

QUÍMICA GERAL

Reações em Soluções Aquosas 2: Cálculos



O ácido clorídrico, HCl, é chamado de “ácido estomacal” porque é o principal ácido (~ 0,10 M) em nossos sucos digestivos. Quando a concentração de HCl é muito alta em humanos, resultam problemas. Esses problemas podem variar de “azia” a úlceras que podem danificar o revestimento da parede do estômago. As cobras têm concentrações muito altas de HCl em seus sucos digestivos para que possam digerir pequenos animais e pássaros.

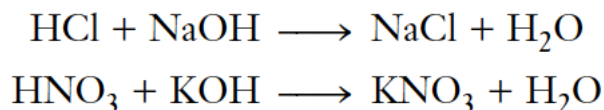
As baterias de automóveis contêm 40% de H₂SO₄ em massa. Quando a bateria “descarregou”, a concentração de H₂SO₄ é significativamente inferior a 40%. Um técnico verifica uma bateria de automóvel puxando um pouco de ácido da bateria para um hidrômetro, que indica a densidade da solução. Esta densidade está relacionada com a concentração de H₂SO₄. Existem muitas aplicações práticas da química ácido-base nas quais devemos saber a concentração de uma solução de um ácido ou de uma base.

6 – REAÇÕES EM SOLUÇÕES AQUOSAS 2: CÁLCULOS

11-1 CÁLCULOS ENVOLVENDO A MOLARIDADE

Nas aulas anteriores, introduzimos métodos para expressar concentrações de soluções e discutimos alguns cálculos relacionados. A revisão dessas aulas será útil, pois aprendemos mais sobre reações ácido-base em soluções.

Em alguns casos, a reação de neutralização envolve um mol de um ácido reagindo com um mol de uma base para efetuar a neutralização.



Como um mol de cada ácido reage com um mol de cada base nesses casos, *um litro de uma solução um molar de qualquer um desses ácidos reage com um litro de uma solução um molar de qualquer outra dessas bases*. Esses ácidos têm apenas um hidrogênio ácido por unidade de fórmula, e essas bases têm um íon hidróxido por fórmula unitária, então uma fórmula unitária de base reage com fórmula unitária de ácido.

A razão de reação é o número relativo de moles de reagentes e produtos mostrados na equação balanceada

EXEMPLO 11-1 Reações ácido-base

Se 100 mL de solução de HCl 0,100 M e 100 mL de NaOH 0,100 M são misturados, qual é a molaridade do sal na solução resultante? Suponha que os volumes sejam aditivos.

Plano

Primeiro escrevemos a equação balanceada para a reação ácido-base e então construímos a reação que mostra as quantidades (moles) de HCl e NaOH. Determinamos a quantidade de sal formado a partir da equação da reação. O volume final (total) é a soma dos volumes misturado. Em seguida, calculamos a molaridade do sal.

Solução

A tabela a seguir mostra que números iguais de moles de HCl e NaOH são misturados e, portanto, todo o HCl e NaOH reagem. A solução resultante contém apenas NaCl, o sal formado pela reação e água.

	HCl	+	NaOH	→	NaCl	+ H ₂ O
Rxn ratio:	1 mol		1 mol		1 mol	1 mol
Start:	$\left[0.100 \text{ L} \left(\frac{0.100 \text{ mol}}{\text{L}}\right)\right]$		$\left[0.100 \text{ L} \left(\frac{0.100 \text{ mol}}{\text{L}}\right)\right]$		0 mol	
	0.0100 mol HCl		0.0100 mol NaOH			
Change:	-0.0100 mol		-0.0100 mol		+0.0100 mol	
After rxn:	0 mol		0 mol		0.0100 mol	

O HCl e o NaOH se neutralizam exatamente, e a solução resultante contém 0,0100 mol de NaCl em 0,200 L de solução. Sua molaridade é

$$\frac{? \text{ mol NaCl}}{\text{L}} = \frac{0.0100 \text{ mol NaCl}}{0.200 \text{ L}} = 0.0500 \text{ M NaCl}$$

Muitas vezes expressamos o volume de uma solução em mililitros em vez de litros. Da mesma forma, podemos expressar a quantidade de soluto em milimoles (mmol) em vez de em moles. Como um mililitro é 1/1000 de um litro e um milimol é 1/1000 de um mol, a molaridade também pode ser expressa como o número de milimoles de soluto por mililitro de solução:

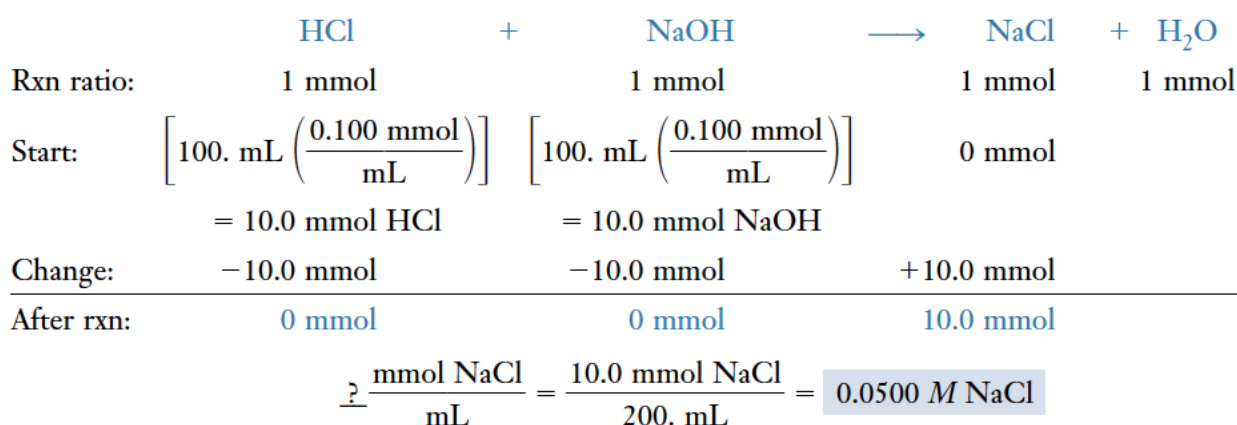
$$\text{Molaridade} = \frac{\text{número de milimoles do soluto}}{\text{número de milimoles da solução}}$$

Para volumes e concentrações que são comumente usados em experimentos de laboratório, resolver os problemas em termos de milimoles e mililitros geralmente envolvem números mais convenientes do que usar moles e litros. Devemos notar também que a razão de reação que obtemos de qualquer equação química

balanceada é exatamente o mesmo se expressarmos todas as quantidades em moles ou em milimoles. Trabalharemos muitos problemas neste capítulo usando milimoles e mililitros. Vejamos como podemos resolver o Exemplo 11-1 nesses termos.

Como no Exemplo 11-1, primeiro escrevemos a equação balanceada para a reação ácido-base, e então construir o resumo da reação que mostra as quantidades (milimoles) de NaOH e HCl. Determinamos a quantidade de sal formada a partir da equação da reação. O volume final (total) é a soma dos volumes misturados. Então podemos calcular a molaridade do sal.

A seguinte tabulação na solução se tornaria:



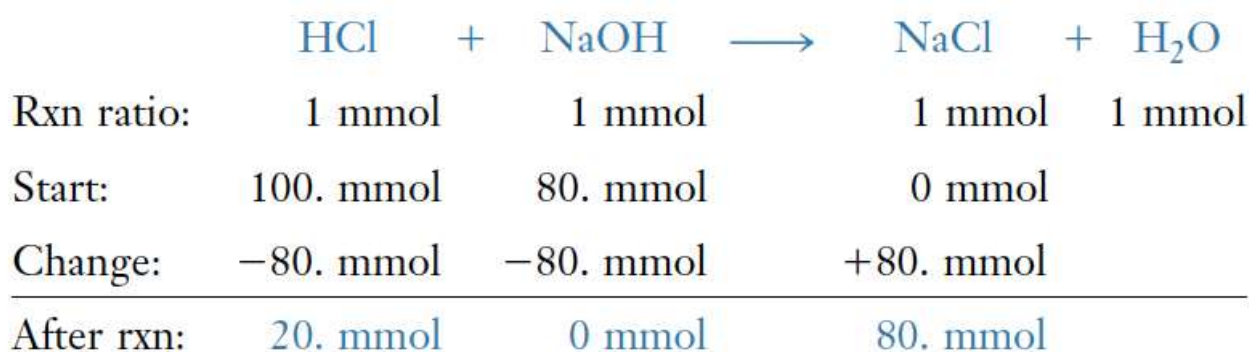
EXEMPLO 11-2 Reações ácido-base

Se 100 mL de HCl 1,00 M e 100 mL de uma solução de NaOH 0,80 M forem misturados, quais são as molaridades dos solutos na solução resultante?

Plano

Procedemos como fizemos no Exemplo 11-1. O resumo da reação mostra que NaOH é o reagente limitante e que temos excesso de HCl.

Solução

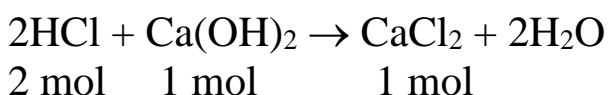
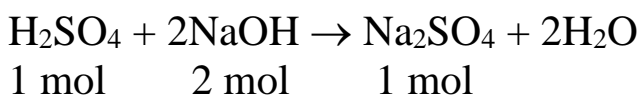


Como dois solutos estão presentes na solução após a reação, devemos calcular as concentrações de cada um.

$$\frac{? \text{ mmol HCl}}{\text{mL}} = \frac{20. \text{ mmol HCl}}{200. \text{ mL}} = 0.10 \text{ M HCl}$$
$$\frac{? \text{ mmol NaCl}}{\text{mL}} = \frac{80. \text{ mmol NaCl}}{200. \text{ mL}} = 0.40 \text{ M NaCl}$$

Tanto o HCl quanto o NaCl são eletrólitos fortes, então a solução é 0,10 M em $\text{H}^+(\text{aq})$, $(0,10 + 0,40) \text{ M} = 0,50 \text{ M}$ em Cl^- e 0,40 M em íons Na^+ .

Em muitos casos, mais de um mol de uma base será necessário para neutralizar completamente um mol de um ácido, ou mais de um mol de um ácido será necessário para neutralizar completamente um mol de uma base.



A primeira equação mostra que um mol de H_2SO_4 reage com dois moles de NaOH. Assim, dois litros de solução de NaOH 1 M são necessários para neutralizar um litro de solução de H_2SO_4 1 M. A segunda equação mostra que dois moles de HCl reagem com um mol de $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Assim, dois litros de solução de HCl são necessários para neutralizar um litro de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ de igual molaridade.

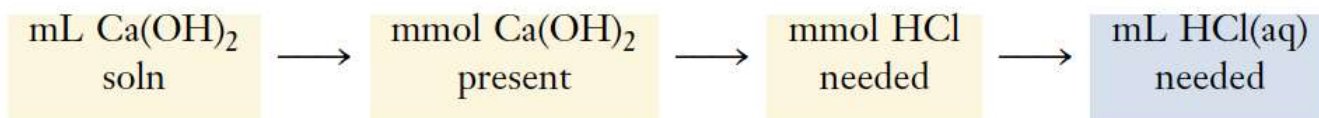
EXEMPLO 11-3 Volume de Ácido para Neutralizar Base

Que volume de solução de HCl 0,00300 M neutralizaria apenas 30,0 mL de uma solução de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 0,00100 M?

Plano

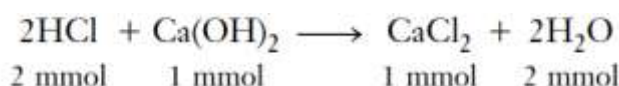
Escrevemos a equação balanceada para a reação para determinar a razão da reação. Então nós (1) convertemos mililitros de solução de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ em milimoles de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ usando molaridade como fator unitário, 0,00100 mmol de $\text{Ca}(\text{OH})_2/1,00 \text{ mL}$ de solução de $\text{Ca}(\text{OH})_2$; (2) converter milimoles de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ em milimoles de HCl usando o fator unitário, 2 mmol HCl/1 mmol $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (a razão de reação da equação balanceada); e (3) converter milimoles de HCl em mililitros

de solução de HCl usando o fator unitário, 1,00 mL HCl/0,00300 mmol HCl, isto é, o inverso da molaridade.



Solução:

A equação balanceada para a reação é:



$$\begin{aligned} \text{? mL HCl} &= \\ 30.0 \text{ mL Ca(OH)}_2 &\times \frac{0.00100 \text{ mmol Ca(OH)}_2}{1.00 \text{ mL Ca(OH)}_2} \times \frac{2 \text{ mmol HCl}}{1 \text{ mmol Ca(OH)}_2} \times \frac{1.00 \text{ mL HCl}}{0.00300 \text{ mmol HCl}} \\ &= \text{20.0 mL HCl} \end{aligned}$$

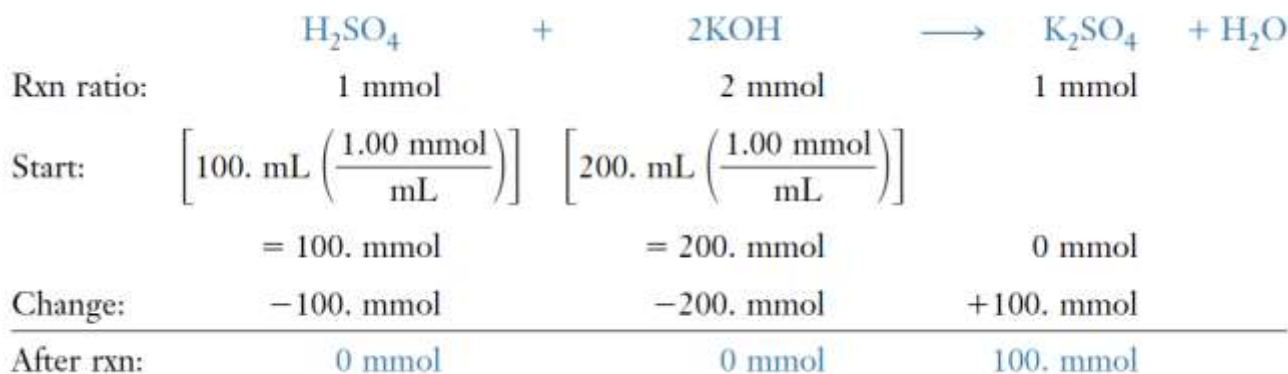
EXEMPLO 11-4 Reações Ácido-Base

Se 100 mL de uma solução de H₂SO₄ 1,00 M são misturados com 200 mL de KOH 1,00 M, que sal é produzido e qual é sua molaridade?

Plano

Procedemos como fizemos no Exemplo 11-2. Notamos que a razão da reação é de 1 mmol de H₂SO₄ para 2 mmol de KOH para 1 mmol de K₂SO₄.

Solução:



A reação produz 100, mmol de sulfato de potássio, dissolvido em 300, mL de solução e, portanto, a concentração é:

$$\frac{? \text{ mmol K}_2\text{SO}_4}{\text{mL}} = \frac{100. \text{ mmol K}_2\text{SO}_4}{300. \text{ mL}} = 0.333 \text{ M K}_2\text{SO}_4$$

11-2 TITULAÇÕES

Nos Exemplos 3-23 e 11-3, calculamos o volume de uma solução que é necessária para reagir com um determinado volume de outra solução, com as concentrações de ambas as soluções conhecidas. No laboratório, muitas vezes medimos o volume de uma solução que é necessária para reagir com um determinado volume de outra solução de concentração conhecida. Então calculamos a concentração da primeira solução. O processo é chamado de titulação (Figura 11-1).

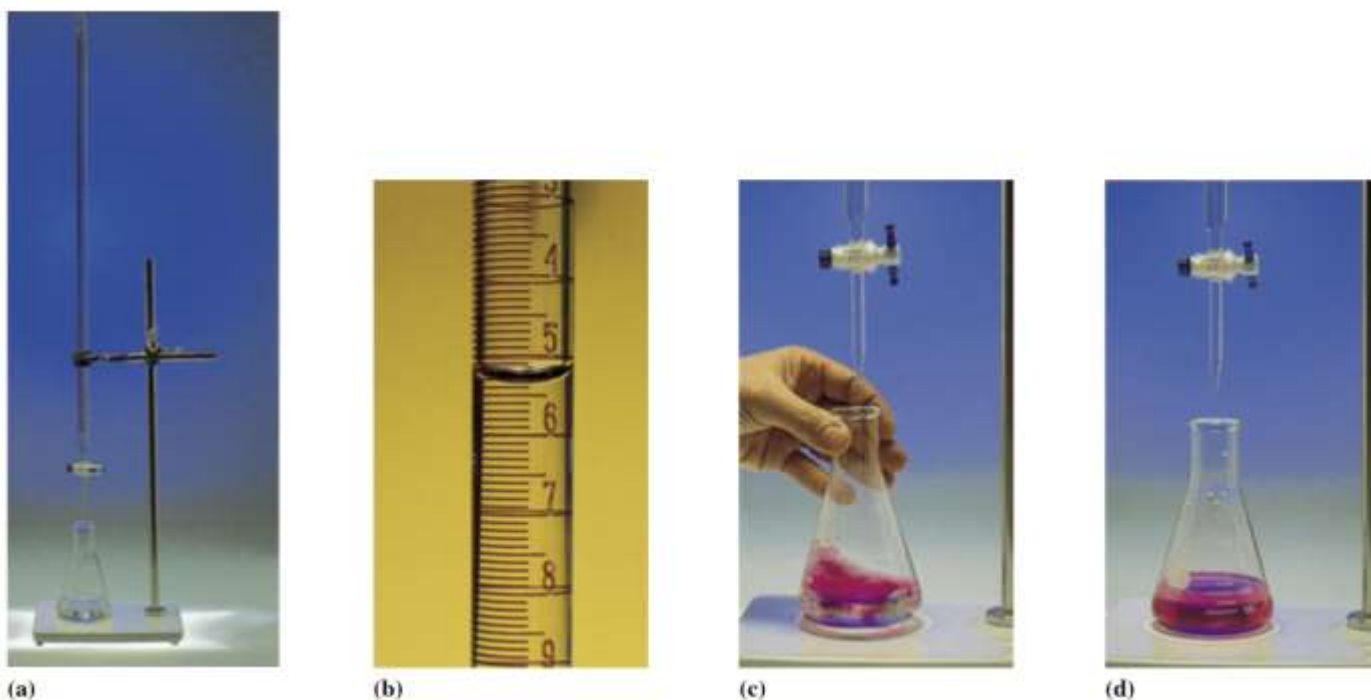


Figura 11-1: O processo de titulação. (a) Uma configuração típica para titulação em um laboratório de ensino. A solução a ser titulada é colocada em um erlenmeyer, e algumas gotas de indicador são adicionadas. A bureta é preenchida com uma solução padrão (ou com a solução a ser padronizada). O volume de solução na bureta é lido com atenção. (b) O menisco descreve a superfície do líquido na bureta. As soluções aquosas molham o vidro, de modo que o menisco de uma solução aquosa é sempre côncavo. A posição da parte inferior do menisco é lida e registrada. (c) A solução na bureta é adicionada (gota a gota próximo ao ponto final), com agitação, ao erlenmeyer até atingir o ponto final. (d) O ponto final é sinalizado pelo aparecimento (ou mudança) de cor em toda a solução que

está sendo titulada. (Um excesso muito grande de indicador foi usado para fazer esta fotografia.) O volume do líquido é lido novamente – a diferença entre as leituras final e inicial da bureta é o volume da solução usada.

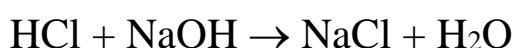
A titulação é o processo no qual uma solução de um reagente, o titulante, é cuidadosamente adicionado a uma solução de outro reagente e o volume de titulante necessário para a reação completa é medida.

Como se sabe quando parar uma titulação - isto é, quando a reação química está completa? Em um método, algumas gotas de uma solução indicadora são adicionadas à solução a ser titulado. Um indicador é uma substância que pode existir em diferentes formas, com cores diferentes que dependem da concentração de H^+ na solução. Pelo menos uma destas formas deve ser muito intensamente coloridas para que mesmo pequenas quantidades possam ser visto.

Podemos titular uma solução ácida de concentração desconhecida adicionando uma solução de hidróxido de sódio gota a gota de uma bureta (ver Figura 11-1). Uma bureta comum é graduada em intervalos de 1 mL e em intervalos menores de 0,1 mL para que seja possível estimar o volume de uma solução dispensada com pelo menos $\pm 0,02$ mL. (Indivíduos experientes geralmente podem ler uma bureta até $\pm 0,01$ mL.) O analista tenta escolher um indicador que muda de cor claramente no ponto em que estequiometricamente quantidades equivalentes de ácido e base reagiram, o ponto de equivalência. O ponto em que o indicador muda de cor e a titulação é interrompida é chamado de ponto final. Idealmente, o ponto final deve coincidir com o ponto de equivalência. A fenolftaleína é incolor em solução ácida e violeta avermelhado em solução básica. Em uma titulação em que uma base é adicionada a um ácido, a fenolftaleína é frequentemente usada como indicador. O ponto final é sinalizado pelo primeiro aparecimento de uma coloração rosa fraca que persiste por pelo menos 15 segundos à medida que a solução é agitada.

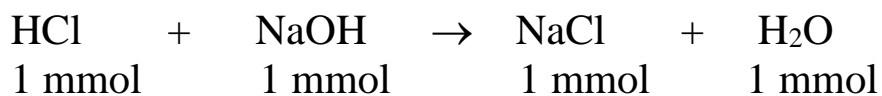
EXEMPLO 11-5 Titulação

Qual é a molaridade de uma solução de ácido clorídrico se 36,7 mL da solução de HCl são necessários para reagir com 43,2 mL de solução de hidróxido de sódio 0,236 M?



Plano

A equação balanceada nos diz que a razão da reação é de um milimole de HCl para um milimole de NaOH, o que dá o fator unitário, 1 mmol de HCl/1 mmol de NaOH.



Primeiro encontramos o número de milimoles de NaOH. A razão da reação é de um milimole de HCl para um milimole de NaOH, então a solução de HCl deve conter o mesmo número de milimols de HCl. Então podemos calcular a molaridade da solução de HCl porque conhecemos seu volume.

Solução

O volume de uma solução (em mililitros) multiplicado por sua molaridade dá o número de moles de soluto.

$$\underline{\quad} \text{ mmol NaOH} = 43.2 \text{ mL NaOH soln} \times \frac{0.236 \text{ mmol NaOH}}{1 \text{ mL NaOH soln}} = 10.2 \text{ mmol NaOH}$$

Como a razão da reação é de um milimole de NaOH para um milimol de HCl, a solução de HCl deve conter 10,2 milimoles de HCl.



O indicador fenolftaleína muda de incolor, sua cor em soluções ácidas, para rosa, sua cor em soluções básicas, quando a reação no Exemplo 11-5 está completa. Observe a primeira aparição de uma fugaz coloração rosa no béquer do meio; isso sinaliza que o ponto final da titulação se aproxima.

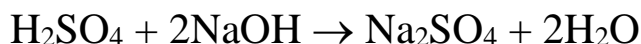
$$\underline{\quad} \text{ mol HCl} = 10.2 \text{ mmol NaOH} \times \frac{1 \text{ mmol HCl}}{1 \text{ mmol NaOH}} = 10.2 \text{ mmol HCl}$$

Conhecemos o volume da solução de HCl, então podemos calcular sua molaridade.

$$\frac{\underline{\quad} \text{ mmol HCl}}{\text{mL HCl soln}} = \frac{10.2 \text{ mmol HCl}}{36.7 \text{ mL HCl soln}} = 0.278 \text{ M HCl}$$

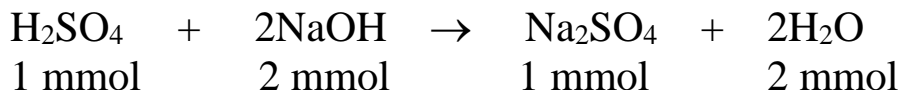
EXEMPLO 11-6 Titulação

Uma amostra de 43,2 mL de solução de hidróxido de sódio 0,236 M reage completamente com 36,7 mL de uma solução de ácido sulfúrico. Qual é a molaridade da solução de H₂SO₄?



Plano

A equação balanceada nos diz que a razão da reação é de um milimole de H₂SO₄ para dois milimoles de NaOH, que dá o fator unitário, 1 mmol H₂SO₄/2 mmol NaOH.



Primeiro encontramos o número de milimoles de NaOH. A razão de reação é um milimole de H₂SO₄ para dois milimoles de NaOH, então o número de milimols de H₂SO₄ deve ser metade do número de milimoles de NaOH. Então podemos calcular a molaridade da solução de H₂SO₄ porque conhecemos o seu volume.

Solução:

O volume de uma solução (em mililitros) multiplicado por sua molaridade dá o número de milimols de soluto.

$$\underline{\quad} \text{ mmol NaOH} = 43.2 \text{ mL NaOH soln} \times \frac{0.236 \text{ mmol NaOH}}{1 \text{ mL NaOH soln}} = 10.2 \text{ mmol NaOH}$$

Como a razão da reação é de dois milimoles de NaOH para um milimol de H₂SO₄, o H₂SO₄ solução deve conter 5,10 milimoles de H₂SO₄.

$$\underline{\quad} \text{ mmol H}_2\text{SO}_4 = 10.2 \text{ mmol NaOH} \times \frac{1 \text{ mmol H}_2\text{SO}_4}{2 \text{ mmol NaOH}} = 5.10 \text{ mmol H}_2\text{SO}_4$$

Conhecemos o volume da solução de H₂SO₄, então podemos calcular sua molaridade.

$$\frac{\underline{\quad} \text{ mmol H}_2\text{SO}_4}{\text{mL H}_2\text{SO}_4 \text{ soln}} = \frac{5.10 \text{ mmol H}_2\text{SO}_4}{36.7 \text{ mL H}_2\text{SO}_4 \text{ soln}} = 0.139 \text{ M H}_2\text{SO}_4$$

Soluções de concentrações conhecidas com precisão são chamadas de **soluções padrão**. Muitas vezes preparamos soluções de tais substâncias e, em seguida, determinamos suas concentrações por titulação com uma solução padrão.

A padronização é o processo pelo qual se determina a concentração de uma solução medindo com precisão o volume da solução necessária para reagir com uma quantidade conhecida de um padrão primário. A solução padronizada é então conhecida como padrão secundário e é usado na análise de amostras desconhecidas.

As propriedades de um padrão primário ideal incluem o seguinte.

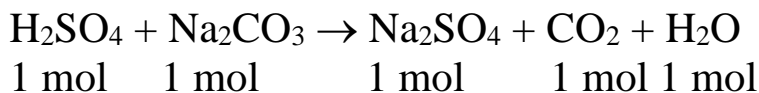
1. Não deve reagir ou absorver os componentes da atmosfera, como água vapor, oxigênio e dióxido de carbono.
2. Deve reagir de acordo com uma reação invariável.
3. Deve ter uma alta percentagem de pureza.
4. Deve ter um peso de fórmula alto para minimizar o efeito de erro na pesagem.
5. Deve ser solúvel no solvente de interesse.
6. Não deve ser tóxico.
7. Deve estar prontamente disponível (barato).
8. Deve ser ecologicamente correto.

As cinco primeiras dessas características são essenciais para minimizar os erros envolvidos nos métodos de análise. As três últimas características são tão importantes quanto as cinco primeiras na maioria dos laboratórios analíticos. Como os padrões primários costumam ser caros e difíceis de preparar, os padrões secundários são frequentemente usados no trabalho do dia-a-dia.

11-3

O MÉTODO DO MOL E A MOLARIDADE

Vamos agora descrever o uso de alguns padrões primários para ácidos e bases. Um padrão primário para soluções de ácidos é o carbonato de sódio, Na_2CO_3 , um composto sólido.



$$1 \text{ mol Na}_2\text{CO}_3 = 106,0 \text{ g e } 1 \text{ mmol Na}_2\text{CO}_3 = 0,1060 \text{ g}$$

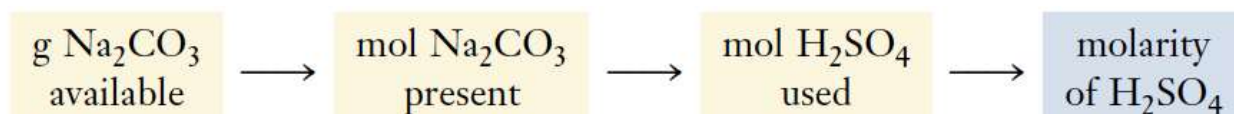
O carbonato de sódio é um sal. Como uma base pode ser definida de maneira geral como uma substância que reage com íons hidrogênio, nesta reação o Na_2CO_3 pode ser considerado uma base.

EXEMPLO 11-7 Padronização de uma solução ácida

Calcule a molaridade de uma solução de H_2SO_4 se 40,0 mL da solução neutraliza 0,364 gramas de Na_2CO_3 .

Plano

Sabemos, pela equação balanceada, que 1 mol de H_2SO_4 reage com 1 mol de Na_2CO_3 , 106,0 g. Isso fornece os fatores unitários que convertem 0,364 g de Na_2CO_3 para o número de moles de H_2SO_4 , a partir do qual podemos calcular a molaridade.



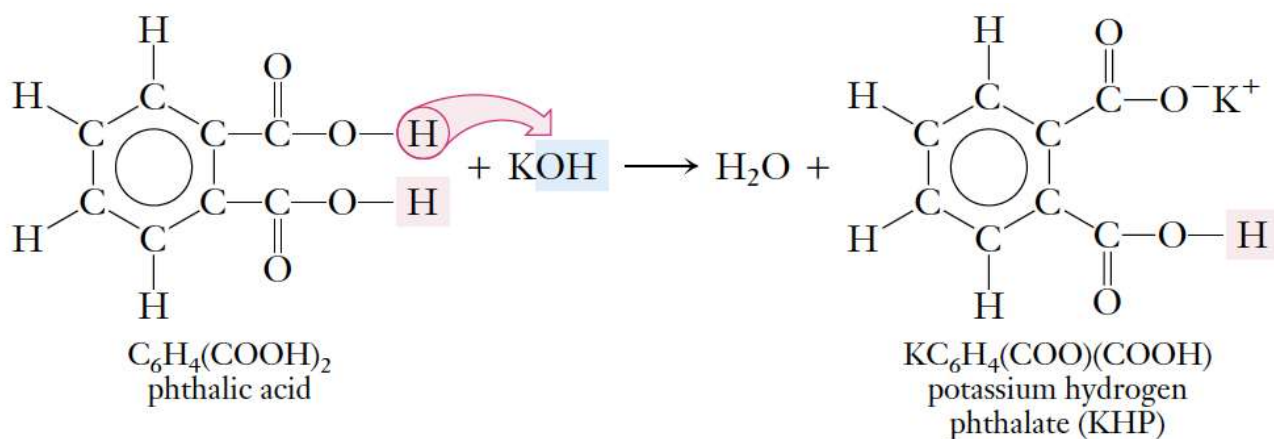
Solução:

$$\begin{aligned} \underline{\quad} \text{ mol H}_2\text{SO}_4 &= 0.364 \text{ g Na}_2\text{CO}_3 \times \frac{1 \text{ mol Na}_2\text{CO}_3}{106.0 \text{ g Na}_2\text{CO}_3} \times \frac{1 \text{ mol H}_2\text{SO}_4}{1 \text{ mol Na}_2\text{CO}_3} \\ &= 0.00343 \text{ mol H}_2\text{SO}_4 \quad (\text{present in } 40.0 \text{ mL of solution}) \end{aligned}$$

Agora, calculamos a molaridade da solução de H_2SO_4 :

$$\frac{? \text{ mol H}_2\text{SO}_4}{\text{L}} = \frac{0.00343 \text{ mol H}_2\text{SO}_4}{0.0400 \text{ L}} = 0.0858 \text{ M H}_2\text{SO}_4$$

A maioria das bases inorgânicas são hidróxidos metálicos, todos sólidos. Mesmo no estado sólido, no entanto, a maioria das bases inorgânicas reage rapidamente com o CO₂ (um anidrido ácido) da atmosfera. A maioria dos hidróxidos metálicos também absorve H₂O do ar. Essas propriedades tornam muito difícil pesar amostras de hidróxidos metálicos puros com precisão. Os químicos obtêm soluções de bases de concentração conhecida com precisão, padronizando as soluções contra um sal ácido, hidrogenoftalato de potássio, KC₆H₄(COO)(COOH). Ele é produzido pela neutralização de um dos dois hidrogênios ionizáveis de um ácido orgânico, o ácido ftálico.



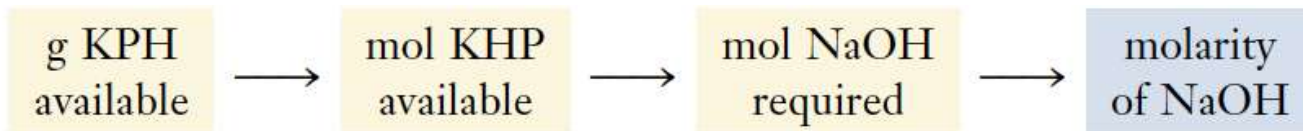
Este sal ácido, conhecido simplesmente como KHP, possui um hidrogênio ácido (destacado) que reage com bases. O KHP é facilmente obtido em alto estado de pureza e é solúvel em água. Assim, ele é usado como um padrão primário para bases.

EXEMPLO 11-8 Padronização da Solução Base

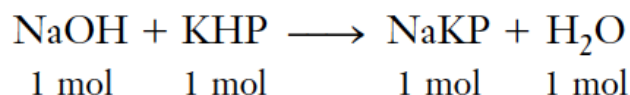
Uma amostra de 20,00 mL de uma solução de NaOH reage com 0,3641 grama de KHP. Calcule a molaridade da solução de NaOH.

Plano

Primeiro escrevemos a equação balanceada para a reação entre NaOH e KHP. Calculamos então o número de moles de NaOH em 20,00 mL de solução a partir da quantidade de KHP que reage completamente. Então podemos calcular a molaridade da solução de NaOH.



Solução:



Vemos que NaOH e KHP reagem em uma proporção de 1:1 mol. Um mol de KHP é 204,2 g.

$$\underline{\quad} \text{ mol NaOH} = 0.3641 \text{ g KHP} \times \frac{1 \text{ mol KHP}}{204.2 \text{ g KHP}} \times \frac{1 \text{ mol NaOH}}{1 \text{ mol KHP}} = 0.001783 \text{ mol NaOH}$$

Então calculamos a molaridade da solução de NaOH.

$$\frac{\underline{\quad} \text{ mol NaOH}}{\text{L}} = \frac{0.001783 \text{ mol NaOH}}{0.02000 \text{ L}} = 0.08915 \text{ M NaOH}$$

Amostras impuras de ácidos podem ser tituladas com soluções padrão de bases. Os resultados podem ser usados para determinar a pureza percentual das amostras.

EXEMPLO 11-9 Determinação de Percentagem de Ácido

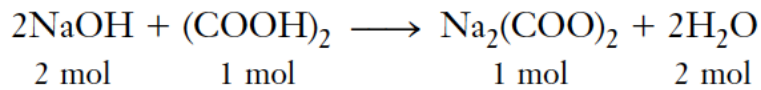
O ácido oxálico, $(\text{COOH})_2$, é usado para remover manchas de ferrugem e algumas manchas de tinta dos tecidos. Uma amostra de 0,1743 gramas de ácido oxálico impuro necessita de 39,82 mL de solução de NaOH 0,08915 M para completa neutralização. Não estavam presentes impurezas ácidas. Calcule a percentagem de pureza do $(\text{COOH})_2$.

Plano

Escrevemos a equação balanceada para a reação e calculamos o número de moles de NaOH na solução padrão. Em seguida, calculamos a massa de $(\text{COOH})_2$ na amostra, o que dá as informações que precisamos para calcular a pureza percentual.

Solução

A equação para a neutralização completa de $(\text{COOH})_2$ com NaOH é:



Dois moles de NaOH neutralizam completamente um mol de (COOH)₂. O número de moles de NaOH que reage é o volume vezes a molaridade da solução.

$$\underline{\quad} \text{ mol NaOH} = 0.03982 \text{ L} \times \frac{0.08915 \text{ mol NaOH}}{\text{L}} = 0.003550 \text{ mol NaOH}$$

Agora calculamos a massa de (COOH)₂ que reage com 0,003550 mol NaOH.

$$\begin{aligned}
 \underline{\quad} \text{ g (COOH)}_2 &= 0.003550 \text{ mol NaOH} \times \frac{1 \text{ mol (COOH)}_2}{2 \text{ mol NaOH}} \times \frac{90.04 \text{ g (COOH)}_2}{1 \text{ mol (COOH)}_2} \\
 &= 0.1598 \text{ g (COOH)}_2
 \end{aligned}$$

A amostra de 0,1743 g continha 0,1598 g de (COOH)₂, então sua porcentagem de pureza era:

$$\% \text{ purity} = \frac{0.1598 \text{ g (COOH)}_2}{0.1743 \text{ g sample}} \times 100\% = 91.68\% \text{ pure (COOH)}_2$$

11-4 PESOS EQUIVALENTES E NORMALIDADE

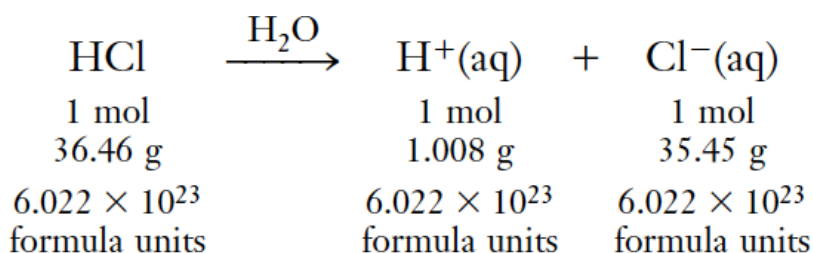
Como um mol de um ácido não necessariamente neutraliza um mol de uma base, alguns químicos preferem um método de expressão de concentração diferente da molaridade para reter uma relação 1:1. Concentrações de soluções de ácidos e bases são frequentemente expressas como normalidade (N). A normalidade de uma solução é definida como o número de massas equivalentes, ou simplesmente equivalentes (eq), de soluto por litro de solução. A normalidade pode ser representada simbolicamente como:

$$\text{Normalidade} = \frac{\text{número de equivalentes do soluto}}{\text{litro de solução}} = \frac{\text{no. eq}}{\text{L}}$$

Por definição, existem 1000 miliequivalentes (meq) em um peso equivalente de um ácido ou base. A normalidade também pode ser representada como

$$\text{Normalidade} = \frac{\text{número de miliequivalentes do soluto}}{\text{mililitro de solução}} = \frac{\text{no. meq}}{\text{mL}}$$

Em reações ácido-base, um peso equivalente, ou equivalente (eq), de um ácido é definido como a massa do ácido (expressa em gramas) que poderia fornecer $6,022 \times 10^{23}$ íons hidrogênio (1 mol) ou que podem reagir com $6,022 \times 10^{23}$ íons hidróxido (1 mol). Um mol de um ácido contém $6,022 \times 10^{23}$ fórmulas unitárias do ácido. Considere o ácido clorídrico como um ácido monoprótico típico.



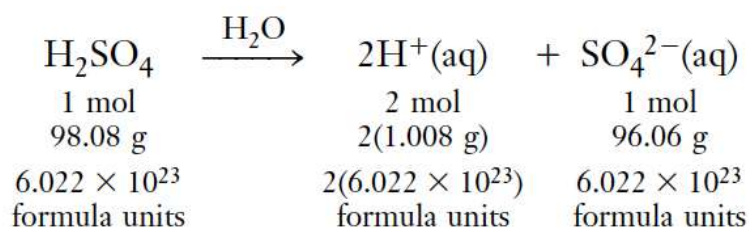
Vemos que um mol de HCl pode produzir $6,022 \times 10^{23}$ íons H^+ , e assim um mol de HCl é um equivalente. O mesmo vale para todos os ácidos monopróticos.

TABLE 11-1 Equivalent Weights* of Some Acids and Bases

Acids		Bases	
Symbolic representation	One eq	Symbolic representation	One eq
$\frac{\text{HNO}_3}{1}$	$= \frac{63.02 \text{ g}}{1} = 63.02 \text{ g HNO}_3$	$\frac{\text{NaOH}}{1}$	$= \frac{40.00 \text{ g}}{1} = 40.00 \text{ g NaOH}$
$\frac{\text{CH}_3\text{COOH}}{1}$	$= \frac{60.03 \text{ g}}{1} = 60.03 \text{ g CH}_3\text{COOH}$	$\frac{\text{NH}_3}{1}$	$= \frac{17.04 \text{ g}}{1} = 17.04 \text{ g NH}_3$
$\frac{\text{KHP}}{1}$	$= \frac{204.2 \text{ g}}{1} = 204.2 \text{ g KHP}$	$\frac{\text{Ca(OH)}_2}{2}$	$= \frac{74.10 \text{ g}}{2} = 37.05 \text{ g Ca(OH)}_2$
$\frac{\text{H}_2\text{SO}_4}{2}$	$= \frac{98.08 \text{ g}}{2} = 49.04 \text{ g H}_2\text{SO}_4$	$\frac{\text{Ba(OH)}_2}{2}$	$= \frac{171.36 \text{ g}}{2} = 85.68 \text{ g Ba(OH)}_2$

*Complete neutralization is assumed.

O ácido sulfúrico é um ácido diprótico. Uma molécula de H_2SO_4 pode fornecer 2H^+ íons.



Esta equação mostra que um mol de H_2SO_4 pode produzir $2(6,022 \times 10^{23}) \text{H}^+$; portanto, um mol de H_2SO_4 é *dois* pesos equivalentes em todas as reações em que ambos ácidos átomos de hidrogênio reagem.

Um peso equivalente de uma base é definido como a massa da base (expressa em gramas) que fornecerá $6,022 \times 10^{23}$ íon hidróxido ou a massa da base que reagirá com $6,022 \times 10^{23}$ de íons de hidrogênio.

O peso equivalente de um *ácido* é obtido pela divisão do peso fórmula em gramas *ou* pelo número de hidrogênios ácidos que podem ser fornecidos por uma fórmula unitária do ácido *ou* pelo número de íons hidróxido com os quais uma fórmula unitária do ácido reage.

O peso equivalente de uma base é obtido dividindo seu peso de fórmula em gramas *ou* pelo número de íons hidróxidos fornecidos por uma fórmula unitária *ou* pelo número de íons de hidrogênio com os quais uma unidade de fórmula da base reage. Pesos equivalentes de alguns ácidos e bases comuns são dados na Tabela 11-1.

EXEMPLO 11-10 Concentração de uma Solução

Calcule a normalidade de uma solução de 4,202 gramas de HNO_3 em 600,0 mL de solução.

Plano

Convertemos gramas de HNO_3 em mols de HNO_3 e depois em equivalentes de HNO_3 , o que nos permite calculamos a normalidade.

$$\frac{\text{g HNO}_3}{\text{L}} \longrightarrow \frac{\text{mol HNO}_3}{\text{L}} \longrightarrow \frac{\text{eq HNO}_3}{\text{L}} = N \text{ HNO}_3$$

Solução:

$$N = \frac{\text{no. eq HNO}_3}{\text{L}}$$

$$\frac{? \text{ eq HNO}_3}{\text{L}} = \frac{4.202 \text{ g HNO}_3}{0.600 \text{ L}} \times \frac{1 \text{ mol HNO}_3}{63.02 \text{ g HNO}_3} \times \frac{1 \text{ eq HNO}_3}{\text{mol HNO}_3} = 0.111 N \text{ HNO}_3$$

M_{HNO_3}

Como a normalidade é igual à molaridade vezes o número de equivalentes por mol de soluto, a normalidade de uma solução é sempre igual ou maior que sua molaridade.

$$\text{Normality} = \text{molarity} \times \frac{\text{no. eq}}{\text{mol}} \quad \text{or} \quad N = M \times \frac{\text{no. eq}}{\text{mol}}$$

EXEMPLO 11-11 Concentração de uma Solução

Calcule (a) a molaridade e (b) a normalidade de uma solução que contém 9,50 gramas de bário hidróxido em 2000 mL de solução.

Plano

(a) Usamos o mesmo tipo de lógica que usamos no Exemplo 11-10.

(b) Como cada mol de Ba(OH)_2 produz 2 moles de íons OH^- , 1 mol de Ba(OH)_2 é 2 equivalentes. Portanto,

$$N = M \times \frac{2 \text{ eq}}{\text{mol}} \quad \text{or} \quad M = \frac{N}{2 \text{ eq/mol}}$$

Solução:

Solution

$$(a) \quad \frac{? \text{ mol Ba(OH)}_2}{\text{L}} = \frac{9.50 \text{ g Ba(OH)}_2}{2.00 \text{ L}} \times \frac{1 \text{ mol Ba(OH)}_2}{171.36 \text{ g Ba(OH)}_2} = 0.0277 \text{ M Ba(OH)}_2$$

$$(b) \quad \frac{? \text{ eq Ba(OH)}_2}{\text{L}} = \frac{0.0277 \text{ mol Ba(OH)}_2}{\text{L}} \times \frac{2 \text{ eq Ba(OH)}_2}{1 \text{ mol Ba(OH)}_2} = 0.0554 \text{ N Ba(OH)}_2$$

Das definições de um equivalente de um ácido e de uma base, vemos que um equivalente de um ácido reage com um equivalente de qualquer base. Não é verdade que um mol de qualquer ácido reage com um mol de qualquer base em qualquer reação química específica que vai até a sua conclusão. Como consequência da definição de equivalentes, 1 eq ácido \approx 1 eq base. Nós podemos escrever o seguinte para todas as reações ácido-base completas.

Número de equivalentes de ácido = número de equivalentes de base

O produto do volume de uma solução, em litros, e sua normalidade é igual ao número de equivalentes de soluto contidos na solução. Para uma solução de um ácido,

$$L_{\text{acid}} \times N_{\text{acid}} = L_{\text{acid}} \times \frac{\text{eq acid}}{L_{\text{acid}}} = \text{eq acid}$$

Relações semelhantes podem ser escritas para uma solução de uma base. Como 1 eq de ácido sempre reage com 1 eq de base, podemos escrever:

Número de equivalentes de ácido = número de equivalentes de base

assim

$$L_{\text{acid}} \times N_{\text{acid}} = L_{\text{base}} \times N_{\text{base}} \quad \text{or} \quad mL_{\text{acid}} \times N_{\text{acid}} = mL_{\text{base}} \times N_{\text{base}}$$

EXEMPLO 11-12 Volume Necessário para Neutralização

Que volume de solução de HNO_3 0,100 N é necessário para neutralizar completamente 50,0 mL de solução 0,150 N de $\text{Ba}(\text{OH})_2$?

Plano

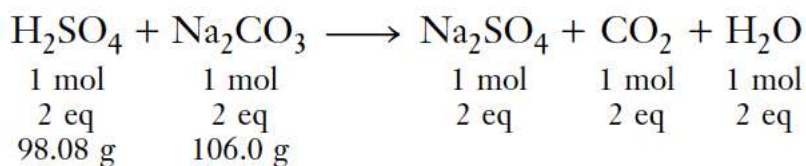
Conhecemos três das quatro variáveis na relação

$$mL_{\text{acid}} \times N_{\text{acid}} = mL_{\text{base}} \times N_{\text{base}}, \text{ and so we solve for } mL_{\text{acid}}.$$

Solução:

$$? mL_{\text{acid}} = \frac{mL_{\text{base}} \times N_{\text{base}}}{N_{\text{acid}}} = \frac{50.0 \text{ mL} \times 0.150 \text{ N}}{0.100 \text{ N}} = 75.0 \text{ mL of HNO}_3 \text{ solution}$$

No Exemplo 11-13 vamos resolver novamente o Exemplo 11-7, desta vez usando normalidade em vez de molaridade. A equação balanceada para a reação do H_2SO_4 com Na_2CO_3 , em termos de pesos equivalentes, é:



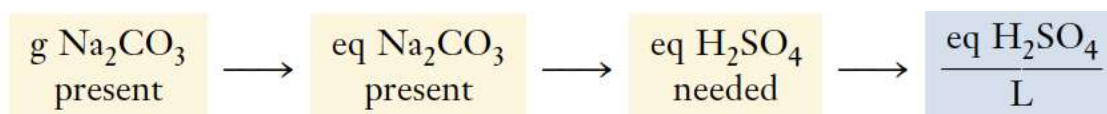
So, 1 eq $\text{Na}_2\text{CO}_3 = 53.0 \text{ g}$

EXEMPLO 11-13 Padronização de Solução Ácida

Calcule a normalidade de uma solução de H_2SO_4 se 40,0 mL da solução reagem completamente com 0,364 grama de Na_2CO_3 .

Plano

Referimo-nos à equação balanceada. Recebemos a massa de Na_2CO_3 , então convertemos gramas de Na_2CO_3 para equivalentes de Na_2CO_3 , depois para equivalentes de H_2SO_4 , o que nos permite calcular a normalidade da solução de H_2SO_4 .



Solução:

Primeiro calculamos o número de equivalentes de Na_2CO_3 na amostra.

$$\text{no. eq Na}_2\text{CO}_3 = 0.364 \text{ g Na}_2\text{CO}_3 \times \frac{1 \text{ eq Na}_2\text{CO}_3}{53.0 \text{ g Na}_2\text{CO}_3} = 6.87 \times 10^{-3} \text{ eq Na}_2\text{CO}_3$$

Como $\text{no. eq H}_2\text{SO}_4 = \text{no. eq Na}_2\text{CO}_3$, podemos escrever

$$\begin{array}{l} L_{\text{H}_2\text{SO}_4} \times N_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 6.87 \times 10^{-3} \text{ eq H}_2\text{SO}_4 \\ N_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{6.87 \times 10^{-3} \text{ eq H}_2\text{SO}_4}{L_{\text{H}_2\text{SO}_4}} = \frac{6.87 \times 10^{-3} \text{ eq H}_2\text{SO}_4}{0.040 \text{ L}} = 0.172 \text{ N H}_2\text{SO}_4 \end{array}$$

REAÇÕES DE OXIDAÇÃO-REDUÇÃO

Nossas regras para atribuir números de oxidação são construídas de modo que em todas as reações redox:

o aumento total dos números de oxidação deve ser igual à diminuição total dos números de oxidação.

Essa equivalência fornece a base para balancear as equações redox. Embora não haja um único “melhor método” para equilibrar todas as equações redox, dois métodos são particularmente úteis:

- (1) o método de semi-reação, que é usado extensivamente em eletroquímica
- (2) o método de variação do número de oxidação.

Muitas equações redox podem ser balanceadas por simples inspeção, mas você deve dominar um desses métodos sistemáticos para que possa ser usado para balancear equações difíceis.

Todas as equações balanceadas devem satisfazer dois critérios.

1. Deve haver balanço de massa. Ou seja, o mesmo número de átomos de cada tipo deve aparecer em reagentes e produtos.

2. Deve haver balanço de cargas. As somas das cargas reais à esquerda e à direita da equação devem ser iguais. Em uma equação de fórmula unitária balanceada, a carga total de cada lado será igual a zero. Em uma equação iônica líquida balanceada, a carga total de cada lado pode não ser zero, mas ainda deve ser igual nos dois lados da equação.

11-5 O MÉTODO DE MEIA-REAÇÃO

No método de semi-reação, separamos e equilibramos completamente as equações que descrevem semi-reações de oxidação e redução. Então igualamos os números de elétrons ganhos e perdido em cada um. Finalmente, adicionamos as semi-reações resultantes para dar o equilíbrio geral equação. Segue o procedimento geral.

1. Escreva o máximo possível da equação geral desbalanceada, omitindo os íons espectadores.
2. Construa semi-reações de oxidação e redução desequilibradas (geralmente incompletas e desequilibradas). Mostre fórmulas completas para íons poliatômicos e moléculas.
3. Equilibre por inspeção todos os elementos em cada semi-reação, exceto H e O. 3. Em seguida, use o gráfico na Seção 11-6 para equilibrar H e O em cada semi-reação.

- Equilibre a carga em cada semi-reação adicionando elétrons como “produtos” ou “reagentes”.
- Equilibre a transferência de elétrons multiplicando as semi-reações balanceadas por números inteiros.
- Adicione as semi-reações resultantes e elimine quaisquer termos comuns.

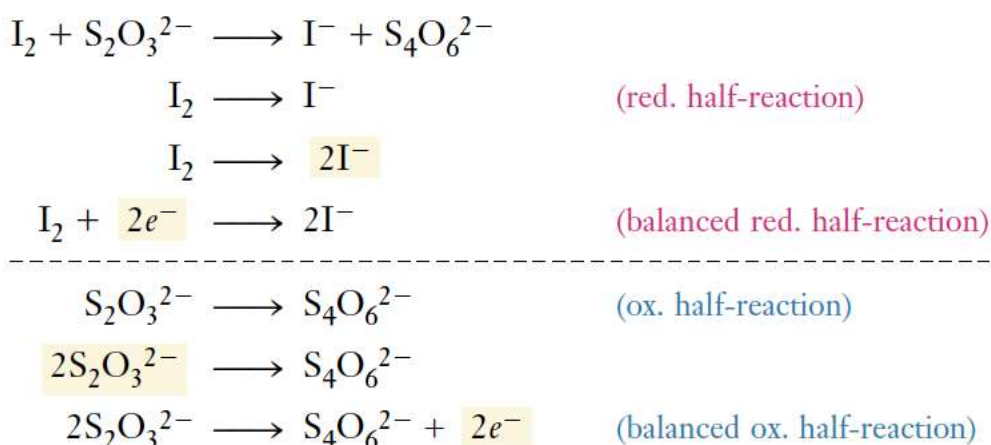
EXEMPLO 11-14 Equilibrando Equações Redox (método HR)

Um procedimento analítico útil envolve a oxidação de íons iodeto em iodo livre. O iodo livre é então titulado com uma solução padrão de tiosulfato de sódio, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. O iodo oxida os íons $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ para íons tetrionato, $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$, e é reduzido a íons I^- . Escreva a equação iônica balanceada para esta reação.

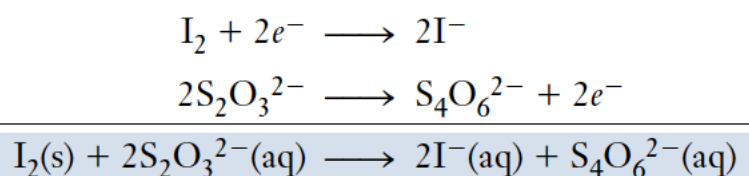
Plano

Recebemos as fórmulas para dois reagentes e dois produtos. Nós as usamos para escrever as equações possíveis. Construimos e equilibramos as semi-reações apropriadas usando as regras que acabamos de descrever. Em seguida, adicionamos as semi-reações e eliminamos os termos comuns.

Solução:



Cada semi-reação balanceada envolve a transferência de dois elétrons. Adicionamos essas semi-reações e cancelamos os elétrons.



11-6 ADICIONANDO H^+ , OH^- OU H_2O PARA EQUILIBRAR O OXIGÊNIO OU HIDROGÊNIO

Frequentemente precisamos de mais oxigênio ou hidrogênio para completar o balanço de massa para uma reação ou semi-reação em solução aquosa. Devemos ter cuidado, no entanto, para não introduzir outras mudanças no número de oxidação ou usar espécies que não poderiam estar realmente presentes na solução. Não podemos adicionar H_2 ou O_2 às equações porque essas espécies não estão presentes em soluções aquosas. As soluções ácidas não contêm concentrações significativas de íons OH^- . As soluções básicas não contêm concentrações significativas de íons H^+ .

Em solução ácida: Adicionamos apenas H^+ ou H_2O (não OH^- em solução ácida).
Em solução básica: Adicionamos apenas OH^- ou H_2O (não H^+ em solução básica).

O esquema a seguir mostra como equilibrar hidrogênio e oxigênio.

Em soluções Ácidas

Para balancear o O:
Adicione H_2O

e

Para balancear o H:
Adicione H^+

Em soluções Básicas

Para balancear o O:
Para cada O necessário:
(1) Adicione dois OH^- ao lado que falta O
e
(2) Adicione uma H_2O ao outro lado.

e

Para balancear o H:
Para cada H necessário:
(1) Adicione uma H_2O no lado que falta H
e
(2) Adicione um OH^- no outro lado.

Ao equilibrar equações redox, muitas vezes achamos conveniente omitir os íons espectadores (Seção 4-3) para que possamos nos concentrar nos processos de oxidação e redução. Usamos os métodos apresentados neste capítulo para balancear a equação iônica líquida. Se necessário adicionamos os íons espectadores e combinamos as espécies para escrever a equação da fórmula unitária balanceada. Os exemplos 11-15 e 11-16 ilustram esta abordagem.

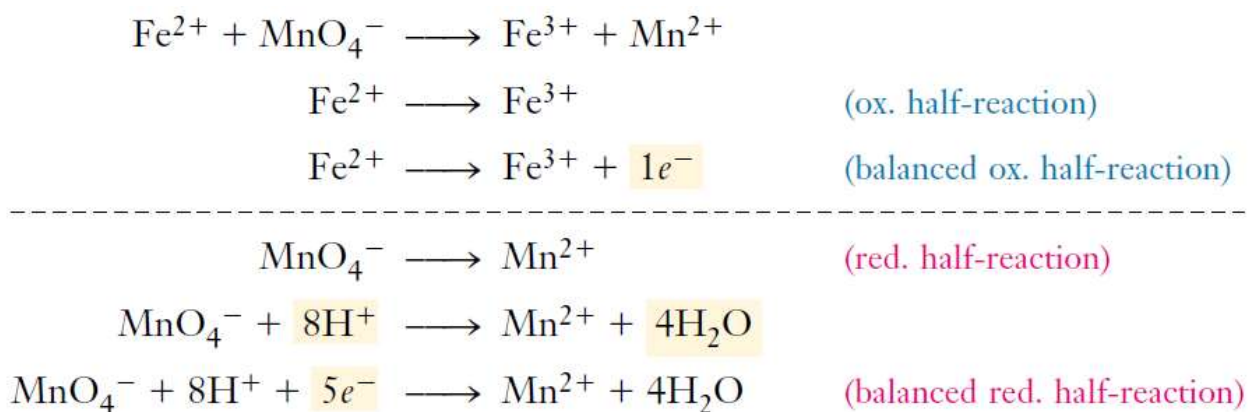
EXEMPLO 11-15 Equações Iônicas Líquidas

Os íons permanganato oxidam o ferro(II) a ferro(III) em solução de ácido sulfúrico. Os íons permanganato são reduzido a íons manganês(II). Escreva a equação iônica líquida balanceada para esta reação.

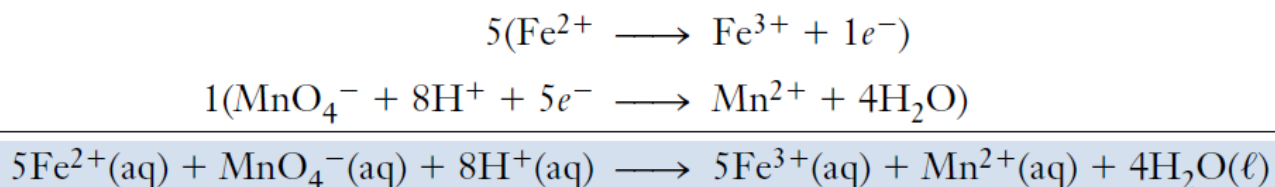
Plano

Usamos as informações fornecidas para escrever o máximo possível da equação. Então nós seguimos os passos 2 a 6 na Seção 11-5. A reação ocorre em solução de H_2SO_4 ; podemos adicionar H^+ e H_2O conforme necessário para equilibrar H e O nas semi-reações (Passo 3).

Solução:



A semi-reação de oxidação envolve um elétron, e a semi-reação de redução envolve cinco elétrons. Agora equilibramos a transferência de elétrons e adicionamos as duas equações. Isso dá a equação iônica líquida balanceada.

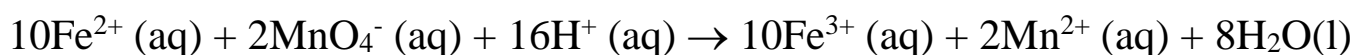


EXEMPLO 11-16 Total de Equações Iônicas e de Unidade de Fórmula

Escreva as equações iônicas totais balanceadas e a fórmula unitária para a reação no Exemplo 11-15, dado que os reagentes foram KMnO_4 , FeSO_4 e H_2SO_4 .

Plano

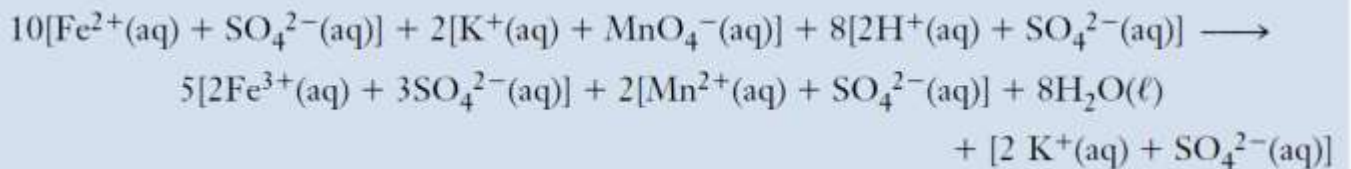
O K é o íon espectador catiônico, e o íon espectador aniônico é SO_4^{2-} . O íon Fe^{3+} precisará ocorrer duas vezes no produto $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, então deve haver um número par de átomos de Fe. Assim, a equação iônica líquida é multiplicada por dois e se torna:



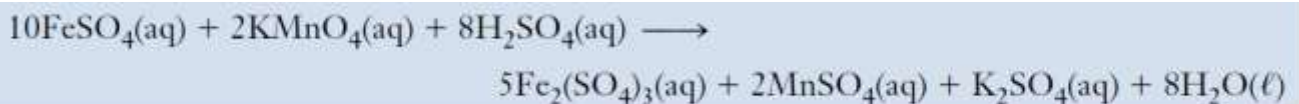
Com base no 10Fe^{2+} e no 16H^+ , adicionamos 18SO_4^{2-} para o lado dos reagentes da equação; também devemos adicioná-los ao lado dos produtos para manter a equação equilibrada. Com base no 2MnO_4^- , adicionamos 2K^+ a cada lado da equação.

Solução:

Equação iônica total:



Equação balanceada da fórmula unitária:



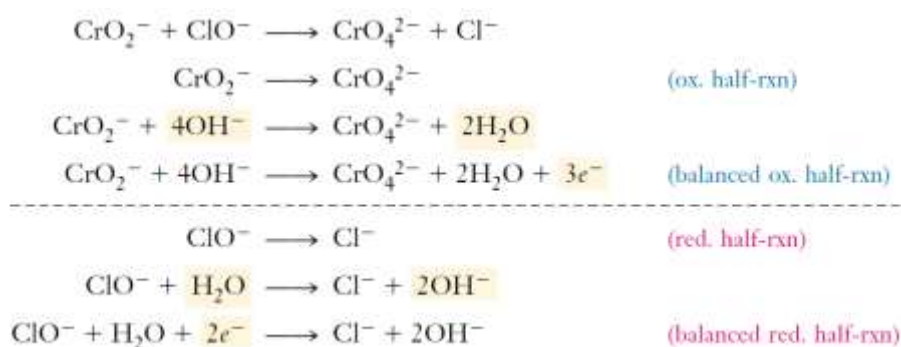
EXEMPLO 11-17 Equilibrando Equações Redox (método HR)

Em solução básica, íons hipoclorito, ClO^- , oxidam íons cromita, CrO_2^- , para íons cromato, CrO_4^{2-} , e são reduzidos a íons cloreto. Escreva a equação iônica líquida balanceada para esta reação.

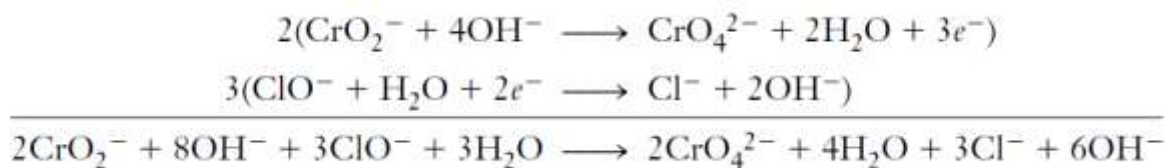
Plano

Temos as fórmulas para dois reagentes e dois produtos; escrevemos o máximo possível de equações. A reação ocorre em solução básica; podemos adicionar OH^- e H_2O conforme necessário. Escrevemos e equilibramos as semi-reações apropriadas, equalizamos a transferência de elétrons, adicionamos as semi-reações e eliminamos os termos comuns.

Solução:



A semi-reação de oxidação envolve três elétrons, e a semi-reação de redução envolve dois elétrons. Equilibramos a transferência de elétrons e somamos as semi-reações termo a termo.



Vemos 6 OH⁻ e 3 H₂O que podem ser eliminados de ambos os lados para dar a equação iônica balanceada total.



11-7 MÉTODO DE MUDANÇA DE NÚMERO DE OXIDAÇÃO

Os próximos exemplos ilustram esse método, que se baseia em aumentos e diminuição totais iguais do número de oxidação. Segue o procedimento geral.

1. Escreva o máximo possível da equação geral não balanceada.
2. Atribua números de oxidação (Seção 4-4) para encontrar os elementos que sofrem alterações em números de oxidação.
3. a. Desenhe um colchete para conectar os átomos do elemento que é oxidado. Mostre o aumento do número de oxidação por átomo. Desenhe um colchete para conectar os átomos do elemento reduzido. Mostre a diminuição do número de oxidação por átomo.
b. Determine os fatores que farão com que a oxidação total aumente e diminua em números iguais.
4. Insira coeficientes na equação fazer o aumento e a diminuição na oxidação total iguais.
5. Equilibre os outros átomos por inspeção. O gráfico na Seção 11-6 ajudará com o balanceamento de H e O em soluções aquosas.

EXEMPLO 11-18 Balanceando Equações Redox (método CON)

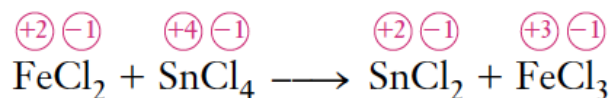
O cloreto de ferro(II) reage com o cloreto de estanho(IV) para formar cloreto de ferro(III) e cloreto de estanho(II). Balanceie a equação da fórmula unitária e identifique os agentes oxidantes e redutores.

Plano

Seguimos o procedimento de cinco passos, um passo de cada vez.

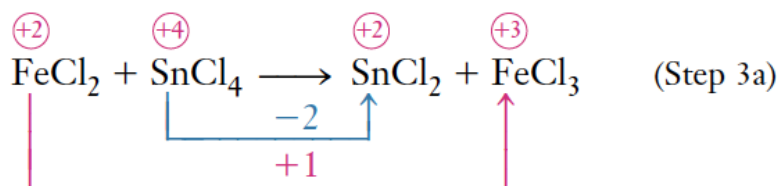
Solução

A equação da fórmula unitária não balanceada e os números de oxidação (etapas 1 e 2) são:



O número de oxidação do Fe aumenta de +2 para +3. Fe^{2+} é o agente redutor; ele é oxidado.

O número de oxidação do Sn diminui de +4 para +2. Sn^{4+} é o agente oxidante; ele é reduzido.



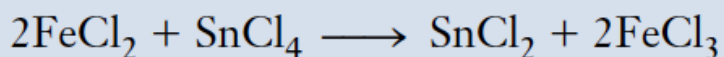
Tornamos o aumento e a diminuição totais nos números de oxidação iguais (etapa 3b).

Números de Oxidação	Mudanças/Átomo	Igualando as Mudanças
$\text{Fe} = +2 \rightarrow \text{Fe} = +3$	+1	$2(+1) = +2$
$\text{Sn} = +4 \rightarrow \text{Sn} = +2$	-2	$1(-2) = -2$

$$2(+1) = 2 \text{ (aumento total)}$$

$$1(-2) = -2 \text{ (diminuição total)}$$

Precisamos de 2 Fe^{2+} em cada lado da equação (passo 4). Todos os elementos estão agora balanceados, então o Passo 5 não é necessário.



EXEMPLO 11-19 Equilibrando Equações Redox (método CON)

O cobre é um metal amplamente utilizado. Antes de ser soldado (brasado), o cobre é limpo mergulhando-o em ácido nítrico. HNO_3 oxida Cu em íons Cu^{2+} e é reduzido a NO . O outro produto é H_2O . Escreva as equações da fórmula iônica líquida e da fórmula unitária balanceadas para a reação. O HNO_3 está presente em excesso.

Plano

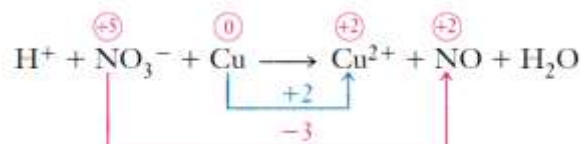
Ao escrever equações iônicas, lembramos que ácidos fortes, bases fortes e a maioria dos sais solúveis são eletrólitos fortes. Em seguida, aplicamos nosso procedimento de cinco etapas para equações redox.

Solução

Escrevemos a equação iônica líquida não balanceada e atribuímos números de oxidação. HNO_3 é um ácido forte.



Vemos que o cobre é oxidado; é o agente redutor. Os íons nitrato são reduzidos; eles são o agente oxidante.



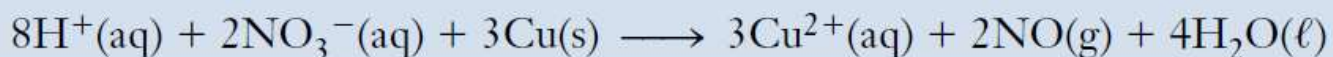
Igualamos o aumento e a diminuição totais dos números de oxidação.

Números de Oxidação	Mudanças/Átomo	Igualando as Mudanças
$\text{Cu} = 0 \longrightarrow \text{Cu} = +2$	+2	$3(+2) = +6$
$\text{N} = +5 \longrightarrow \text{N} = +2$	-3	$2(-3) = -6$

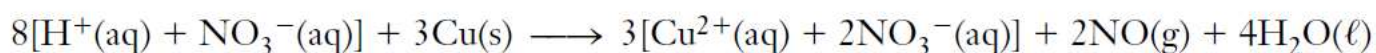
Agora equilibramos a parte redox da reação.



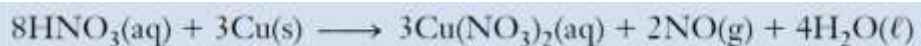
Há 6 O à esquerda nos NO_3^- íons. Um coeficiente de 4 antes de H_2O equilibra o O e dá 8H à direita. Portanto, precisamos de 8 íons H à esquerda para equilibrar a equação iônica líquida.



Esta solução contém excesso de HNO_3 , então NO_3^- é o único ânion presente em concentração significativa. Portanto, adicionamos mais seis íons NO_3^- para cada lado para dar a equação iônica total.



Agora podemos escrever a equação da fórmula unitária balanceada.



EXEMPLO 11-20 Equilibrando Equações Redox (método CON)

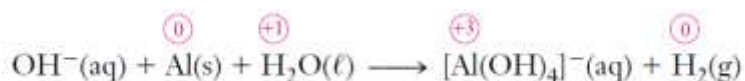
Drano, um limpador de ralos é o hidróxido de sódio sólido que contém algumas lascas de alumínio. Quando Drano é adicionado à água, o NaOH dissolve-se rapidamente com a evolução de muito calor. O Al reduz H_2O na solução básica para produzir íons $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ e gás H_2 , o que dá a ação borbulhante. Escreva as equações da fórmula iônica líquida e da fórmula unitária balanceadas para esta reação.

Plano

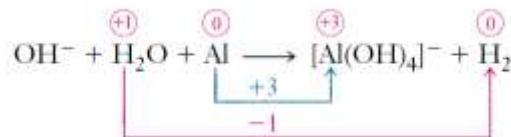
Recebemos fórmulas para reagentes e produtos. Lembre-se de que o NaOH é uma base solúvel forte (OH^- e H_2O podem ser adicionados a ambos os lados conforme necessário). Aplicamos nosso procedimento de cinco etapas.

Solução

Escrevemos a equação iônica líquida não balanceada e atribuímos números de oxidação.



O alumínio é oxidado; é o agente redutor. H_2O é reduzido; é o agente oxidante.



Igualamos o aumento e a diminuição totais dos números de oxidação.

Números de Oxidação	Mudanças/Átomo	Igualando as Mudanças
Al = 0 \longrightarrow Al = +3	+3	1(+3) = +3
H = +1 \longrightarrow H = 0	-1	3(-1) = -3

Cada mudança deve ser multiplicada por dois porque há 2 H em cada H₂.

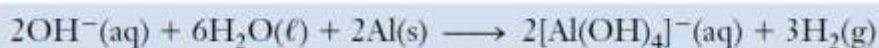
$$2(+3) = 6 \text{ (aumento total)}$$

$$2(-3) = -6 \text{ (diminuição total)}$$

Agora equilibramos a parte redox da equação. Precisamos de 2 Al de cada lado. Como apenas um H em cada molécula de H₂O é reduzido (o outro H está em OH), mostramos 6 H₂O à esquerda e 3 H₂ à direita.



A carga líquida à direita é 2 e, portanto, precisamos de 2 OH⁻ à esquerda para equilibrar a carga da equação iônica líquida.

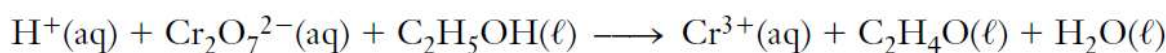


Esta reação ocorre em solução de NaOH em excesso. Precisamos de 2 Na⁺ (aq) de cada lado para equilibrar as cargas negativas.



EXEMPLO 11-21 Equilibrando Equações Redox (método CON)

O bafômetro detecta a presença de etanol (álcool etílico) no hálito das pessoas suspeitas de dirigir embriagadas. Utiliza a oxidação do etanol a acetaldeído por íons dicromato em solução ácida. O Cr₂O₇²⁻ (aq) é laranja. O íon Cr³⁺ (aq) é verde. O aparecimento de uma cor verde sinaliza álcool no hálito que excede o limite legal. Balanceie a equação iônica líquida para esta reação.



Plano

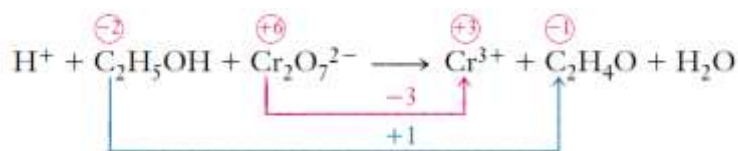
Recebemos a equação não balanceada, que inclui H^+ . Isso nos diz que a reação ocorre em solução ácida. Aplicamos nosso procedimento de cinco etapas.

Solução

Primeiro atribuímos números de oxidação aos elementos que mudam.



Vemos que o etanol é oxidado; e é o agente redutor. Íons $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ são reduzidos; eles são o agente oxidante.



Números de Oxidação	Mudanças/Átomo	Igualando as Mudanças
$\text{Cr} = +6 \longrightarrow \text{Cr} = +3$	-3	$1(-3) = -3$
$\text{C} = -2 \longrightarrow \text{C} = -1$	+1	$3(+1) = +3$

Cada mudança deve ser multiplicada por dois porque há 2 Cr em cada $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ e 2 C em $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$.

$$2 \times (-3) = -6 \text{ (diminuição total)}$$

$$2 \times (+3) = +6 \text{ (aumento total)}$$

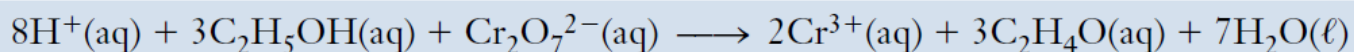
Precisamos de 2 Cr e 6 C em cada lado da equação para equilibrar a parte redox.



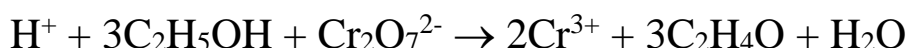
Agora equilibramos H e O usando nosso esquema. Existem 10 O à esquerda e apenas 4 O à direita. Então adicionamos mais 6 moléculas de H_2O à direita.



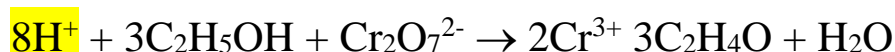
Agora há 26 H à direita e apenas 19 à esquerda. Então adicionamos mais 7 íons H^+ na esquerda para dar a equação iônica líquida balanceada.



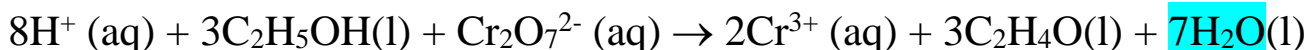
Toda equação balanceada deve ter balanço de massa e balanço de carga. Uma vez que a parte redox de uma equação foi balanceada, devemos em seguida contar átomos ou cargas. Depois de balancearmos a parte redox no Exemplo 11-21, tivemos:



A carga líquida no lado esquerdo é $(1 + 2-) = 1-$. À direita, é $2(3+) = 6+$. Como H^+ é a única *espécie carregada cujo coeficiente não é conhecido*, adicionamos mais 7 H^+ para obter uma carga total de 6 em ambos os lados.



Agora temos 10 O à esquerda e apenas 4 O à direita. Adicionamos mais seis moléculas de H_2O para dar a equação iônica líquida balanceada.



Como você pode decidir se deve balancear átomos ou cargas primeiro? Veja a equação depois que você equilibrou a parte redox. Decida o que é mais simples. Na equação precedente, foi mais fácil balancear cargas do que átomos.

11-8 ESTEQUIOMETRIA DAS REAÇÕES REDOX

Um método de analisar amostras quantitativamente para a presença de substâncias oxidáveis ou redutíveis é por titulação redox. Em tais análises, a concentração de uma solução é determinada permitindo que ela reaja com uma quantidade cuidadosamente medida de uma solução padrão de um agente oxidante ou redutor.

Como em outros tipos de reações químicas, devemos prestar atenção especial à relação molar em que os agentes oxidantes e os agentes redutores reagem. O permanganato de potássio, $KMnO_4$, é um forte agente oxidante. Através dos anos ele tem sido o “cavalo de batalha” das titulações redox. Por exemplo, em uma solução ácida, o $KMnO_4$ reage com sulfato de ferro(II), $FeSO_4$, de acordo com a

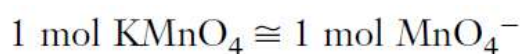
O número de mols de Fe^{2+} a ser titulado é:

$$\underline{x} \text{ mol Fe}^{2+} = 40.0 \text{ mL} \times \frac{0.100 \text{ mol Fe}^{2+}}{1000 \text{ mL}} = 4.00 \times 10^{-3} \text{ mol Fe}^{2+}$$

Usamos a equação balanceada para encontrar o número necessário de moles de MnO_4^- .

$$\underline{x} \text{ mol MnO}_4^- = 4.00 \times 10^{-3} \text{ mol Fe}^{2+} \times \frac{1 \text{ mol MnO}_4^-}{5 \text{ mol Fe}^{2+}} = 8.00 \times 10^{-4} \text{ mol MnO}_4^-$$

Cada unidade de fórmula de KMnO_4 contém um íon MnO_4^- , assim

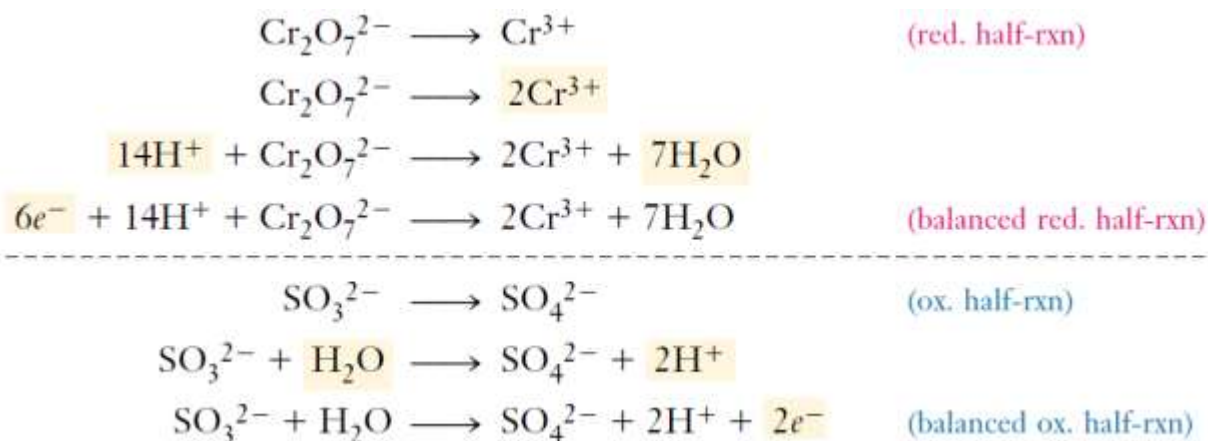


O volume da solução 0,0200 M de KMnO_4 que contém $8,00 \times 10^{-4}$ moles de KMnO_4 é:

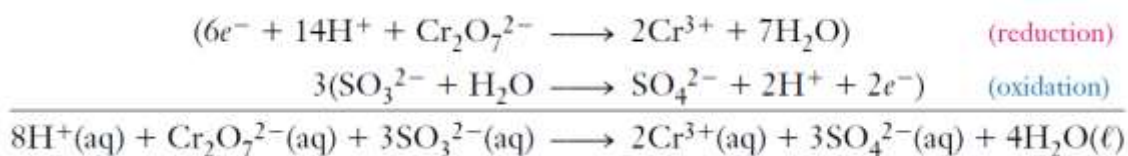
$$\underline{x} \text{ mL KMnO}_4 \text{ soln} = 8.00 \times 10^{-4} \text{ mol KMnO}_4 \times \frac{1000 \text{ mL KMnO}_4 \text{ soln}}{0.0200 \text{ mol KMnO}_4}$$
$$= 40.0 \text{ mL KMnO}_4 \text{ soln}$$

O dicromato de potássio, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, é outro agente oxidante frequentemente utilizado. No entanto, um indicador deve ser usado quando os agentes redutores são titulados com soluções de dicromato. O $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ é laranja e seu produto de redução, Cr^{3+} , é verde.

Considere a oxidação de íons sulfito, SO_3^{2-} , para íons sulfato, SO_4^{2-} , por íons $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ na presença de um ácido forte como o ácido sulfúrico. Vamos balancear a equação pelo método de meia-reação.



Agora equalizamos a transferência de elétrons, adicionamos as semi-reações balanceadas e eliminamos termos comuns.



A equação balanceada nos diz que a razão da reação é 3 moles SO_3^{2-} /mol $Cr_2O_7^{2-}$ ou 1 mol de $Cr_2O_7^{2-}$ /3 moles SO_3^{2-} . O dicromato de potássio é a fonte usual de íons $Cr_2O_7^{2-}$, e o Na_2SO_3 é a fonte usual de íons SO_3^{2-} . Assim, a razão de reação anterior poderia também ser expressa como 1 mol de $K_2Cr_2O_7$ /3 moles de Na_2SO_3 .

EXEMPLO 11-23 Titulação Redox

Uma amostra de 20,00 mL de Na_2SO_3 foi titulada com 36,30 mL de solução de $K_2Cr_2O_7$ 0,05130 M, na presença de H_2SO_4 . Calcule a molaridade da solução de Na_2SO_3 .

Plano

Podemos calcular o número de milimoles de $Cr_2O_7^{2-}$ na solução padrão. Então nos referimos à equação balanceada na discussão anterior, que nos dá a razão da reação, 3 mmol SO_3^{2-} /1 mmol $Cr_2O_7^{2-}$. A razão de reação nos permite calcular o número de milimoles de SO_3^{2-} (Na_2SO_3) que reagiu e a molaridade da solução.



Solução

Da discussão anterior, conhecemos a equação balanceada e a razão da reação.



O número de milimoles de $Cr_2O_7^{2-}$ usado é:

$$\underline{\quad} \text{ mmol } Cr_2O_7^{2-} = 36.30 \text{ mL} \times \frac{0.05130 \text{ mmol } Cr_2O_7^{2-}}{\text{mL}} = 1.862 \text{ mmol } Cr_2O_7^{2-}$$

O número de milimoles de SO_3^{2-} que reagiu com 1,862 mmol de $Cr_2O_7^{2-}$ é:

$$\underline{?} \text{ mmol SO}_3^{2-} = 1.862 \text{ mmol Cr}_2\text{O}_7^{2-} \times \frac{3 \text{ mmol SO}_3^{2-}}{1 \text{ mmol Cr}_2\text{O}_7^{2-}} = 5.586 \text{ mmol SO}_3^{2-}$$

A solução de Na_2SO_3 continha 5,586 mmoles de SO_3^{2-} (ou 5,586 mmol de Na_2SO_3). Sua molaridade é:

$$\underline{?} \frac{\text{mmol Na}_2\text{SO}_3}{\text{mL}} = \frac{5.586 \text{ mmol Na}_2\text{SO}_3}{20.00 \text{ mL}} = 0.2793 \text{ M Na}_2\text{SO}_3$$