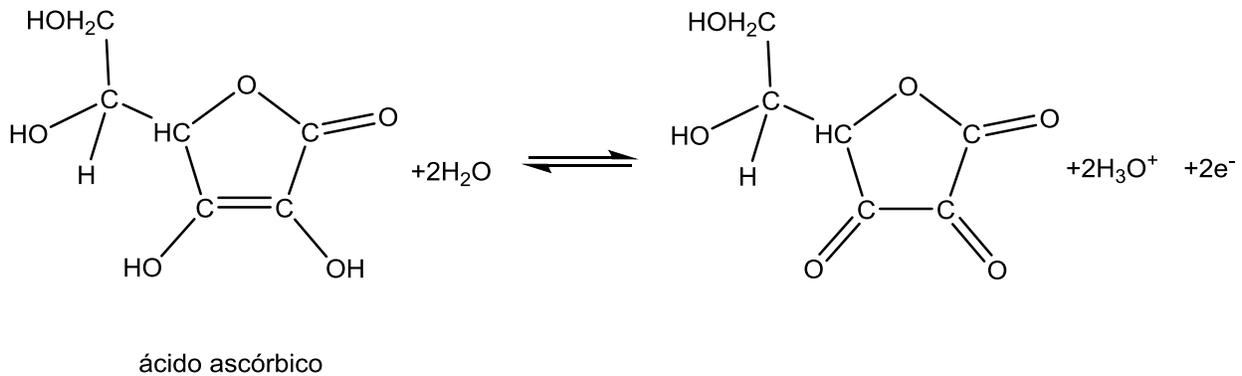
	$\text{CH}_4$	$\text{CH}_3\text{OH}$	$\text{CH}_2\text{O}$	CO	$\text{CO}_2$
nox(C)	-4	-2	0	+2	+4

Na reação de combustão do metano,



o carbono passa de  $\text{nox} = -4$  até + 4. A reação de combustão é um exemplo típico de oxidação-redução. As espécies que recebem elétrons, como o  $\text{O}_2$ , são denominadas **oxidantes**. As que fornecem elétrons, como o metano, são denominadas **redutores**.

O ácido ascórbico quando oxidado, perde um elétron de cada átomo de carbono insaturado, conforme ilustrado, a título de curiosidade, no esquema:

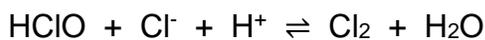
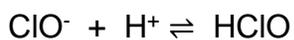


É devido à essa propriedade que o ácido ascórbico atua como agente anti-oxidante, consumindo as espécies reativas de oxigênio que são danosas ao organismo, como o íon superóxido ( $O_2^{\cdot-}$ ) (superóxido), o radical hidroxil ( $OH^{\cdot}$ ) e o peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ).

Outra espécie muito interessante no cotidiano, é o hipoclorito ( $ClO^-$ ), usado como agente desinfetante doméstico. O hipoclorito é obtido borbulhando o cloro,  $Cl_2$ , em solução alcalina:



Em meio neutro ou ácido, esse processo pode ser revertido, liberando cloro gasoso,  $Cl_2$ . Nessa situação, o íon hipoclorito converte-se inicialmente no ácido hipocloroso,  $HClO$ , que na presença de íons cloreto, regenera o cloro original,  $Cl_2$ .



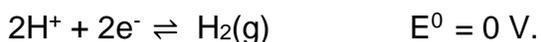
Assim, o desinfetante doméstico pode atuar por meio de dois agentes oxidantes eficientes, o íon hipoclorito e o cloro, dependendo do pH. Nas piscinas, o hipoclorito é

aplicado sob a forma de hipoclorito de cálcio,  $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ . Para evitar a formação excessiva de cloro nas piscinas, é muito importante fazer o ajuste correto do pH. Normalmente se emprega carbonato de sódio,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , para essa finalidade.

Os compostos químicos, incluindo os elementos metálicos, apresentam tendências bem definidas de ceder ou receber elétrons. Esse comportamento pode ser expresso por uma equação de par redox, do tipo



Cada par redox apresenta um potencial eletroquímico característico,  $E^0$ , dado em Volts (V). Por convenção internacional, essas equações devem ser sempre escritas na forma de redução, ou seja com os elétrons colocados à esquerda. Os potenciais nesse caso, são conhecidos como potenciais de redução, e encontram-se tabelados na maioria dos livros de Química. O valor de referência na escala internacional é fornecido pelo par redox do hidrogênio, cujo potencial é considerado igual a zero.



Note que, quando se inverte uma equação de par redox, o seu potencial  $E$  também muda de sinal, pois a semi-reação mudou de sentido. Por exemplo:



Entretanto, para evitar confusões e ficar de acordo com o estabelecido pela convenção internacional, é preferível utilizar sempre o potencial de redução,  $E^0$ , para expressar uma semi-reação de par redox.

Alguns exemplos de semi-reações e seus potenciais de redução estão mostrados na Tabela 1.2:

Tabela 1.2. Pares redox e potenciais padrão

Semi-reação de redução	$E^0 / V$
$Li^+ + e^- \rightleftharpoons Li^0$	-3,04
$Mg^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Mg^0$	-2,37
$2H_2O + 2e^- \rightleftharpoons H_2 + 2OH^-$	-0,83
$Zn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Zn^0$	-0,76
$Fe^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Fe^0$	-0,41
$2H^+(aq) + 2e^- \rightleftharpoons H_2(g)$	0
$Cu^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cu^0$	0,34
$Ag^+ + e^- \rightleftharpoons Ag^0$	0,80
$O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightleftharpoons 4OH^-$	1,23
$Au^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Au^0$	1,42

Os potenciais eletroquímicos para os metais formam uma série, conhecida como **fila das tensões eletrolíticas**.

Os potenciais mais negativos identificam os metais com características redutoras, como o  $Li^0$  e o  $Mg^0$ , que têm tendência de fornecer elétrons e formar íons em solução, como  $Li^+$  e  $Mg^{2+}$ , respectivamente.

Os potenciais mais positivos apontam para metais, cujos cátions têm características mais oxidantes, como o  $Au^{3+}$ , os quais tendem a receber elétrons e passar para o estado metálico respectivo ( $Au^0$ ).

Quando duas espécies, ou seus pares redox, são colocados em contato, os elétrons fluem de um para o outro, de acordo com seus potenciais eletroquímicos. Isso é semelhante ao fluxo de calor (ou energia), de um corpo quente para um corpo frio. De fato, o fluxo de elétrons expressa uma variação de energia livre,  $\Delta G^0$ , que é função da diferença de potencial,  $\Delta E^0$ , com sinal negativo. Essa variação é dada por uma equação bastante simples:

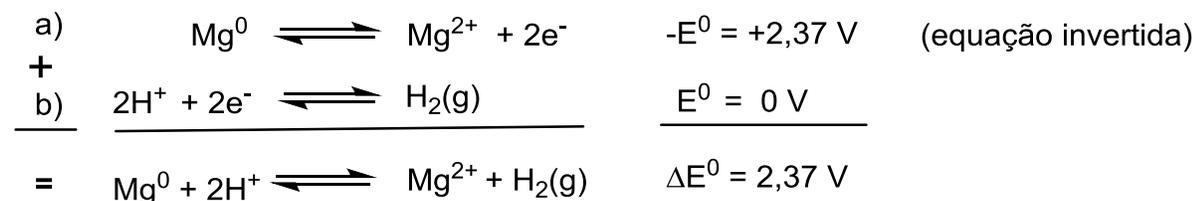
$$\Delta G^0 = -n.F. \Delta E^0$$

onde  $n$  é o número de elétrons, e  $F$  é a constante de Faraday (96.500 Coulombs). Da mesma forma que a equação  $\Delta G^0 = \Delta H - T\Delta S$ , a equação eletroquímica expressa a variação da energia livre em processo que envolve transferência de elétrons. Por isso,

essa equação é muito importante na explicação do funcionamento das baterias ou pilhas eletroquímicas.

Quando a diferença de potencial,  $\Delta E^0$ , for positiva, a reação será espontânea pois o  $\Delta G$  será negativo ( $\Delta G < 0$ ), ou seja houve uma diminuição da energia livre. O potencial eletroquímico também depende das concentrações das espécies. Isso já foi equacionado, de forma quantitativa, por Nernst; mas por enquanto, não vamos nos enveredar por esse caminho.

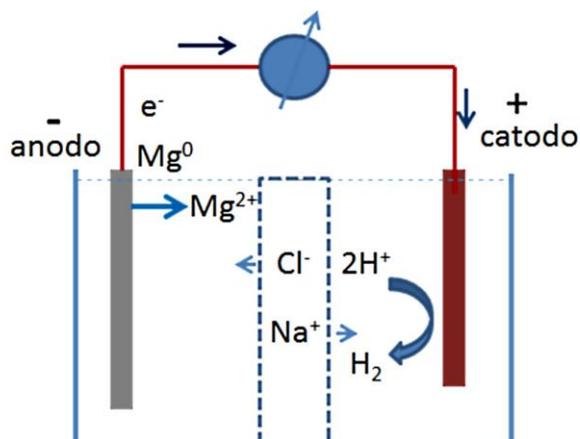
Consideremos, por exemplo, o magnésio metálico em contato com uma solução ácida. O ponto de partida para descrever o sistema, é fornecido pelas semi-reações redox associadas a cada espécie, ou seja  $Mg/Mg^{2+}$  e  $H^+/H_2$ . Essas semi-reações devem ser somadas para gerar a reação final. Porém, para podermos fazer isso, elas devem estar balanceadas, isto é, o número de elétrons cedidos por um dos pares redox, deve ser igual ao número de elétrons recebidos pelo outro. Para escrever a reação no sentido espontâneo, teremos que inverter uma das semi-reações, como mostrado a seguir:



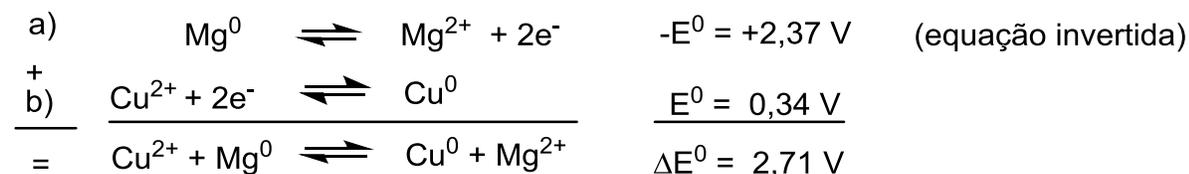
Nesse equacionamento, o valor de  $\Delta E^0$  sendo positivo faz com que a energia livre  $\Delta G^0$  seja negativa. Portanto a reação é espontânea. De fato, o magnésio metálico reage intensamente em meio ácido, liberando hidrogênio, e formando íons  $Mg^{2+}$  em solução.

Podemos tirar proveito dessa reação, construindo uma pilha elétrica. Para isso, basta colocar uma fita de magnésio metálico (semi-reação a) em contato elétrico com um meio salino neutro, na presença de um outro eletrodo em contato com o meio ácido, onde se dará a descarga do hidrogênio (semi-reação b), como ilustrado na Figura 1.7.

**Figura 1.7.** Pilha de Magnésio/ácido simples. Os elétrons são fornecidos pelo magnésio metálico, que atua como polo negativo (anodo), e capturados no outro eletrodo com polo positivo (catodo) pelos ions  $H^+(aq)$ , formando  $H_2$ . A ponte salina ou membrana porosa impede a reação direta do ácido com o magnésio metálico.



Se substituirmos a solução ácida por uma solução de  $Cu^{2+}$ , teremos os seguintes pares redox:

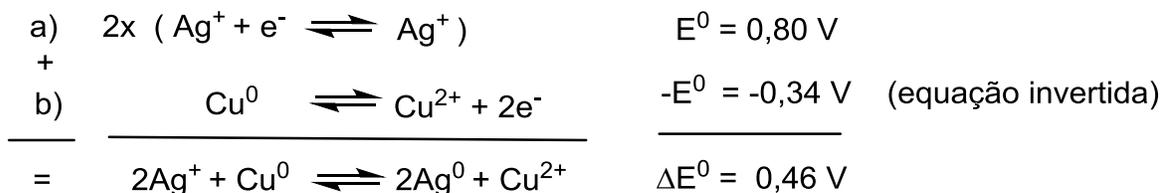


Nesse caso, a variação de potencial será maior, e ocorrerá a redução dos íons de cobre a cobre metálico, em vez de haver liberação de hidrogênio. Entretanto, se isso for feito diretamente, o cobre metálico irá se depositar sobre o magnésio. Para aproveitar a corrente elétrica gerada, será necessário separar os eletrodos e evitar o contato dos íons de cobre com o magnésio metálico. Isso pode ser feito com o auxílio de uma membrana porosa ou ponte salina. Essa pilha pode substituir perfeitamente aquelas utilizadas na maioria dos dispositivos portáteis, em termos de desempenho.

Uma aplicação muito importante do magnésio, é sua ação na proteção, contra a corrosão, de superfícies metálicas como nos navios e tubulações expostas à água do mar. O magnésio nesses casos atua como um agente de sacrifício. Ele é normalmente colocado, sob a forma de uma barra metálica, ligada diretamente ao metal que ficará exposto ao meio ambiente. Por ser mais eletroativo, o magnésio irá ceder

preferencialmente seus elétrons para os agentes oxidantes e ácidos presentes, preservando o outro metal, contra o ataque dos mesmos.

Da mesma forma, um fio de cobre é capaz de reduzir diretamente os íons de prata em solução, formando um depósito de prata metálica sobre sua superfície.



Nesse exemplo, foi necessário multiplicar a equação a) por 2, para fazer o balanço do número de elétrons. Note que o número de elétrons, **n**, na equação de energia livre ( $\Delta G$ ) é inerente ao par redox. Quando multiplicamos a equação, esse número não se altera e nem o potencial eletroquímico correspondente, pois o par redox continua sendo o mesmo.

As reações de transferência de elétrons (ou redox) estão presentes em todos os aspectos da nossa vida, desde a combustão dos materiais e combustíveis, até o funcionamento do aparelho fotossintético e da cadeia respiratória. Por isso, a transferência de elétrons é quase um sinônimo de conversão de energia. Ela se faz presente nas pilhas e baterias, na galvanoplastia, e nos processos industriais.

O envelhecimento dos materiais, desde a formação de ferrugem, o amarelamento do papel e até o nosso próprio envelhecimento, estão intimamente relacionados com as reações de transferência de elétrons. Algumas espécies oxidantes, como  $\text{HO}^\bullet$ ,  $\text{O}_2^-$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$ , acentuam esse processo. Espécies anti-oxidantes, como vitamina-C e vitamina-E, bem como moléculas naturais encontradas no vinho, nas frutas e vegetais, têm sido usadas para atenuar a ação dessas espécies reativas do oxigênio que se formam em nosso organismo. Foi esse o motivo que levou Linus Pauling a dedicar o final de sua existência à chamada medicina orto-molecular.

Na maioria dos processos redox, estão presentes os elementos metálicos, pelo fato de serem bons agentes transferidores de elétrons. Entretanto, a natureza de um íon metálico pode mudar drasticamente quando está em solução, em virtude da interação química com o solvente e com outras espécies presentes no meio. Essa interação leva à formação dos chamados complexos, que é o assunto tratado a seguir.

#### d) Reações de complexação

Os íons metálicos nunca se encontram livres ou soltos como partículas atômicas isoladas, em solução. Normalmente eles estão solvatados, isto é, ligados às moléculas do solvente, ou a outras espécies químicas denominadas **ligantes**. O termo adotado para esse tipo de composto é designado pelo termo **complexo**, por razões históricas. De fato, na época de sua descoberta, há dois séculos atrás, os compostos que envolviam metais e outras espécies químicas, não seguiam as teorias vigentes, como as de Kekulé, que funcionavam bem para os compostos de carbono, ou compostos orgânicos. Foi necessário o surgimento de uma nova teoria, baseada na visão espacial das moléculas, que foi proposta por Alfred Werner em 1892 (Figura 1.9). Ela ficou conhecida como Teoria da Coordenação.



**Figura 1.8.** Alfred Werner (1866-1919), nasceu em Mullhausen, cidade ainda sob domínio da França. Completou a graduação e o doutorado na Escola Politécnica Federal (ETH) de Zurique. Contratado nessa Instituição em 1893, Werner dedicou-se ao estudo da estereoquímica, ou distribuição espacial dos átomos nas moléculas, desenvolvendo uma nova teoria, que daria origem à Química de Coordenação. Sua criatividade e imaginação o tornou um dos grandes renovadores da Química no século passado. Werner recebeu o Prêmio Nobel de Química em 1913.

Na teoria de Coordenação, o elemento metálico atua como um núcleo central, ao redor do qual as moléculas se acomodam, definindo a geometria do composto. As moléculas passam a ser denominadas **ligantes**, e se mantêm coesas na estrutura, por meio da atração exercida pelo elemento metálico central. Essa atração tem componentes eletrostáticos (iônico) e covalentes, e é direcional, pois depende a disposição dos elétrons no elemento metálico.

Como resultado, os ligantes definem uma nova camada ou esfera de coordenação, que é sempre representada entre colchetes [ ], como ilustrado no esquema. O número de ligantes nessa esfera, é denominado número de coordenação.

Assim, um íon metálico como o  $\text{Ni}^{2+}$ , em solução aquosa, na realidade está presente na forma de um complexo com as moléculas de água, que pode ser representado como  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ , como mostrado na Figura 1.9.

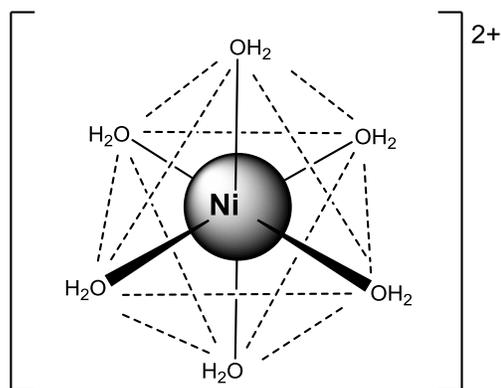
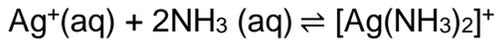


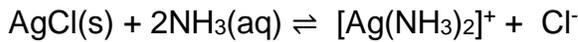
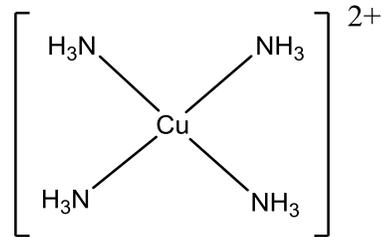
Figura 1.9: Fórmula estrutural do íon complexo  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  ilustrando a Teoria de Coordenação de Werner.

Todos os íons metálicos presentes na natureza se encontram na forma de complexos, dos mais variados tipos. Nos sistemas biológicos, os íons metálicos estão ligados aos aminoácidos e bases nucleicas, ou ficam aprisionados em anéis conhecidos como porfirinas, formando sistemas que realizam transporte do oxigênio no sangue, e dão coloração vermelha ao mesmo. A maior parte das enzimas apresentam complexos metálicos em seus sítios ativos.

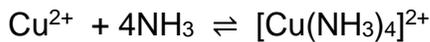
Quando adicionamos nitrato de prata a uma solução aquosa de amônia (NH<sub>3</sub>) forma-se o complexo [Ag(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> que permanece solúvel, porém é incolor, e portanto difícil de ser observado.



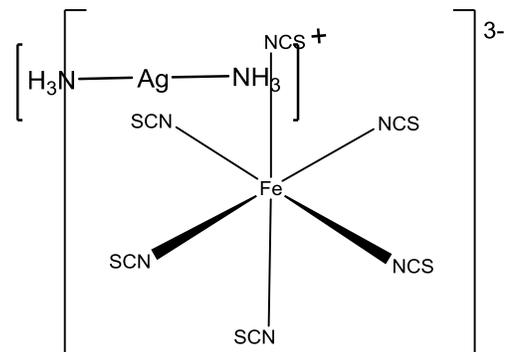
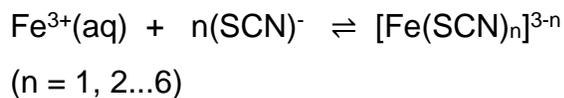
Entretanto, a solução de amônia é capaz de dissolver o precipitado de AgCl formado na presença de íons cloreto. Isso permite constatar a formação do complexo em questão:



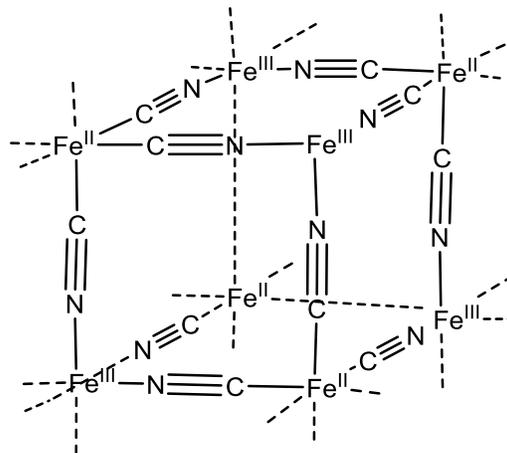
Com íons como o cobre, Cu<sup>2+</sup>, a amônia forma complexos bastante estáveis e intensamente azulados, de fácil observação.



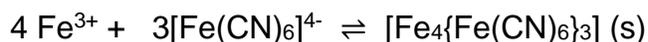
Uma reação de complexação muito útil em análises químicas é a do Fe<sup>3+</sup> com íons tiocianato, SCN<sup>-</sup>. Essas espécies se ligam fortemente aos íons de Fe<sup>3+</sup>, deslocando as moléculas de água coordenadas, de forma sucessiva, até a entrada de 6 ligantes.



Os complexos de ferro-tiocianato têm uma coloração vermelha muito intensa, e essa constatação permite identificar facilmente, a presença de íons  $\text{Fe}^{3+}$  existentes na água.



Muitas vezes uma reação de complexação também pode levar a um produto pouco solúvel, formando precipitado. É o caso da reação do  $\text{Fe}^{3+}$  com o complexo ferrocianeto  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  (também chamado de hexacianidoferrato(II)).



O produto formado,  $[\text{Fe}_4\{\text{Fe}(\text{CN})_6\}_3]$ , tem uma estrutura cúbica, como mostrado no esquema, com os íons de  $\text{Fe}(\text{II})$  e  $\text{Fe}(\text{III})$  ocupando os vértices, unidos pelos ligantes cianetos, que formam uma ponte entre eles. A cor azul, bastante intensa, provém da passagem de um elétron do íon de  $\text{Fe}(\text{II})$  para o íon de  $\text{Fe}(\text{III})$ , promovida pela luz. Devido ao aparecimento da cor característica, essa reação também pode usada para a identificação analítica de íons de  $\text{Fe}^{3+}$ . Por outro lado, o produto constitui um pigmento clássico, conhecido desde 1704, e que ainda permanece muito útil. Ele é conhecido como Azul da Prússia, e continua sendo um dos pigmentos mais utilizados pela indústria, devido ao baixo custo, principalmente em tintas de impressão de jornais e revistas.

A cor desse tipo de complexo depende dos estados de oxidação dos íons metálicos. Quando ele é oxidado, por exemplo, com  $\text{Cl}_2$  ou  $\text{NaClO}$ , ocorre a conversão

dos íons de Fe(II) em Fe(III), impossibilitando esse tipo de transformação ou excitação óptica. Por isso, a cor desaparece. Assim, as escritas de caneta baseadas no Azul da Prússia, desaparecem quando tratadas com cloro ou água sanitária.

### Considerações Finais

Os pontos apresentados ajudam a compreender a natureza química da matéria, e o próprio cotidiano. Para prosseguirmos com os experimentos, a leitura do texto será essencial. Ela permitirá partir para a exploração dos aspectos energéticos, da natureza elétrica da matéria, do papel do solvente, e dos tipos mais frequentes de reação. Portanto, vamos à prática, e vivenciar o verdadeiro significado das reações químicas!

## 2 - ROTEIRO EXPERIMENTAL -



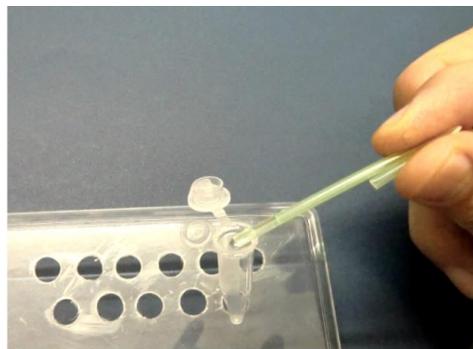
## O que é?

Este *Kit* faz parte de uma coleção planejada especialmente para viabilizar a realização de experimentos educativos de química em classe ou fora do ambiente do laboratório, utilizando com segurança, quantidades mínimas de reagentes e materiais de baixo custo, descartáveis ou não. **Todos os princípios da Química Verde foram devidamente pensados, trabalhados e incorporados neste *Kit*.** Ele é composto de materiais e equipamentos simples que servirão para ilustrar os experimentos deste módulo, e ainda terão grande utilidade nos módulos futuros. Portanto, procure conservá-los adequadamente, pois formarão um pequeno laboratório químico, portátil, além de bastante útil.

Os reagentes foram especialmente selecionados para suas finalidades. Em consonância com os Princípios da Química Verde, evitou-se o emprego de líquidos reativos, como soluções de ácidos e bases concentradas, por causa do risco inerente de vazamentos e suas consequências. Por isso, o ácido padrão empregado foi o ácido sulfâmico ( $\text{NH}_3\text{SO}_3$ ), que é um ácido moderadamente forte, sólido, estável, não higroscópico, de baixo custo, pouco volátil, não oferecendo risco de vazamento ou corrosão e é solúvel em água. A base padrão empregada foi o hidróxido de lítio,  $\text{LiOH}$ , por ser uma base forte, sólido, estável, não higroscópico, pouco volátil, solúvel em água, sem riscos de vazamento, vantagens estas que são importantes em relação aos produtos convencionais, como  $\text{NaOH}$  e  $\text{KOH}$ . Estes foram evitados, devido à sua natureza higroscópica (afinidade por água), e deliquescente (capacidade de absorver água e se dissolver nela, formando um líquido) e altamente corrosiva. Solventes orgânicos também foram evitados por causa de sua volatilidade, toxicidade e riscos de vazamento. A água ideal a ser utilizada é a destilada; porém, para as finalidades propostas poderá ser usada a água de torneira, sem turvação, ou preferencialmente filtrada.

Os experimentos serão realizados utilizando microtubos plásticos, graduados, com tampa e de baixo custo. Esses frascos são especialmente produzidos para testes de

laboratório em microescala e são adequados aos propósitos da série de kits de química. Os conta-gotas serão feitos com segmentos de tubos de refrigerante dobrados na ponta (vide Figura 2.A). Aplicando-se pressão na dobra é possível aspirar uma ou duas gotas de solução, e fazer sua transferência com grande facilidade para outro



recipiente ou papel, com um simples aperto. Esse tubo pode ser lavado facilmente, porém devido ao baixo custo, ele poderá ser descartado após cada teste.

Figura 2.A Um conta-gotas descartável pode ser feito dobrando-se um pequeno canudo, e pressionando nas extremidades para fazer a aspiração e a liberação do líquido.

As espátulas serão constituídas por agitadores descartáveis de café. A redução da escala de trabalho, minimizando quantidade de reagentes nos experimentos, tem por objetivo diminuir os riscos de acidentes e a necessidade de adoção de procedimentos especiais para o descarte dos materiais. Mesmo assim, uma rigorosa conduta de segurança, como a adotada nos laboratórios químicos, precisará ser observada:

### **Alguns cuidados básicos**

- 1) Mantenha a tranquilidade necessária para o exercício do bom raciocínio e a manipulação correta dos reagentes. Leia antecipadamente todo o roteiro, e localize o material a ser empregado. Não comece nenhum experimento, sem ter lido o roteiro. Consulte o Professor em caso de dúvidas.

- 2) Evite contato físico com os reagentes, utilizando as espátulas plásticas, conta-gotas e seringas plásticas (quando for o caso) para fazer as transferências. Mantenha o kit de química em lugar seguro, longe do alcance de crianças. Mantenha sempre os frascos de reagentes fechados após sua utilização, e nunca troque as tampas, para evitar contaminação.
- 3) Observe as quantidades recomendadas; use sempre o mínimo possível, e se não tiver sucesso, acrescente um pouco mais. Em nenhuma hipótese, faça a ingestão de nenhuma das substâncias. Elas não se destinam a isso.
- 4) No caso de respingos, lave a região afetada com água. Se possível trabalhe com óculos. Nos laboratórios de química o uso dos óculos de segurança é obrigatório. Eles protegem a vista caso aconteça um acidente. Os reagentes empregados não são particularmente agressivos, mas mesmo assim se acontecer algum imprevisto, não se desespere, lave o olho com água, e depois aplique uma solução oftálmica (colírio simples) para aliviar a irritação. Os experimentos executados segundo o roteiro fornecido não oferecem qualquer risco à saúde do experimentador, mas mesmo assim o trabalho tem que ser conduzido com a máxima seriedade.
- 5) Identifique cada microtubo com o adesivo fornecido, ou usando uma caneta adequada para escrita sobre superfície plástica. A maioria dos microtubos poderá ser armazenada, devidamente fechada, para observação futura, salvo quando especificado, por exemplo, se houver liberação de gases. No caso de armazenagem, é importante identificá-los adequadamente, com caneta própria ou fita adesiva.
- 6) Se optar pelo descarte, na escala utilizada os contaminantes não constituem risco para o ambiente. Em casos excepcionais, observe as instruções fornecidas.
- 7) Experimentos adicionais que utilizam recursos domésticos, como detergentes, óleos, chama de fogão, etc. devem ser executados com acompanhamento de um adulto responsável.
- 8) Mantenha sempre uma postura responsável, que está embutida nos propósitos educacionais deste kit. Comece organizando um caderno de notas, com datas e relatos das observações dos experimentos. É assim que um cientista trabalha. Observe sempre a conduta ética, e não use o kit para brincadeiras de mau-gosto.

9) Os experimentos podem ser executados em equipe. Amplie essa iniciativa formando ou participando de um grupo de ciências para discutir os resultados. Consulte sempre o seu Professor.

#### **Os materiais usados neste “kit” individual:**

- 20 Microtubos graduados de 1,5 mL
- 2 conjuntos de microtubos com tubo plásticos capilares de saída e entrada de gases
- 10 Miniespátulas plásticas descartáveis (para café)
- 10 Tiras de Papel de Filtro
- 20 canudos de refrigerante de 10 cm para uso como conta-gotas.
- 20 canudinhos de refrigerante de 3,5 cm, para uso como separador eletroquímico.
- 1 Bisnaga de plástico para transferência de água (10 mL)
- 10 fitas de indicador universal
- Multímetro analógico simples (multi-uso)
- Suporte para os microtubos (tampa de plástico, perfurada)
- Adesivos autocolantes para identificação dos microtubos

Nota:

- Copos plásticos descartáveis e guardanapos absorventes de papel serão muito úteis, mas foram deixados por conta do usuário.
- Materiais de reposição poderão ser obtidos diretamente com os fornecedores dos kits.

#### **Reagentes**

- 1) Ácido sulfâmico:  $\text{NH}_3\text{SO}_3$  ou  $\text{H}[\text{NH}_2\text{SO}_3]$ , pó branco, ácido forte, solúvel em água, pouco volátil (200 mg)
- 2) Fenolftaleína: pó branco, ligeiramente solúvel em água, indicador de pH. (100 mg)
- 3) Sulfato de amônio:  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , pó branco, solúvel em água (100 mg)

- 4) Alúmen de Ferro(III):  $\text{NH}_4\{\text{Fe}(\text{SO}_4)_2\} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ , sólido levemente rosado, moderadamente solúvel em água (100 mg).
- 5) Hidróxido de Bário:  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ , sólido cristalino, moderadamente solúvel em água, base moderada (500 mg)
- 6) Hidróxido de Lítio:  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ , pó branco, solúvel em água, base forte (100 mg).
- 7) Carbonato de Sódio:  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , pó branco, solúvel em água (200 mg).
- 8) Nitrato de prata:  $\text{AgNO}_3$ , sólido cristalino, muito solúvel em água, capaz de manchar a pele se ficar em contato prolongado (100 mg).
- 9) Ferrocianeto de potássio:  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , sólido amarelo, muito solúvel em água (200 mg).
- 10) Permanganato de potássio,  $\text{KMnO}_4$ , sólido violeta, solúvel em água, forte oxidante, pode manchar os tecidos (100 mg)
- 11) Ácido ascórbico (vitamina C), sólido branco, estável, moderadamente solúvel em água (100 mg).
- 12) Sal de cozinha,  $\text{NaCl}$ , de preferência cristal ou para uso em saleiros (500 mg).
- 13) Fios de cobre: 30 fios finos desencapados, de 4 cm de comprimento, obtidos de fios elétricos convencionais.
- 14) Fita de magnésio, 10 fitas de 4,0 cm cada (fitas comerciais de 3mm de largura, porém cortadas ao meio com tesoura, para economizar), com superfície brilhante, e 20 pedaços pequenos, descartáveis, para teste.
- 15) Tiocianato de amônio,  $\text{NH}_4\text{SCN}$ , sólido cristalino, higroscópico, moderadamente deliquescente. Deve ser mantido sempre fechado. Pode ser usado, mesmo na forma líquida, com o auxílio de um conta-gotas. (500 mg)
- 16) Sulfato de cobre,  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , sólido azul, cristalino, não higroscópico (200 mg).

## **Suprimento para utilização em escolas**

Este kit tem autonomia de uso para cerca de dez experimentos, quando devidamente utilizado. Os materiais de reposição, como os microtubos, são de baixo custo e poderão ser fornecidos à parte pelos produtores, ou adquiridos no comércio.

## **Um ponto para reflexão**

Estamos falando muito em “Química Verde”. Infelizmente não há espaço neste módulo para tratar desse importante assunto, que é um grande destaque deste Kit de Química. Procure se informar a respeito do seu significado e importância. Depois disso, você irá valorizar bastante o seu envolvimento neste projeto.

## **Sobre os experimentos - o quê, e como fazer.**

### **Preparo dos microtubos.**

Os microtubos de plástico têm fundo cônico, e são graduados. As quantidades dos reagentes sólidos a serem usados são aproximadas, e para efeito de referência, vamos adotar a seguinte convenção, baseada no tamanho de um simples grão de arroz:

- quantidade pequena ou mínima ~  $\frac{1}{4}$  de grão de arroz
- quantidade média ~ 1 grão de arroz
- quantidade grande > 2 grãos de arroz

Para a realização dos testes, basta colocar uma porção do sólido no microtubo e acrescentar água até a marca desejada, por exemplo 0,5 mL. Esse será o volume padrão para os testes, pois comporta a mistura do conteúdo de duas amostras em um mesmo tubo. Feche a tampa, agite, e coloque uma etiqueta ou marque com uma caneta apropriada, para identificação.

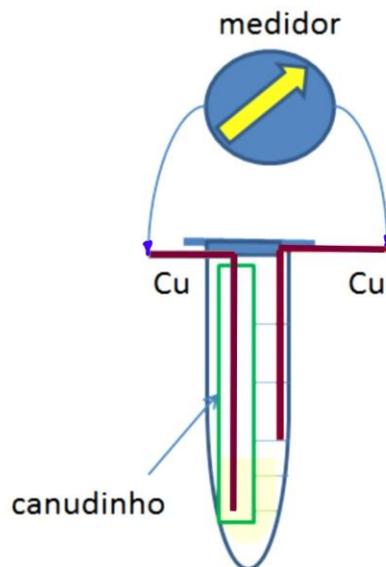
O preparo dos microtubos dependerá da escolha e planejamento dos experimentos. Prepare apenas os microtubos que serão utilizados nos testes programados.



## Módulo 1. Testes de condutividade - tempo previsto 30 minutos

A montagem do experimento está ilustrada na Figura 2.1.1

Figura 2.1.1 A cela eletroquímica é constituída pelo próprio microtubo com a solução, tendo dois fios de cobre (eletrodos) inseridos lateralmente pela tampa. Um dos fios deve estar colocado dentro de um segmento de canudo plástico, para evitar o contato com o outro fio. Durante a operação, o fechamento do tubo com a tampa irá imobilizar os eletrodos dentro da cela.



- Prepare um microtubo de teste, vazio, e coloque o canudo plástico (de refrigerante) pequeno (3,5 cm) em seu interior. Pegue um fio fino de cobre de 4 cm e coloque no interior do canudo plástico. Coloque o outro fio no micro tubo, porém do lado externo ao canudo plástico. Dessa forma os dois fios estarão sempre isolados de qualquer contato mútuo.
- A seguir acrescente 1 mL de água, e coloque cuidadosamente a tampa do microtubo, de forma a manter os fios de cobre imobilizados, e separados. Dobre a parte externa do fio, formando duas abas.
- Coloque o multímetro na posição de resistência ( $\Omega$ ) x 1K, e faça uma leitura aproximada do valor medido.
- Abra a tampa do microtubo, e acrescente uma quantidade mínima de NaCl. Feche com cuidado o microtubo, agite suavemente, e meça novamente a resistência.

Qual foi a sua conclusão?

- Retire os fios, lave com uma gota de água, e seque com papel. Prepare um novo microtubo contendo uma amostra mínima de ácido sulfâmico ( $\text{NH}_3\text{SO}_3$ ) dissolvido

em 1 ml de água. Coloque um novo tubinho de isolamento, e em seu interior, insira um dos fios de cobre, mantendo o outro externo, como no experimento anterior. Meça a resistência dessa solução.

- Repita o experimento com uma amostra de ácido ascórbico.

Qual foi a sua conclusão?

Após a leitura, remova os fios de cobre, e deixe para descarte. As soluções poderão ser mantidas, para uso posterior, se estiverem na programação, ou então descartadas em um copo plástico. No final dos experimentos, as soluções poderão ser reunidas e descartadas na pia, com água corrente.

- Como você relacionaria a condutividade com as propriedades dos sólidos utilizados?

### **Explorando o cotidiano:**

- Você poderá colocar os eletrodos diretamente em contato com alimentos, como frutas (laranja, tomate, cebola), refrigerantes e sucos, e medir a resistência. Discuta os resultados obtidos.

### **Uma questão provocativa:**

- Discuta o risco de ser eletrocutado durante um banho na banheira, se tiver contato com fios elétricos desencapados.

## Módulo 2 - Medidas de pH - tempo previsto 40 minutos

### 2.1 Uso da fita indicadora:

- Prepare as soluções de 1 a 6, **individualmente**, colocando uma quantidade mínima dos compostos abaixo em um microtubo e completando o volume até a marca de 1,0 mL com água (Figura 2.2.2)

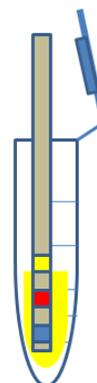


Figura 2.2.1 – Esquema da montagem para medida de pH

- Identifique cada microtubo pelo nome ou número
  1. ácido sulfâmico,  $\text{NH}_3\text{SO}_3$
  2. hidróxido de bário,  $\text{Ba}(\text{OH})_2$
  3. carbonato de sódio,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$
  4. ácido ascórbico, (vitamina C)
  5. hidróxido de lítio,  $\text{LiOH}$
  6. fenolftaleína (é parcialmente em água, mas pode ser usado apesar da turbidez)
- Mergulhe a parte colorida da fita indicadora no microtubo e molhe com a solução toda a parte colorida. Retire a fita e busque a melhor comparação com o código de cores fornecido no folheto. Avalie, dessa forma, o pH de cada solução.
- Anote e compare o resultados obtidos:
  - 1) ácido sulfâmico, pH =
  - 2) hidróxido de bário, pH =
  - 3) carbonato de sódio, pH =
  - 4) ácido ascórbico, pH =
  - 5) hidróxido de lítio, pH =
  - 6) fenolftaleína, pH =

Quais ácidos são fortes?

Quais bases são fortes?

## 2.2 Efeito da diluição

- Partindo da solução de ácido sulfâmico do experimento 1, retire uma gota, e transfira para um microtubo vazio, e dilua novamente até 0,5 mL com água, e verifique o pH. Cada gota mede aproximadamente 0,05 mL, por isso o procedimento equivale a uma diluição de dez vezes, ou uma unidade logarítmica.
- Transfira uma gota dessa solução para um novo microtubo, e dilua novamente até 0,5 mL, com água.
- Repita esse procedimento de diluição por mais 2 vezes, e verifique o pH de cada solução com o auxílio da fita indicadora. Veja como a diluição afeta o pH.

- Resultados: solução inicial: pH =
  - primeira diluição: pH =
  - segunda diluição: pH =
  - terceira diluição: pH =
  - quarta diluição: pH =

Essas soluções podem ser descartadas após as medidas. Os microtubos, depois de lavados com água, podem ser reutilizados.

Que conclusão pode ser tirada com base nas diluições?

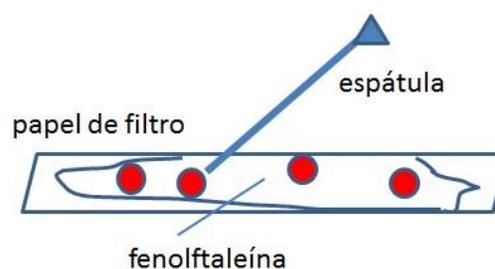
Até que limite podemos esperar respostas significativas com a diluição?

## 2.3 Testes com fenolftaleína.

A fenolftaleína é um importante indicador da condição ácida ( $\text{pH} < 7$ ), ou básica ( $\text{pH} > 7$ ) passando de incolor para vermelho. Ela é muito útil, embora não sirva para medir o pH.

- Para verificar isso, transfira algumas gotas da suspensão aquosa de fenolftaleína, já preparada, para uma tira de papel de filtro, deixando-a impregnada e úmida.
- Mergulhe a espátula nas soluções preparadas no item 2.1 e coloque em contato com algum ponto dessa tira úmida impregnada com fenolftaleína.
- Limpe a espátula com água e papel para cada teste, para não contaminar as soluções. Com base nos resultados, classifique os compostos utilizados em termos do caráter ácido, ou básico.

Figura 2.2.2 – Testes com fenolftaleína



Quais apresentaram manchas vermelhas? Quais permaneceram incolores?

Compare esses resultados com as medidas de pH feitas no módulo 2.

### Explorando o cotidiano

Você poderá medir o pH dos alimentos, utilizando a fita indicadora diretamente em contato com os mesmos, ou com o suco extraído deles. Compare, por exemplo as medidas feitas com limão, tomate, refrigerantes, e suco de laranja.

Nota: Em 2011, durante o Ano Internacional da Química, estudantes do mundo inteiro estiveram envolvidos na missão de mapear o pH das águas existentes no planeta, nos diversos ambientes. Pense, como os fatores naturais ou provocados pelo ser humano, pode afetar o pH da água, e de forma reversa, como o pH da água pode afetar a vida no planeta?

### Módulo3. Explorando as reações de precipitação – tempo previsto 30 minutos

#### 3.1. Precipitação do cloreto de prata, AgCl

- Coloque uma porção mínima de  $\text{AgNO}_3$  em um microtubo e acrescente 0.5 mL de água. Feche o frasco e agite até sua dissolução (Figura 2.3.1).
- Faça o mesmo com uma amostra de  $\text{NaCl}$ .
- Depois misture as duas soluções, e observe. Guarde o tubo para observações futuras.

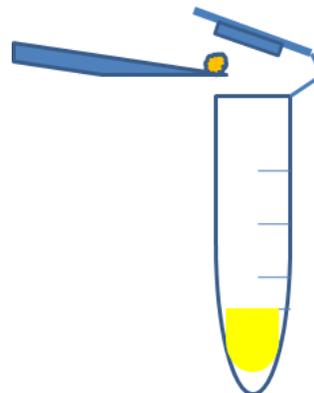


Figura 2.3.1 – Esquema da montagem para o teste de precipitação.

Descreva o que aconteceu, e interprete.

- Se tiver condições, deixe o tubo com o precipitado exposto ao sol, ou à luz ambiente, por algum tempo, e observe. Esse experimento ilustra o processo fotoquímico usado na fotografia com filmes de prata.

Nota: Geralmente os sais de prata são fotossensíveis. No caso do  $\text{AgNO}_3$  sólido, esse efeito é bastante reduzido, e armazenamento no frasco plástico fornecido é suficiente para evitar sua fotodecomposição em curto espaço de tempo.

#### 3.2 Formação do Azul da Prússia.

- Coloque uma porção mínima de  $\text{NH}_4[\text{FeSO}_4].12\text{H}_2\text{O}$  em um microtubo e acrescente 0,5 mL de água.
- Em um novo microtubo prepare uma solução de ferrocianeto de potássio  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6].3\text{H}_2\text{O}$ , dissolvendo uma quantidade mínima desse sal em 0,5 mL de água.

- Misture essas duas soluções.

O que você observou?

Qual foi o produto formado? Onde ele é utilizado?

### **3.3 Revelando uma escrita invisível.**

- Com uma nova solução de  $\text{NH}_4[\text{FeSO}_4] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ , utilize canudinho para traçar alguns rabiscos ou fazer um desenho em uma tira de papel de filtro.
- Depois goteje a solução de  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , e veja a figura formada.

### **3.4 Precipitação do Hidróxido de Ferro**

- Prepare uma solução de  $\text{LiOH}$ , dissolvendo uma quantidade mínima em 0,5 mL de água.
- Junte à essa solução, um volume equivalente da solução preparada anteriormente, de  $\text{NH}_4[\text{FeSO}_4] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ , e observe. Equacione a reação.

### **3.5 Precipitação do hidróxido de cobre**

- Prepare uma solução de  $\text{LiOH}$ , dissolvendo uma quantidade mínima em 0,5 mL de água.
- Prepare outra solução, dissolvendo uma quantidade mínima de  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  em 0,5 mL de água. Misture as duas soluções e observe. Equacione a reação.

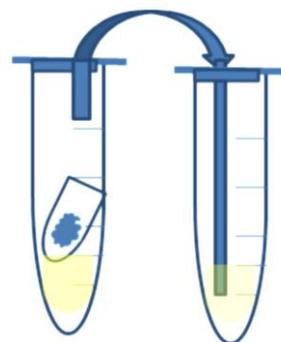
### **Explorando o cotidiano:**

- a) Você saberia diferenciar quimicamente a água potável (doce), da água do mar?
- b) O hidróxido de ferro é o primeiro produto formado no processo de corrosão do ferro metálico. Quando seco, ele se converte no óxido de Ferro,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , formando a ferrugem. Por que um simples clipe ou pedaço de palha de aço deixado em seu bolso pode causar muito aborrecimento após a lavagem?

## Módulo 4. Explorando as reações ácido-base - tempo previsto 30 minutos

### 4.1 Liberação e detecção de gás carbônico.

- Utilize a montagem de dois microtubos conectados por um capilar de plástico (Figura 2.4.1). Essa montagem é conhecida como sistema fechado, e destina-se a experimentos com envolvimento de gases
- Prepare 0,5 mL de uma solução de hidróxido de bário, acrescentando uma porção mínima do sólido no microtubo de borbulhamento e deixe mergulhada a ponta do capilar nessa solução. Mantenha a tampa ligeiramente frouxa para equilibrar a pressão interna ao longo do experimento.
- Prepare 0,5 mL de uma solução aquosa de ácido sulfâmico no outro microtubo de reação, com capilar de saída de gases.
- Coloque uma **porção média** de carbonato de sódio sólido em um barquinho feito com um fundo de tubo.
- Com o sistema de borbulhamento completamente preparado, deslize o barquinho pelas paredes, sem agitar, para minimizar o contato imediato com a solução. (Também é possível fazer a transferência sem o barquinho, colocando o sólido nas paredes superiores do microtubo, mas isso requer um pouco de prática).
- A seguir, feche rapidamente com a tampa com saída capilar, e agite para entornar o barquinho com o sólido, na solução ácida. Observe a efervescência e o borbulhamento no outro microtubo com hidróxido de bário. Verifique a formação de precipitado.



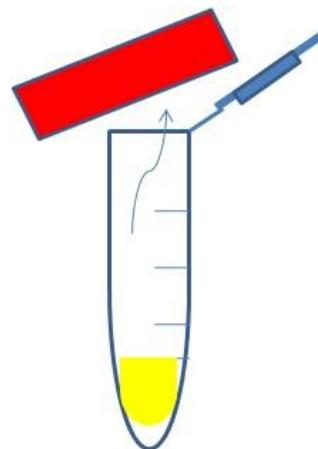
**Figura 2.4.1** Esquema de sistema de microtubo para liberação de gases, com um capilar para transporte de gás, e um microtubo coletor. Deixe a tampa do frasco coletor ligeiramente frouxa para permitir a saída dos gases, ou utilize uma tampa com um furo extra, se estiver disponível.

Essa experiência requer um pouco de destreza e agilidade, e talvez você tenha que repeti-la, caso não obtenha bons resultados. Ela é muito importante, pois foi realizada em maior escala por Lavoisier para demonstrar que a respiração é um processo de combustão.

### Discuta os resultados observados.

#### 4.2 Detecção de amônia com fenolftaleína

- Prepare um sinalizador de base, com fenolftaleína em papel de filtro, como no experimento 2.C.
- Coloque uma **quantidade média** de sulfato de amônio,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , em 0,5 mL de água.
- Acrescente a seguir, uma quantidade mínima de hidróxido de Lítio,  $(\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O})$  sólido nessa solução.  
Coloque o sinalizador sobre o microtubo, como indicado na Figura 2.4.2. Se necessário, aumente a quantidade de hidróxido de lítio, ou de ambos os reagentes. Observe a liberação da amônia com o papel de fenolftaleína. Sinta, com cautela, o seu odor característico.



O que aconteceu com o papel indicador?

Figura 2.4.2. Detecção de amônia com papel impregnado com fenolftaleína.

Remova o papel, e deixe exposto ao ar, por alguns minutos.

O que aconteceu? Sugira uma explicação.

#### Explorando o cotidiano

- 1) Identifique os produtos em sua casa, que contém  $\text{CO}_2$ .
- 2) Identifique os produtos em sua casa que contém amônia

- 3) A amônia está presente no estrume dos morcegos encontrado nas cavernas. Como você faria para extraí-la desse material?

## Módulo 5. Explorando as reações redox - tempo previsto 40 minutos

### 5.1 Visualizando uma reação redox com permanganato ( $\text{KMnO}_4$ ).

- O permanganato é um agente oxidante muito usado comercialmente, e sua principal característica é sua intensa coloração violeta.
- Coloque uma quantidade mínima de permanganato de potássio em um microtubo e adicione 0,5 mL de água.
- Prepare, da mesma forma, uma solução de ácido ascórbico.
- Como auxílio de um conta-gotas, adicione uma gota da solução de permanganato de potássio ao microtubo contendo solução de ácido ascórbico (vitamina C).

#### O que aconteceu?

### 5.2 Reação do cobre metálico com íons de prata

- Coloque uma porção mínima de nitrato de prata em um microtubo, e complete com 1 mL de água.
- Dobre um fio de cobre e mergulhe nessa solução. Observe atentamente o que acontece, por no mínimo 5 minutos, como indicado na Figura 2.5.1.
- Deixe o microtubo fechado, para observações futuras. Você irá se surpreender!

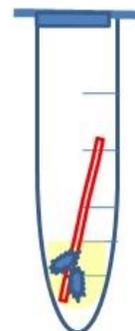


Figura 2.5.1– Reação eletroquímica dos íons de prata com o fio de cobre.

Que aconteceu com a cor da solução? Que aconteceu com o fio de cobre?

### 5.3 Reação de Magnésio com ácido

- Prepare 0,5 mL de solução de ácido sulfâmico, adicionando uma porção média no microtubo
- Acrescente uma raspa de magnésio, e observe o desprendimento de gases. Equacione a reação.

### 5.4 Construção de uma pilha eletroquímica: Magnésio/H<sub>2</sub>

A montagem desse experimento está mostrada no esquema da Figura 2.5.2

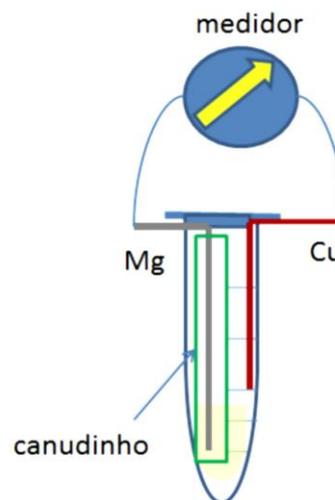


Figura 2.5.2 – Esquema da cela eletroquímica montada com fio de magnésio confinado em um canudo plástico, e fio de cobre, em solução de cloreto de sódio.

- Prepare uma solução de NaCl em 1 mL de água, em um microtubo.
- Coloque depois o pedaço de canudo de refrigerante e insira em seu interior a fita de magnésio fornecida no kit, dobrada em L, deixando cerca de 0,5 cm para fora.
- Adicione uma quantidade mínima de fenolftaleína na solução salina, e posicione o fio de cobre nessa solução, deixando cerca de 1 cm para fora.
- Feche com cuidado a tampa, que irá imobilizar sob pressão os dois eletrodos. Ajeite a posição das pontas dos eletrodos, para fazer contato com as pontas de prova.
- Coloque os eletrodos em contato com as pontas do multímetro, posicionado na escala de 10 V DC. Leia o potencial gerado, na escala de voltagem até 10 V (AC ou DC). Devido à precariedade do contato, o potencial poderá oscilar um pouco.

- Mude o seletor para medir corrente, na escala de 0.5 mA/DC, e faça a leitura, mesmo que precária. Ela dará uma ordem de grandeza da corrente envolvida. Anote.
- Observe a cor da solução.
- No final do experimento, o material poderá ser descartado em lixo comum.

Discuta os resultados observados, apresentando as respectivas equações.

### 5.5 Variação: Construção da Pilha Mg/Cu (Optativa)

- Uma variação interessante do experimento anterior pode ser feita, montando uma nova cela eletroquímica, porém sem usar o indicador.
- Meça o potencial com o multímetro.
- Depois acrescente uma pequena porção de sulfato de cobre sólido,  $\text{Cu}(\text{SO}_4) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  na solução que está em contato com o fio de cobre.
- Agite suavemente, e meça novamente o potencial.
- Compare a voltagem desenvolvida nessa cela com a medida anteriormente, e formule uma explicação.
- Equacione as reações envolvidas.

### Explorando o cotidiano:

- a) O permanganato de potássio é usado em muitos produtos comerciais, destinados à esterilização de verduras. Como podemos saber se ele está funcionando adequadamente?
- b) O magnésio metálico é usado na proteção catódica de tubulações e cascos de navios. Como ele funciona?
- c) Você saberia fazer um gerador de hidrogênio,  $\text{H}_2$ , com os recursos deste kit?

- d) Você saberia montar uma outra pilha eletroquímica com os materiais fornecidos neste kit?
- e) Você saberia explicar quais são os componentes essenciais de uma pilha, para utilização prática?

## Modulo 6. Explorando as reações de complexação – tempo previsto 30 minutos

### 6.1 Complexação de íons de prata com amônia

- Repita o procedimento de precipitação do Cloreto de Prata, AgCl do módulo 3, ou utilize o precipitado obtido, caso esteja disponível.
- Repita a primeira parte do procedimento do módulo 4 para geração de amônia, pela reação de  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  com LiOH.
- Transfira algumas gotas da suspensão de AgCl para o microtubo contendo amônia, e observe.

**O que aconteceu com a suspensão ou turvação de AgCl? Qual seria a reação envolvida?**

### 6.2 Complexação de íons de cobre com amônia

- Em um microtubo, dissolva uma quantidade mínima de  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  em 0,5 mL de água. Observe sua cor.
- Em outro microtubo, dissolva uma quantidade média de  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  em 0,5 mL de uma solução aquosa, e acrescente uma quantidade mínima de LiOH.
- Misture as duas soluções, e observe a mudança de cor devida à formação do complexo  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ .  
Equacione a reação.

### 6.3 Um pequeno projeto de pesquisa: Estudo do sistema $\text{Ba}(\text{OH})_2 + \text{NH}_4\text{SCN}$

Este experimento é particularmente interessante, por envolver: a) uma reação ácido-base em estado sólido, b) uma reação com caráter endotérmico, c) a liberação da amônia gasosa, d) a realização de um teste de reconhecimento de bário, e) a realização de um teste de reconhecimento de íons tiocianato.

O procedimento é bastante simples.

- Segurando pela tampa (para não aquecer o fundo do frasco com o calor das mãos), coloque em um microtubo vazio, uma porção grande de  $\text{NH}_4\text{SCN}$  sólido (eq. a 3 grãos de arroz).
- Cuidadosamente, acrescente uma quantidade equivalente de  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  sólido, e depois misture os sólidos, com o cabo da espátula plástica, e observe. É importante não segurar o microtubo pela base cônica, para não mascarar as variações térmicas envolvidas na reação.
- À medida que for misturando,
  - Observe a transformação que está acontecendo.
  - Procure sentir a variação térmica envolvida, com o leve toque das mãos no fundo do microtubo. A reação, quando efetuada em escala maior, permite ver a formação de gelo na base do frasco.
- Sinta, de leve (sem aproximar demais o nariz), o odor de amônia. Faça a prova da amônia com um papel indicador umedecido.

Equacione a reação envolvida na reação do  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  com  $(\text{NH}_4)_2\text{SCN}$ .

- Colete uma gota do material formado, e transfira para um microtubo, completando até 0,5 ml. Faça a prova do  $\text{Ba}^{2+}$  com uma solução de  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ .

Equacione a reação envolvida.

- Colete outra gota do material formado, e transfira para outro microtubo, completando até 0,5 mL. Prepare uma solução de  $(\text{NH}_4)\text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  em microtubo separado, e coloque algumas dessa solução, sobre a solução anterior. Verifique a formação do complexo vermelho de ferro-tiocianato.

Equacione a reação de complexação envolvida.

Desafio provocativo:

a) Tente explicar a natureza da reação endotérmica envolvida nesse sistema.

### **Módulo 7. Ampliando a exploração do cotidiano**

Utilizando o Kit, faça um teste com os materiais de uso doméstico, encontrados em sua casa, ou fornecidos pelo Professor. Não iremos propor nenhum procedimento. Agora você já está em condições de planejar seus próprios experimentos, mas deverá observar sempre as normas de segurança já apresentadas.

1. Reação de hipoclorito de sódio (Cândida ou semelhante) com azul da Prússia.  
Isso pode ser usado para apagar os traços de tintas de caneta.
2. Reação de sabão com sais de cálcio: esfregue o giz na mão e tente limpar com sabão em pedra comum. Esse experimento irá ensinar o problema em lidar com as chamadas *águas duras*. Pesquise a respeito.
3. Reação do fermento em pó (químico) com hidróxido de bário.
4. Reação do fermento em pó (químico) com ácido sulfâmico.
5. Reação de permanganato de potássio com suco de limão.
6. Reação da casca de ovo (carbonato de cálcio) com ácido sulfâmico.
7. Se você tiver disponível uma fruta ou flor colorida (romã, repolho roxo, etc..) coloque uma pequena porção em um copo ou xícara, acrescente algumas gotas de água, e esmague (triture) com uma ponta de colher até obter uma pequena quantidade de suco colorido. Bastam algumas gotas. Verifique o que acontece com a cor quando você adiciona ácido sulfâmico ou hidróxido de lítio.
8. Faça um teste de CO<sub>2</sub> e de pH com água mineral gaseificada água (carbonatada)

9. Pesquise os produtos usados no tratamento da água potável, e correlacione com o que você aprendeu com o Kit.
  
10. Pesquise os produtos usados no tratamento da água de piscina, e procure entender como funcionam, com base no seu aprendizado realizado com o Kit.

### **Considerações Finais**

Neste módulo você trabalhou as reações químicas, aprendeu a diferenciar as soluções iônicas das não iônicas, bem como a induzir a precipitação de sais, diferenciar as características ácidas e básicas, medir o pH, realizar testes de deslocamento de gases, fazer reações redox, provocar uma reação eletroquímica, construir uma pilha, executar reação entre sólidos, observar o caráter endotérmico de uma reação, realizar reações de complexação e identificar os produtos através dos testes realizados. Realmente, foi muita coisa, para um kit aparentemente tão pequeno e simples! Mas não foi divertido, vivenciar essas reações? Pois é, estar familiarizado com as reações é um passo importante para começar a desvendar o Mundo da Química. Até a próxima!

Henrique E. Toma  
Instituto de Química, USP

## ORIENTAÇÃO PARA O PROFESSOR

- Este kit está sendo organizado em 6 módulos de experimentos para serem realizados na sala de aula ou fora do ambiente escolar. Embora os experimentos possam ser feitos individualmente, também é possível trabalhar em duplas, estimulando o apoio recíproco e as trocas de ideias ao longo do processo.
- De acordo com o planejamento didático do curso, também é possível compor módulos específicos, selecionando experimentos voltados, por exemplo, para o ensino do pH, das reações ácido-base, ou da eletroquímica.
- O sétimo módulo é voltado para o cotidiano, e pode ser explorado livremente como recurso didático, em casa ou na sala de aula.
- É importante insistir na observação dos aspectos da segurança, tanto em termos da conduta, como da aprendizagem, valorizando a diminuição da escala dos procedimentos. Essa é a tendência moderna, que poderá aumentar a sobrevivência do kit, inicialmente programado para ser usado em pelo menos 10 experimentos.
- Deve ser constantemente chamado a atenção dos alunos para manterem os frascos fechados, sem troca de tampas. Os microtubos usados nos experimentos, devidamente identificados, podem ser recolhidos e colocados em recipiente apropriado, para observação futura ou eventual descarte.
- Junto com os kits, está sendo previsto o fornecimento de reagentes e microtubos para reposição. Caso necessário, o fornecedor deve ser contatado.

