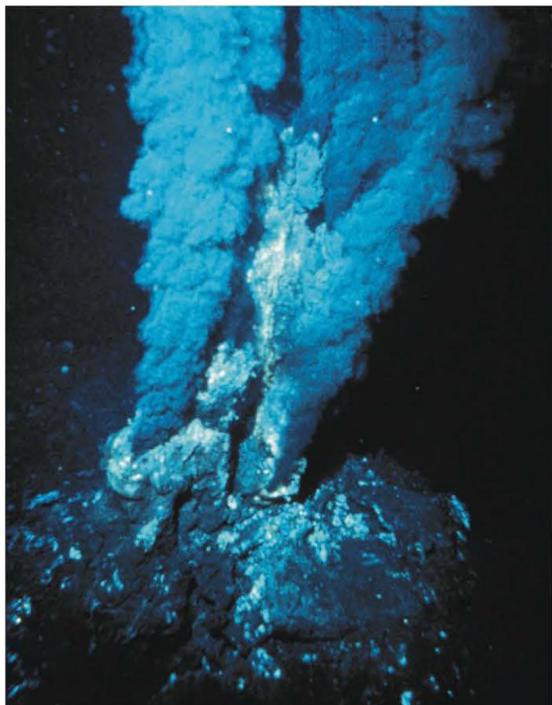


4

Reações em solução aquosa



Quando a água superaquecida, rica em minerais, é expulsa para o leito do oceano por meio da lava de um vulcão oceânico, formam-se fumarolas negras. O sulfeto de hidrogênio converte os íons metálicos em sulfetos metálicos insolúveis.

- 4.1 Propriedades gerais das soluções aquosas
- 4.2 Reações de precipitação
- 4.3 Reações ácido-base
- 4.4 Reações de oxidação-redução
- 4.5 Concentração de soluções
- 4.6 Análise gravimétrica
- 4.7 Titulações ácido-base
- 4.8 Titulações redox

Neste capítulo

- Começamos estudando as propriedades das soluções preparadas pela dissolução de substâncias na água, chamadas soluções aquosas. As soluções aquosas podem ser classificadas como eletrólitos ou não eletrólitos, dependendo de sua capacidade de conduzir eletricidade. (4.1)
- Vamos ver que as reações de precipitação são aquelas nas quais o produto é um composto insolúvel. Aprenderemos a representar essas reações utilizando equações iônicas e equações iônicas líquidas. (4.2)
- Em seguida vamos conhecer as reações ácido-base, que envolvem a transferência de um próton (H^+) de um ácido para uma base. (4.3)
- Depois vamos ver as reações de oxidação-redução (redox) nas quais os elétrons são transferidos entre os reagentes. Veremos que há vários tipos de reações redox. (4.4)
- Para fazermos estudos quantitativos das soluções, vamos aprender a expressar a concentração de uma solução em molaridade. (4.5)
- Finalmente, vamos aplicar o nosso conhecimento do método do mol do Capítulo 3 aos três tipos de reações estudadas aqui. Vamos ver como é usada a análise gravimétrica para estudar as reações de precipitação e como a técnica da titulação é usada para estudar reações ácido-base e redox. (4.6, 4.7 e 4.8)

Muitas reações químicas e praticamente todos os processos biológicos ocorrem em meio aquoso. Neste capítulo serão discutidas as três principais categorias de reações que ocorrem em solução aquosa: reações de precipitação, reações ácido-base e reações redox. Nos capítulos mais adiante serão estudadas as propriedades e características estruturais da água – o chamado *solvente universal* – e suas soluções.

4.1 Propriedades gerais das soluções aquosas

Uma **solução** é uma mistura homogênea de duas ou mais substâncias. O **soluto** é a substância presente em menor quantidade e o **solvente** é a substância presente em maior quantidade. Uma solução pode ser gasosa (como o ar), sólida (como uma liga metálica) ou líquida (água do mar, por exemplo). Nesta seção discutiremos apenas **soluções aquosas**, em que o soluto é inicialmente um líquido ou um sólido e o solvente é a água.

Propriedades eletrolíticas

Todos os solutos solúveis em água pertencem a uma de duas categorias: eletrólitos ou não eletrólitos. Um **eletrólito** é uma substância que, quando dissolvida em água, produz uma solução capaz de conduzir eletricidade. Um **não eletrólito** não conduz eletricidade quando dissolvido em água. A Figura 4.1 mostra um método fácil e direto de distinguir eletrólitos de não eletrólitos. Um par de eletrodos inertes (cobre ou platina) é imerso em um copo de água. Para que a lâmpada se acenda, a corrente elétrica deve passar de um eletrodo para o outro, completando assim o circuito. A água pura é um condutor de eletricidade muito fraco. No entanto, se adicionarmos uma pequena quantidade de cloreto de sódio (NaCl), a lâmpada acende-se assim que o sal se dissolve na água. Quando o NaCl sólido se dissolve em água, ele se separa nos seus íons Na^+ e Cl^- . Os íons Na^+ são atraídos para o eletrodo negativo, e os íons Cl^- , para o eletrodo positivo. Este movimento iônico é equivalente ao fluxo de elétrons ao longo de um fio metálico. Como a solução de NaCl conduz eletricidade, dizemos que o NaCl é um eletrólito. A água pura, por conter poucos íons, não conduz eletricidade.

A comparação da intensidade da luz da lâmpada para as mesmas quantidades molares de diferentes substâncias dissolvidas ajuda-nos a distinguir entre eletrólitos fortes e fracos. Uma característica dos eletrólitos fortes é que se considera estarem 100% dissociados nos seus íons em solução. (Por *dissociação*

A água da torneira conduz eletricidade porque contém muitos íons dissolvidos.

 **Animação**
Eletrólitos fortes, eletrólitos fracos e não eletrólitos

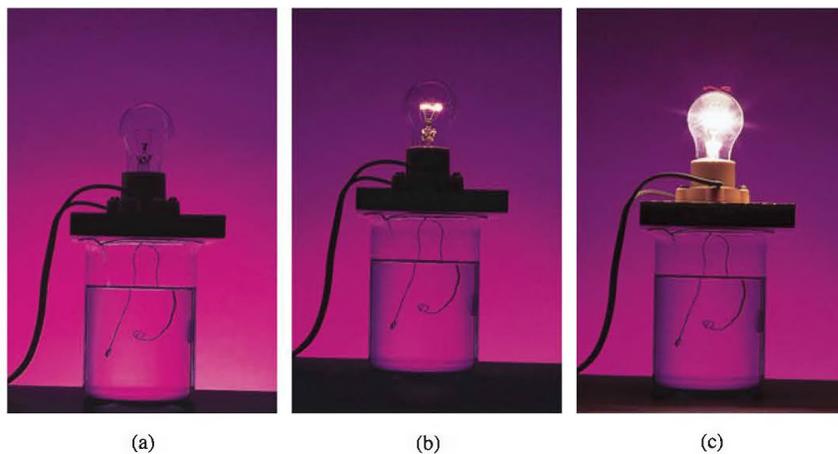


Figura 4.1 Uma montagem para distinguir eletrólitos e não eletrólitos. A facilidade com que uma solução conduz eletricidade depende do número de íons que ela contém. (a) Uma solução não eletrolítica não contém íons, assim, a lâmpada não se acende. (b) Uma solução eletrolítica fraca contém poucos íons e a luz da lâmpada é fraca. (c) Uma solução eletrolítica forte contém muitos íons e a luz da lâmpada é forte. A quantidade molar dos solutos dissolvidos é igual nos três casos.

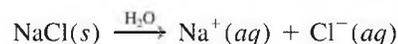
Tabela 4.1 Classificação dos solutos em solução aquosa

Eletrólitos fortes	Eletrólitos fracos	Não eletrólitos
HCl	CH ₃ COOH	(NH ₂) ₂ CO (ureia)
HNO ₃	HF	CH ₃ OH (metanol)
HClO ₄	HNO ₂	C ₂ H ₅ OH (etanol)
H ₂ SO ₄ *	NH ₃	C ₆ H ₁₂ O ₆ (glicose)
NaOH	H ₂ O**	C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁ (sacarose)
Ba(OH) ₂		
Compostos iônicos		

* H₂SO₄ tem dois íons H⁺ ionizáveis, mas apenas um dos íons H⁺ é completamente ionizado.

** A água pura é um eletrólito extremamente fraco.

entende-se a quebra do composto em cátions e ânions.) Assim, representamos o cloreto de sódio dissolvido na água como

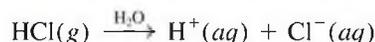


Esta equação mostra que todo o cloreto de sódio se dissolve e se separa em Na⁺ e Cl⁻; não há unidades NaCl não dissociadas em solução.

A Tabela 4.1 apresenta alguns exemplos de eletrólitos fortes, eletrólitos fracos e não eletrólitos. Compostos iônicos, como cloreto de sódio, iodeto de potássio (KI) e nitrato de cálcio [Ca(NO₃)₂], são eletrólitos fortes. É interessante mencionar que os fluidos do corpo humano contêm muitos eletrólitos fortes e fracos.

A água é um bom solvente para compostos iônicos. Apesar de a água ser uma molécula eletricamente neutra, ela tem uma região positiva (os átomos de H) e uma região negativa (os átomos de O) ou “polos” positivos e negativos; por esta razão, a água é um solvente *polar*. Quando um composto iônico, como o cloreto de sódio, é dissolvido em água, a rede tridimensional dos íons no sólido é destruída. Os íons Na⁺ e Cl⁻ ficam separados e sofrem **hidratação**, processo no qual um íon é rodeado por moléculas de água dispostas de uma determinada maneira. Cada íon Na⁺ é rodeado por um número de moléculas de água orientadas com a sua extremidade negativa na direção do cátion. Do mesmo modo, cada íon Cl⁻ é rodeado por um número de moléculas de água orientadas com a sua extremidade positiva na direção do ânion (Figura 4.2). A hidratação ajuda a estabilizar os íons em solução e evita a combinação entre cátions e ânions.

Os ácidos e as bases também são eletrólitos. Alguns ácidos, incluindo o ácido clorídrico (HCl) e o ácido nítrico (HNO₃), são eletrólitos fortes. Estes ácidos ionizam-se completamente em água; por exemplo, quando o ácido clorídrico gasoso é dissolvido em água, formam-se íons H⁺ e Cl⁻ hidratados:



Em outras palavras, *todas* as moléculas de HCl dissolvidas originam íons H⁺ e Cl⁻ hidratados. Assim, quando escrevemos HCl(aq), entende-se que apenas estão presentes na solução íons H⁺(aq) e Cl⁻(aq), não havendo moléculas de HCl



Animação
Hidratação

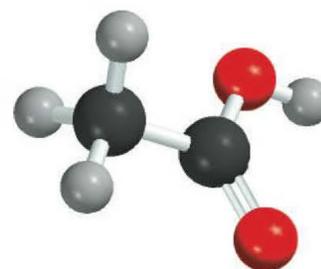
Figura 4.2 Hidratação dos íons Na⁺ e Cl⁻

hidratadas. Por outro lado, alguns ácidos, como o ácido acético (CH_3COOH), que dá ao vinagre o sabor ácido, não se ionizam completamente, sendo designados como eletrólitos fracos. Representa-se a ionização do ácido acético como:



onde CH_3COO^- é denominado íon acetato. Utilizaremos o termo *ionização* para descrever a separação de ácidos e bases em seus íons. Ao escrever a fórmula do ácido acético como CH_3COOH , indicamos que o próton que sofre ionização se encontra no grupo COOH .

A ionização do ácido acético é escrita com uma dupla seta que representa uma **reação reversível**; isto é, a *reação pode ocorrer nos dois sentidos*. Inicialmente, algumas moléculas de CH_3COOH são quebradas originando íons CH_3COO^- e H^+ . À medida que o tempo passa, alguns dos íons CH_3COO^- e H^+ podem combinar-se entre si dando moléculas CH_3COOH . Por fim, atinge-se uma etapa em que as moléculas de ácido se quebram tão depressa quanto a combinação dos íons. Esta situação, em que não se observa qualquer transformação efetiva (embora uma atividade contínua se verifique a nível molecular), designa-se por *equilíbrio químico*. Assim, o ácido acético é um eletrólito fraco porque a sua ionização em água é incompleta. Pelo contrário, em uma solução de ácido clorídrico, os íons H^+ e Cl^- não têm tendência a se combinar para formar HCl molecular. Utiliza-se, portanto, uma seta simples para representar ionizações completas.

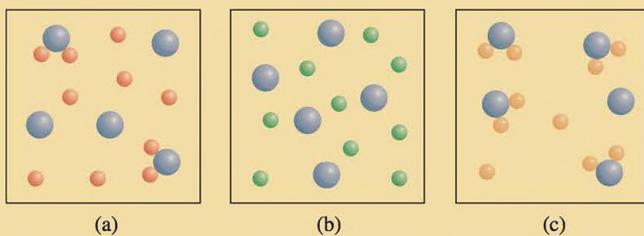


CH_3COOH

Existem muitos tipos de equilíbrio químico. Retomaremos este importante tópico no Capítulo 14.

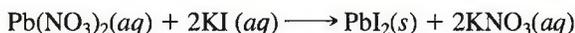
Revisão de conceitos

Os diagramas mostram três compostos AB_2 (a), AC_2 (b) e AD_2 (c) dissolvidos em água. Qual é o eletrólito mais forte e qual é o mais fraco? (Para simplificar, as moléculas da água não foram representadas.)



4.2 Reações de precipitação

Um dos tipos mais comuns de reações que ocorrem em solução aquosa é a *reação de precipitação*, que é *caracterizada pela formação de um produto insolúvel, ou precipitado*. Um *precipitado* é um *sólido insolúvel que se separa da solução*. As reações de precipitação envolvem geralmente compostos iônicos. Por exemplo, quando uma solução aquosa de nitrato de chumbo [$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$] é adicionada a uma solução aquosa de iodeto de potássio (KI), ocorre a formação de um precipitado amarelo de iodeto de chumbo (II) (PbI_2):



O nitrato de potássio fica em solução. A Figura 4.3 mostra a evolução desta reação.

A reação anterior é o exemplo de uma reação de metátese (também designada como reação de dupla troca), que envolve troca entre os dois compostos. (Neste caso, os cátions nos dois compostos trocam ânions, de modo que Pb^{2+}

 Animação
Reações de precipitação

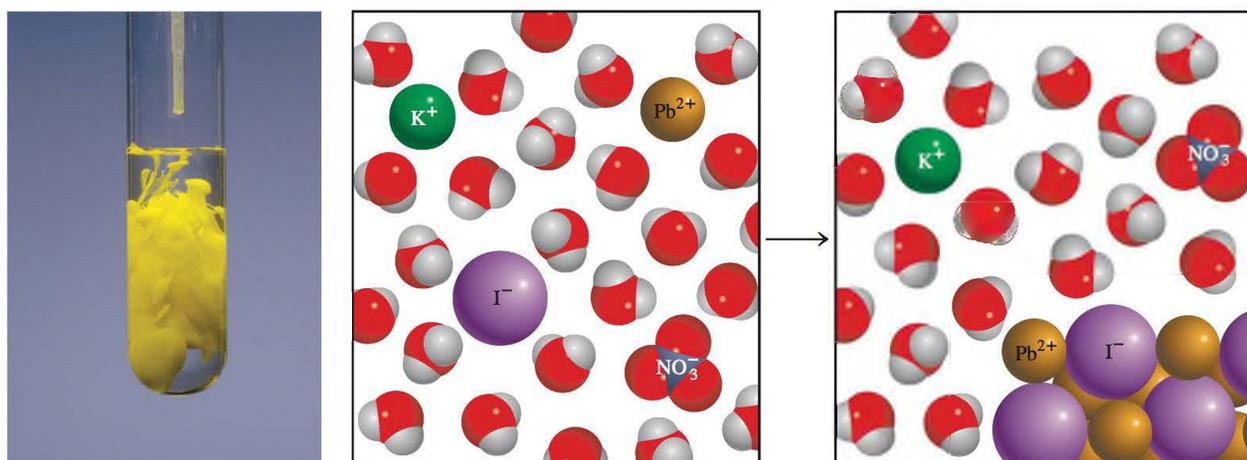


Figura 4.3 Formação de um precipitado (amarelo) de PbI_2 quando uma solução de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ é adicionada a uma solução de KI .

combina-se I^- e fica como PbI_2 e K^+ recebe NO_3^- e se transforma em KNO_3 . Como veremos, as reações de precipitação discutidas neste capítulo são exemplos de reações metatéticas.

Solubilidade

Como prever se haverá formação de um precipitado quando um composto é adicionado a uma solução ou quando se misturam duas soluções? Tudo depende da **solubilidade** do soluto, definida como *a máxima quantidade de soluto que pode ser dissolvida em uma certa quantidade de solvente a uma dada temperatura*. Qualitativamente, as substâncias classificam-se como “solúveis”, “pouco solúveis” ou “insolúveis”. Uma substância é solúvel quando uma considerável quantidade dessa substância se dissolve a olho nu em uma certa quantidade de água. Caso contrário a substância é considerada pouco solúvel ou insolúvel. Todos os compostos iônicos são eletrólitos fortes, mas não são todos igualmente solúveis.

A Tabela 4.2 apresenta alguns compostos iônicos e a sua classificação em solúveis ou insolúveis. No entanto, lembre-se de que alguns compostos insolúveis também se dissolvem até uma certa quantidade. Na Figura 4.4 estão representados vários precipitados.

Tabela 4.2 Regras de solubilidade para compostos iônicos em água a 25°C

Compostos solúveis	Exceções
Compostos contendo íons de metais alcalinos (Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ e o íon amônio (NH_4^+)) Nitratos (NO_3^-), acetatos (CH_3COO^-), bicarbonatos (HCO_3^-), cloratos (ClO_3^-) e percloratos (ClO_4^-) Haletos (Cl^- , Br^- , I^-) Sulfatos (SO_4^{2-})	Haletos de Ag^+ , Hg_2^{2+} e Pb^{2+} . Sulfatos de Ag^+ , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Hg_2^{2+} e Pb^{2+}
Compostos insolúveis	Exceções
Carbonatos (CO_3^{2-}), fosfatos (PO_4^{3-}), cromatos (CrO_4^{2-}), sulfetos (S^{2-}) Hidróxidos (OH^-)	Compostos contendo íons de metais alcalinos e o íon amônio Compostos contendo íons de metais alcalinos e o íon Ba^{2+}



Figura 4.4 Aspecto de alguns precipitados. Da esquerda para a direita: CdS, PbS, Ni(OH)₂ e Al(OH)₃.

No Exemplo 4.1 aplicam-se as regras de solubilidade referidas na Tabela 4.2.

Exemplo 4.1

Classifique os seguintes compostos iônicos como solúveis ou insolúveis: (a) sulfato de prata (Ag₂SO₄), (b) carbonato de cálcio (CaCO₃), (c) fosfato de sódio (Na₃PO₄).

Estratégia Embora não seja necessário memorizar os valores de solubilidade dos compostos, devemos, no entanto, fixar determinadas regras: todos os compostos iônicos contendo cátions de metais alcalinos; o íon amônio; e os íons nitrato, bicarbonato e clorato são solúveis. Para outros compostos, consultamos a Tabela 4.2.

Resolução (a) De acordo com a Tabela 4.2, Ag₂SO₄ é insolúvel. (b) O composto é um carbonato e o Ca é um metal do Grupo 2. Logo, CaCO₃ é insolúvel. (c) O sódio é um metal alcalino (Grupo 1), logo, Na₃PO₄ é solúvel.

Exercício Classifique os seguintes compostos iônicos como solúveis ou insolúveis: (a) CuS, (b) Ca(OH)₂, (c) Zn(NO₃)₂.

Problemas semelhantes: 4.19, 4.20.

Equações moleculares e equações iônicas

A equação que descreve a precipitação do iodeto de chumbo na página 121 é denominada *equação molecular* porque *as fórmulas dos compostos estão escritas como se todas as espécies existissem como moléculas ou unidades globais*. Uma equação molecular é útil porque identifica os reagentes (ou seja, o nitrato de chumbo (II) e o iodeto de potássio). Para realizar esta reação no laboratório, esta seria a equação que deveríamos seguir. No entanto, uma equação molecular não descreve com exatidão o que acontece na realidade em nível microscópico.

Como foi referido anteriormente, quando os compostos iônicos se dissolvem em água, eles separam-se completamente nos seus cátions e ânions. Estas equações, para serem mais realistas, devem indicar a dissociação da dissolução dos compostos iônicos nos seus íons. Por conseguinte, voltando à reação entre o iodeto de potássio e o nitrato de chumbo (II), devemos escrever

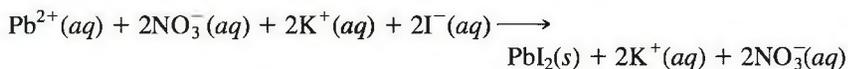
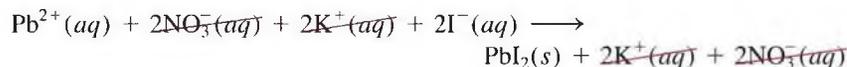


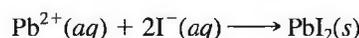


Figura 4.5 Formação de um precipitado de BaSO_4 .

A equação anterior é um exemplo de uma **equação iônica**, que *mostra as espécies dissolvidas como íons livres*. Para verificar se um precipitado poderá se formar a partir desta solução, temos primeiro que combinar o cátion e o ânion de compostos diferentes; isto é, PbI_2 e KNO_3 . Consultando a Tabela 4.2, vemos que o PbI_2 é um composto insolúvel e o KNO_3 é solúvel. Portanto, o KNO_3 dissolvido permanece dissolvido como íons K^+ e NO_3^- separados e que são chamados de **íons espectadores**: *íons que não estão envolvidos na reação global*. Como os íons espectadores surgem em ambos os membros da equação, eles são anulados na equação iônica.



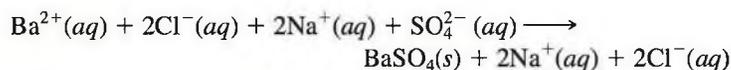
Finalmente, obtemos a **equação iônica simplificada**, que mostra apenas as espécies que fazem parte da reação:



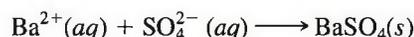
Outro exemplo será a adição de uma solução aquosa de cloreto de bário (BaCl_2) a uma solução aquosa de sulfato de sódio (Na_2SO_4); forma-se um precipitado branco de sulfato de bário (BaSO_4) (Figura 4.5). Considerando a reação como metatética, os seus produtos são BaSO_4 e NaCl . Podemos ver na Tabela 4.2 que apenas o BaSO_4 é insolúvel. A equação molecular para esta reação é



A equação iônica da reação será



Eliminando os íons espectadores (Na^+ e Cl^-) nos dois lados da equação, obtemos a equação iônica simplificada



Os seguintes passos orientam a escrita de equações iônicas e equações iônicas simplificadas.

1. Escrever uma equação molecular balanceada para a reação, usando as fórmulas corretas para os compostos iônicos do reagente e do produto. Tenha a Tabela 4.2 como referência para decidir qual dos produtos é insolúvel e que, portanto, aparecerá como um precipitado.
2. Escrever a equação iônica para a reação. O composto que não aparece como precipitado deve ser mostrado como íons livres.
3. Identificar e eliminar os íons espectadores em ambos os lados da equação para chegar à equação iônica simplificada.
4. Verifique se as cargas e o número de átomos estão balanceados na equação iônica simplificada.

Todos estes passos serão aplicados no Exemplo 4.2.

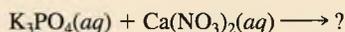


Formação de um precipitado resultante da reação entre $\text{K}_3\text{PO}_4(aq)$ e $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2(aq)$.

Exemplo 4.2

Indique quais são os produtos obtidos quando uma solução de fosfato de potássio (K_3PO_4) é misturada com uma solução de nitrato de cálcio [$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$]. Escreva a equação iônica simplificada correspondente.

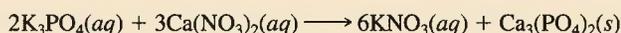
Estratégia Com os dados do enunciado, vamos escrever em primeiro lugar a equação não balanceada



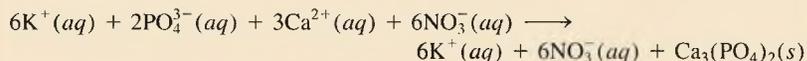
O que acontece com um composto iônico quando ele se dissolve em água? Quais são os íons resultantes da dissociação de K_3PO_4 e $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$? O que acontece quando cátions e ânions se juntam em solução?

Resolução Em solução, o K_3PO_4 dissocia-se nos íons K^+ e PO_4^{3-} e o $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ dissocia-se nos íons Ca^{2+} e NO_3^- . De acordo com as regras da Tabela 4.2, os íons cálcio (Ca^{2+}) e fosfato (PO_4^{3-}) vão formar um composto insolúvel, o fosfato de cálcio [$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$], enquanto o outro produto da reação, KNO_3 , é solúvel e fica na solução. Por isso, esta é uma reação de precipitação. Seguimos o procedimento recém-descrito.

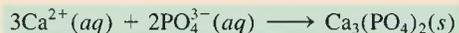
Passo 1: A equação molecular balanceada é



Passo 2: Para escrever a equação iônica simplificada, os compostos solúveis são apresentados como íons dissociados:



Passo 3: Eliminando os íons espectadores (K^+ e NO_3^-) em ambos os termos da equação, obtemos a equação iônica simplificada:



Passo 4: Note que, como começamos balanceando a equação molecular, ao escrever a equação iônica, o número de átomos e de cargas positivas (+6) e negativas (-6) deverá ser o mesmo em ambos os lados da equação.

Exercício Indique os produtos formados quando se misturam soluções de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ e NaOH . Escreva a equação iônica simplificada correspondente.

Problemas semelhantes: 4.21, 4.22.

Revisão de conceitos

Qual dos seguintes diagramas descreve precisamente a reação entre $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2(aq)$ e $\text{Na}_2\text{CO}_3(aq)$? Para simplificar, representamos apenas os íons de Ca^{2+} (mais claros) e os de CO_3^{2-} (mais escuros).



(a)



(b)



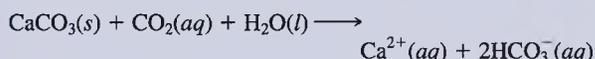
(c)

A experiência descrita no texto *Química em Ação* na página 126 identifica alguns problemas práticos relacionados com reações de precipitação.



Uma indesejável reação de precipitação

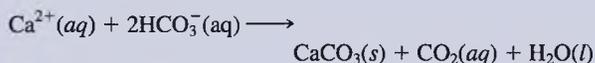
O calcário (CaCO_3) e a dolomita ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$), que são muito abundantes na superfície terrestre, estão frequentemente presentes na água que utilizamos. De acordo com a Tabela 4.2, o carbonato de cálcio é insolúvel em água. No entanto, na presença de dióxido de carbono dissolvido (proveniente da atmosfera), o carbonato de cálcio é convertido em uma substância solúvel, o bicarbonato de cálcio [$\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$]:



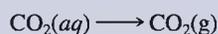
onde HCO_3^- é o íon bicarbonato.

A água que contém os íons Ca^{2+} e/ou Mg^{2+} é denominada *água dura* e a água livre destes íons designa-se por *água macia*. A água dura não serve para usos domésticos nem industriais.

Quando a água contendo os íons Ca^{2+} e HCO_3^- é aquecida ou fervida, a reação de dissolução é invertida para originar o precipitado CaCO_3



e o dióxido de carbono é liberado da solução:



O carbonato de cálcio sólido formado desta maneira é o componente principal das incrustações que se acumulam em aquecedores de água, canos e chaleiras. A camada espessa formada reduz a transferência de calor, diminuindo a eficiência e durabilidade de aquecedores de água, canos e acessórios. Na



Incrustação que enche quase completamente este cano de água quente. O depósito é constituído principalmente por CaCO_3 e algum MgCO_3 .

canalização doméstica, ela pode restringir ou bloquear completamente o fluxo de água. Uma forma simples usada pelos encanadores para remover o depósito destes canos consiste em introduzir uma pequena quantidade de ácido clorídrico que reage com (dissolve) o CaCO_3 :



Deste modo, o CaCO_3 é convertido no composto solúvel CaCl_2 .

4.3 Reações ácido-base

Para a maioria das pessoas, ácidos e bases são tão familiares quanto a aspirina e o leite de magnésia, embora muitos não saibam como designar essas substâncias quimicamente – ácido acetilsalicílico (aspirina) e hidróxido de magnésio (leite de magnésia). Além de serem a base de muitos produtos medicinais e caseiros, os ácidos e as bases são também de grande importância em processos industriais e na manutenção dos sistemas biológicos. Antes de discutirmos as reações ácido-base, é de extrema importância conhecer um pouco mais sobre os próprios ácidos e bases.

Propriedades gerais de ácidos e bases

Na Seção 2.7 definimos ácidos como substâncias que se ionizam em água para originar íons H^+ e bases como substâncias que se ionizam em água para originar íons OH^- . Estas definições foram formuladas no final do século XIX pelo químico

co sueco Svante Arrhenius¹ para classificar substâncias cujas propriedades em solução aquosa eram bem conhecidas.

Ácidos

- Os ácidos têm um sabor azedo. O vinagre, por exemplo, deve o seu sabor ao ácido acético, e o limão, bem como outras frutas cítricas, contêm ácido cítrico.
- Os ácidos causam mudanças de cor nos corantes vegetais, por exemplo, provocam alteração na cor do tornassol de azul para vermelho.
- Os ácidos reagem com certos metais, como zinco, magnésio e ferro, para produzir hidrogênio gasoso. Uma reação típica dá-se entre o ácido clorídrico e o magnésio:



- Os ácidos reagem com carbonatos e bicarbonatos, como Na_2CO_3 , CaCO_3 e NaHCO_3 , para produzir dióxido de carbono gasoso (Figura 4.6). Por exemplo,



- As soluções aquosas de ácidos conduzem eletricidade.

Bases

- As bases têm sabor amargo.
- As bases são escorregadias ao tato, por exemplo, os sabões, que contêm bases, apresentam esta característica.
- As bases causam mudanças de cor nos corantes vegetais, por exemplo, provocam alterações na cor do tornassol de vermelho para azul.
- As soluções aquosas de bases conduzem eletricidade.

Ácidos e bases de Brønsted

As definições de ácidos e bases segundo Arrhenius são limitadas, pois aplicam-se apenas a soluções aquosas. Definições mais gerais foram propostas pelo químico dinamarquês Johannes Brønsted² em 1932; um **ácido de Brønsted** é um *doador de prótons* e uma **base de Brønsted** é um *receptor de prótons*. Note que as definições de Brønsted não exigem que ácidos e bases se encontrem em soluções aquosas.

O ácido clorídrico é um ácido de Brønsted, visto que doa um próton em água:



Note também que H^+ é um átomo de hidrogênio que perdeu o seu elétron, ou seja, é um simples próton. O tamanho de um próton é cerca de 10^{-15} m, comparado com o diâmetro médio de um átomo ou íon que é cerca de 10^{-10} m. Uma partícula tão pequena carregada não pode existir em solução aquosa como enti-

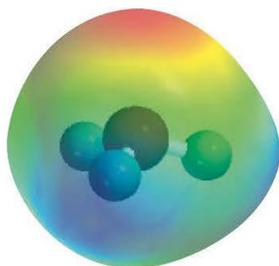
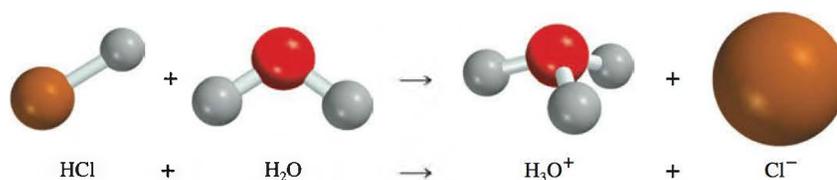


Figura 4.6 Um pedaço de giz, que é principalmente constituído por CaCO_3 , reagindo com ácido clorídrico.

¹ Svante August Arrhenius (1859-1927). Químico sueco. Contribuiu muito para o estudo da cinética química e das soluções eletrolíticas. Especulou ainda que a vida na Terra teria sido originária de outros planetas, uma teoria agora conhecida como *panspermia*. Arrhenius recebeu o Prêmio Nobel de Química em 1903.

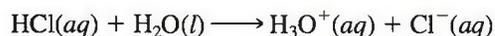
² Johannes Nicolaus Brønsted (1878-1947). Químico dinamarquês. Além da sua teoria dos ácidos e bases, Brønsted trabalhou em termodinâmica e na separação de isótopos de mercúrio. Em alguns textos, os ácidos e bases de Brønsted são chamados de ácidos e bases de Brønsted-Lowry. Thomas Martin Lowry (1874-1936). Químico inglês, Brønsted e Lowry desenvolveram essencialmente a mesma teoria dos ácidos e bases de forma independente em 1923.

Figura 4.7 Ionização do HCl em água para formação do íon hidrônio e do íon cloreto.



Mapa de potencial eletrostático do íon H_3O^+ . No espectro representativo das cores do arco-íris, a região mais rica em elétrons está representada em vermelho, e a região mais pobre em elétrons, em azul.

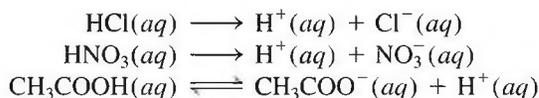
dade individual devido à forte atração exercida sobre ela pelo polo negativo (o átomo de O) de uma molécula de água. Consequentemente, o próton existe em uma forma hidratada, conforme representado na Figura 4.7. Assim, a ionização do ácido clorídrico deverá ser escrita do seguinte modo:



O *próton hidratado*, H_3O^+ , é designado como **íon hidrônio**. Esta equação representa a reação em que um ácido de Brønsted (HCl) cede um próton a uma base de Brønsted (H_2O).

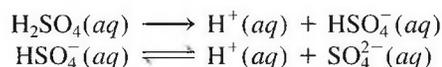
Experimentos demonstram que o íon hidrônio é mais hidratado posteriormente, de modo que se deduz que o próton deverá ter várias moléculas de água associadas. Como as características ácidas do próton não são afetadas pelo seu grau de hidratação, neste texto vamos usar $\text{H}^+(aq)$ para representar o próton hidratado. Esta notação é usada por conveniência, pois H_3O^+ está mais perto da realidade. Note que ambas as notações representam a mesma espécie em solução aquosa.

Entre os ácidos comumente usados no laboratório estão o ácido clorídrico (HCl), o ácido nítrico (HNO_3), o ácido acético (CH_3COOH), o ácido sulfúrico (H_2SO_4) e o ácido fosfórico (H_3PO_4). Os primeiros três ácidos são **ácidos monopróticos**, ou seja, cada unidade do ácido origina um íon hidrogênio após a sua ionização:



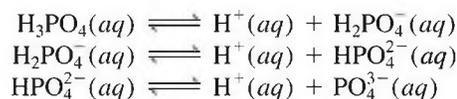
Como mencionado anteriormente, dado que a ionização do ácido acético é incompleta (repare na utilização das setas duplas), ele é um eletrólito fraco e, por isso, é chamado de ácido fraco (ver Tabela 4.1). Por outro lado, tanto o HCl quanto o HNO_3 são ácidos fortes porque são eletrólitos fortes, logo, estão completamente ionizados em solução (repare no uso de uma única seta).

O ácido sulfúrico (H_2SO_4) é um **ácido diprótico** porque cada unidade do ácido origina dois íons H^+ , em duas etapas:



O H_2SO_4 é um eletrólito forte ou ácido forte (a primeira etapa da ionização é completa), mas o HSO_4^- é um ácido fraco ou eletrólito fraco e necessitamos de uma dupla seta para representar a sua ionização incompleta.

Ácidos tripróticos, ácidos que originam três íons H^+ , existem em pequena quantidade. O ácido triprótico mais conhecido é o ácido fosfórico, cujas etapas de ionização são:



As três espécies (H_3PO_4 , H_2PO_4^- e HPO_4^{2-}) são ácidos fracos e usamos setas duplas para representar cada etapa de ionização. Os ânions, como H_2PO_4^- e HPO_4^{2-} ,

Tabela 4.3 Alguns ácidos fortes e fracos comuns

Ácidos fortes	
Ácido clorídrico	HCl
Ácido bromídrico	HBr
Ácido iodídrico	HI
Ácido nítrico	HNO_3
Ácido sulfúrico	H_2SO_4
Ácido perclórico	HClO_4
Ácidos fracos	
Ácido fluorídrico	HF
Ácido nitroso	HNO_2
Ácido fosfórico	H_3PO_4
Ácido acético	CH_3COOH

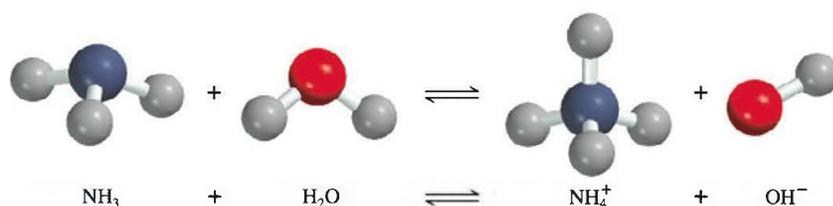
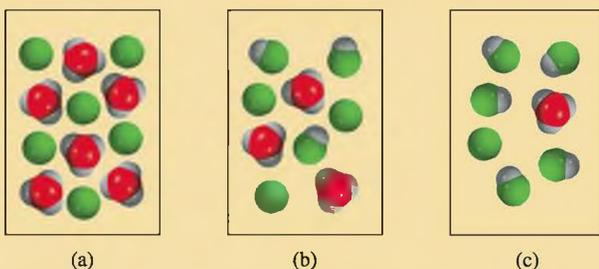


Figura 4.8 Ionização da amônia em água para formar o íon amônio e o íon hidróxido.

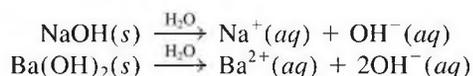
são obtidos em soluções aquosas de fosfatos como NaH_2PO_4 e Na_2HPO_4 . A Tabela 4.3 apresenta alguns ácidos fortes e fracos comuns.

Revisão de conceitos

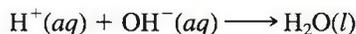
Qual dos seguintes diagramas representa melhor um ácido fraco? Qual representa um ácido muito fraco? Qual representa um ácido forte? O próton existe na água como o íon hidrônio. Todos os ácidos são monopróticos. (Para simplificar, as moléculas da água não foram representadas.)



A Tabela 4.1 mostra que o hidróxido de sódio (NaOH) e o hidróxido de bário [$\text{Ba}(\text{OH})_2$] são eletrólitos fortes. Isso significa que eles se ionizam completamente em solução:



O íon OH^- pode aceitar um próton:



Portanto, OH^- é uma base de Brønsted.

A amônia (NH_3) também é classificada como uma base de Brønsted porque ela pode aceitar um íon H^+ (Figura 4.8):



A amônia é um eletrólito fraco (e, portanto, uma base fraca) porque apenas uma pequena fração das moléculas de NH_3 dissolvidas reage com a água para formar os íons NH_4^+ e OH^- .

A base forte mais comum usada em laboratório é o hidróxido de sódio. Ela é barata e solúvel. (De fato, todos os hidróxidos de metais alcalinos são solúveis.) A base fraca mais comum é a solução aquosa de amônia que, por vezes, é incorretamente designada como hidróxido de amônio; não há evidências de que o NH_4OH exista na realidade, a não ser como os íons NH_4^+ e OH^- em solução. Todos os elementos do Grupo 2 formam hidróxidos do tipo $\text{M}(\text{OH})_2$,



Repare que este recipiente com amônia aquosa não está etiquetado corretamente.

onde M representa um metal alcalino-terroso. De todos estes hidróxidos, apenas o $\text{Ba}(\text{OH})_2$ é solúvel. Os hidróxidos de magnésio e cálcio são usados em medicina e na indústria. Hidróxidos de outros metais, como $\text{Al}(\text{OH})_3$ e $\text{Zn}(\text{OH})_2$, são insolúveis e não são utilizados como bases.

O Exemplo 4.3 classifica as substâncias em ácidos ou bases de Brønsted.

Exemplo 4.3

Classifique cada uma das espécies em solução aquosa como ácido ou base de Brønsted: (a) HBr , (b) NO_2^- (c) HCO_3^- .

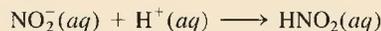
Estratégia Quais são as características de um ácido de Brønsted? A substância tem pelo menos um átomo de H? Com exceção da amônia, as bases de Brønsted mais conhecidas até o momento são ânions.

Resolução (a) Sabemos que o HCl é um ácido. Br e Cl são ambos halogênios (Grupo 17), logo, é de se esperar que o HBr , como o HCl , se ionize em água do seguinte modo:



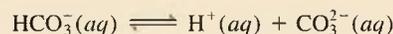
Assim, HBr é um ácido de Brønsted.

(b) Em solução, o íon nitrito pode aceitar um próton da água para formar o ácido nitroso:

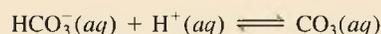


Esta propriedade torna o NO_2^- uma base de Brønsted.

(c) O íon bicarbonato é um ácido de Brønsted porque se ioniza em solução do seguinte modo:



E é também uma base de Brønsted porque pode aceitar um próton para formar ácido carbônico:



Comentário Diz-se que a espécie HCO_3^- é *anfótero*, pois possui propriedades de ácido e base. As setas duplas indicam a reversibilidade da reação.

Exercício Classifique cada uma das seguintes espécies em ácido ou base de Brønsted: (a) SO_4^{2-} , (b) HI .

Problemas semelhantes: 4.31, 4.32.

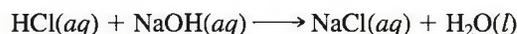
 Animação
Reações de neutralização

Neutralização ácido-base

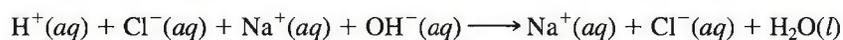
Uma **reação de neutralização** é uma reação que ocorre entre um ácido e uma base. De modo geral, as reações ácido-base em meio aquoso produzem um *sal* e água. O *sal* é um composto iônico constituído por um cátion diferente de H^+ e um ânion diferente de OH^- ou O^{2-} :



A substância que conhecemos por sal de cozinha, NaCl , é um produto da reação ácido-base

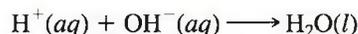


No entanto, como tanto o ácido quanto a base são eletrólitos fortes, eles estão completamente ionizados em solução. A equação iônica é



As reações ácido-base geralmente são completas.

Portanto, a reação pode ser representada pela equação iônica simplificada



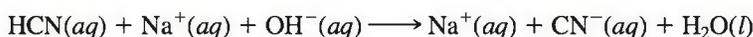
Os íons Na^+ e Cl^- são ambos íons espectadores.

Se começássemos a reação anterior com quantidades equimolares de ácido e base, no final da reação teríamos apenas um sal, não restando qualquer ácido ou base. Esta é uma característica das reações de neutralização ácido-base.

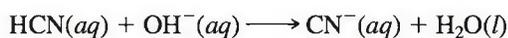
Uma reação entre um ácido fraco, como o ácido hidrocianico (HCN), e uma base forte é:



Como o HCN é um ácido fraco, ele não se ioniza apreciavelmente na solução. Portanto, a equação iônica é escrita assim:

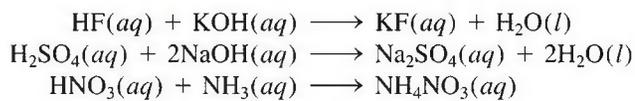


e a equação iônica simplificada é

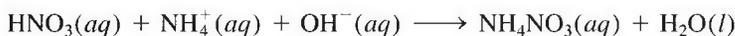


Repare que apenas o Na^+ é um íon espectador; OH^- e CN^- não o são.

As equações equimolares seguintes representam outros exemplos de reações de neutralização ácido-base:



A última equação parece diferente, pois não mostra a água como produto de reação. Contudo, se tivéssemos representado $\text{NH}_3(aq)$ por $\text{NH}_4^+(aq)$ e $\text{OH}^-(aq)$, como discutido anteriormente, a equação seria



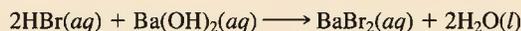
Exemplo 4.4

Escreva as equações molecular, iônica e iônica simplificada de cada uma das seguintes reações ácido-base:

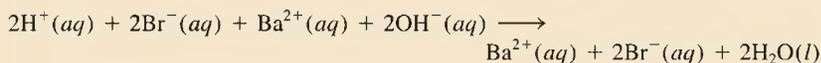
- (a) ácido bromídrico(aq) + hidróxido de bário(aq) \longrightarrow
 (b) ácido sulfúrico(aq) + hidróxido de potássio(aq) \longrightarrow

Estratégia O primeiro passo é a classificação dos ácidos e das bases como fortes ou fracos. Vemos que HBr é um ácido forte e H_2SO_4 é um ácido forte para a primeira etapa de ionização e um ácido fraco para a segunda etapa. Tanto o $\text{Ba}(\text{OH})_2$ como o KOH são bases fortes.

Resolução (a) Equação molecular:



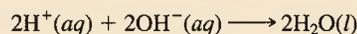
Equação iônica:



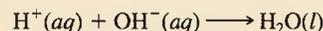
(Continua)

(Continuação)

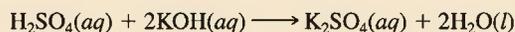
Equação iônica simplificada:



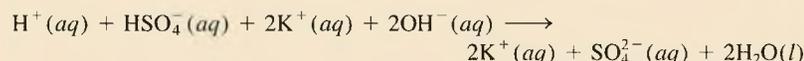
ou

Tanto Ba^{2+} como Br^- são íons espectadores.

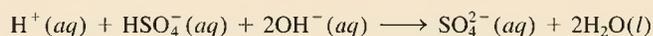
(b) Equação molecular:



Equação iônica:



Equação iônica simplificada:



Note que, como o HSO_4^- é um ácido fraco e não se ioniza apreciavelmente em água, o único íon espectador é o K^+ .

Exercício Escreva as equações molecular, iônica e iônica simplificada da reação entre soluções aquosas de ácido fosfórico e de hidróxido de sódio.

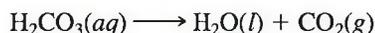
Problema semelhante: 4.33(b)

Reações ácido-base geradoras de gases

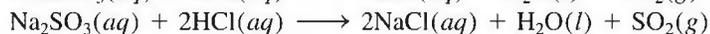
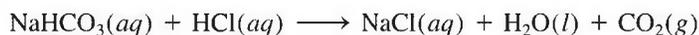
Determinados sais, como os carbonatos (que contêm o íon CO_3^{2-}), os bicarbonatos (que contêm o íon HCO_3^-), os sulfitos (que contêm o íon SO_3^{2-}) e os sulfetos (que contêm o íon S^{2-}) reagem com os ácidos para formar produtos gasosos. Por exemplo, a equação molecular da reação entre o carbonato de sódio (Na_2CO_3) e $\text{HCl}(aq)$ é (ver Figura 4.6)



O ácido carbônico é instável e se estiver presente na solução em concentrações suficientes, ele decompõe-se da seguinte maneira:



Reações semelhantes que envolvem os outros sais mencionados são:



4.4 Reações de oxidação-redução

Enquanto as reações ácido-base podem ser caracterizadas como processos de transferência de prótons, as reações denominadas **reações de oxidação-redução**, ou **redox**, são consideradas *reações de transferência de elétrons*. As reações de oxidação-redução (também conhecidas como **oxirredução**) são muito comuns

 Animação
Reações de oxidação-redução

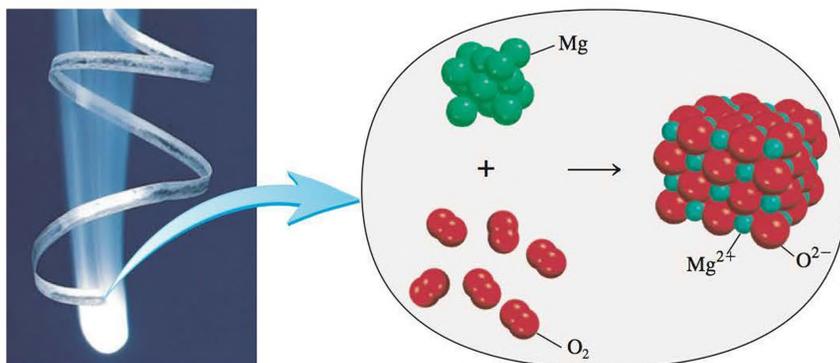
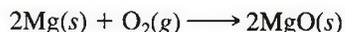


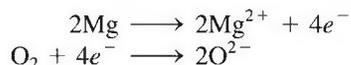
Figura 4.9 O magnésio entra em combustão com o oxigênio e forma óxido de magnésio.

no mundo que nos rodeia. É o caso da queima de combustíveis fósseis, bem como da ação dos alvejantes domésticos.

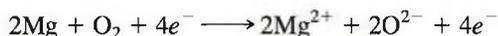
Grande parte dos processos redox ocorre em água, mas nem todas as reações redox acontecem em solução aquosa. Começamos a nossa discussão com uma reação na qual dois elementos se combinam para formar um composto. Consideremos a formação do óxido de magnésio (MgO) a partir de magnésio e oxigênio (Figura 4.9):



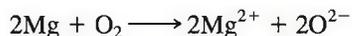
O óxido de magnésio (MgO) é um composto iônico formado pelos íons Mg^{2+} e O^{2-} . Nesta reação, dois átomos de Mg dão ou transferem quatro elétrons a dois átomos de O (em O_2). Para simplificar, podemos pensar neste processo em duas etapas, uma envolvendo a perda de quatro elétrons pelos dois átomos de Mg, e a outra envolvendo o ganho de quatro elétrons por uma molécula de O_2 :



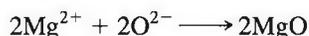
Cada uma destas etapas é denominada de **semirreação** e mostra *os elétrons envolvidos em uma reação redox*. A soma das semirreações dá a reação global:



ou, se eliminarmos os elétrons que aparecem em ambos os lados da equação,



Finalmente, os íons Mg^{2+} e O^{2-} combinam-se para formar MgO:



A **semirreação que envolve perda de elétrons** é chamada de **reação de oxidação**. O termo “oxidação” foi originalmente utilizado pelos químicos para representar combinações de elementos com o oxigênio. No entanto, hoje o termo é mais abrangente, incluindo reações que não envolvem o oxigênio. A **semirreação que envolve ganho de elétrons** é chamada de **reação de redução**. Na formação do óxido de magnésio, o magnésio é oxidado. Diz-se que ele atua como **agente redutor** pois *cede elétrons* ao oxigênio, causando assim a sua redução. O oxigênio é reduzido, atuando como **agente oxidante** porque *aceita elétrons* do magnésio, causando assim a sua oxidação. Note que a extensão de oxidação

Animação
Reação do magnésio com o oxigênio

Animação
Formação de Ag_2S por oxidação-redução

Repare que em uma semirreação de oxidação, os elétrons são o produto; em uma semirreação de redução, os elétrons são o reagente.

Agentes oxidantes são sempre reduzidos, e agentes redutores são sempre oxidados. Isso pode ser um pouco confuso, mas é uma simples consequência das definições dos dois processos.

em uma reação redox deve ser igual à extensão de redução, isto é, o número de elétrons perdidos por um agente redutor deve ser igual ao número de elétrons ganhos por um agente oxidante.

A transferência de elétrons é mais evidente em algumas reações redox do que em outras. Quando se adiciona zinco metálico a uma solução de sulfato de cobre(II) (CuSO_4), o zinco reduz o Cu^{2+} ao ceder-lhe dois elétrons:



Durante este processo, a solução perde a cor azul que é característica da presença dos íons Cu^{2+} hidratados (Figura 4.10):



As semirreações de oxidação e redução são

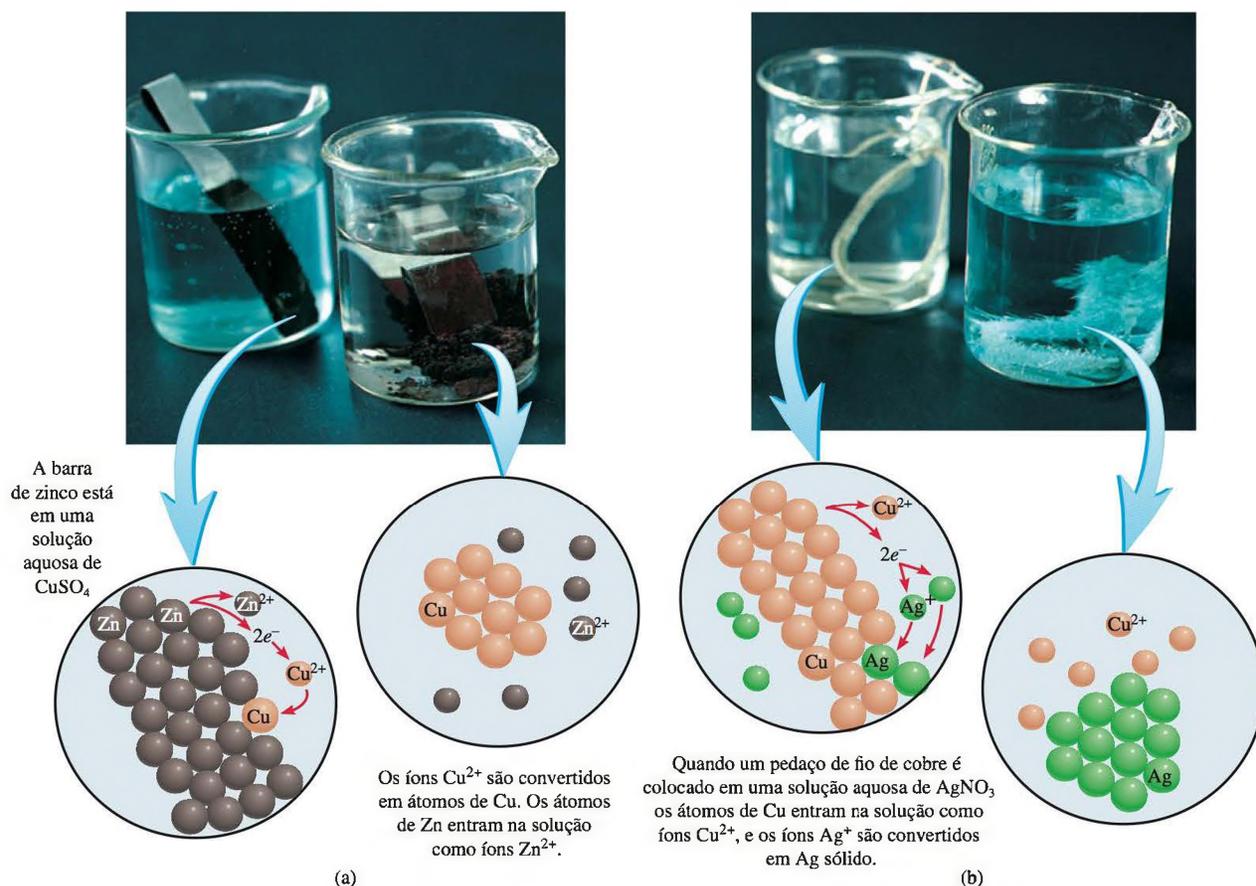
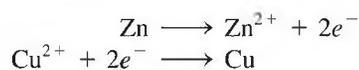
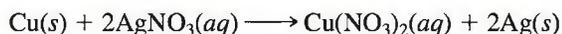


Figura 4.10 Reações de deslocamento de metal em solução. (a) Primeiro béquer: uma tira de zinco é colocada em uma solução azul de CuSO_4 . Imediatamente os íons Cu^{2+} são reduzidos a Cu metálico, sob a forma de uma camada escura. Segundo béquer: decorrido algum tempo, a maior parte dos íons de Cu^{2+} é reduzida e a solução perde a cor. (b) Primeiro béquer: coloca-se um pedaço de arame de Cu em uma solução incolor de AgNO_3 . Os íons de Ag^+ são reduzidos a Ag metálica. Segundo béquer: à medida que o tempo passa, a maior parte dos íons de Ag^+ é reduzida e a solução adquire a característica cor azul devido à presença de íons hidratados de Cu^{2+} .

Da mesma forma, o cobre metálico reduz os íons prata da solução de nitrato de prata (AgNO_3)

 Animação
Reação de Cu com AgNO_3

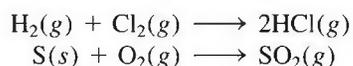


ou



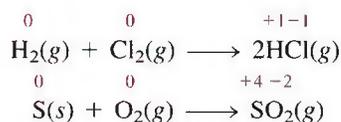
Número de oxidação

As definições de oxidação e redução em termos de perda e ganho de elétrons aplicam-se à formação de compostos iônicos, como o MgO , e à redução dos íons Cu^{2+} pelo zinco. No entanto, essas definições não caracterizam corretamente a formação do ácido clorídrico (HCl) e do dióxido de enxofre (SO_2):



O HCl e o SO_2 não são compostos iônicos, mas sim moleculares, de modo que não ocorre transferência eletrônica na formação destes compostos, como acontece no caso do MgO . Contudo, os químicos consideram conveniente tratar estas reações como reações redox pois fatos experimentais revelam uma transferência parcial de elétrons (do H para o Cl no HCl e do S para o O no SO_2).

Para acompanhar o percurso dos elétrons nas reações redox, é conveniente atribuir números de oxidação aos reagentes e aos produtos. O **número de oxidação**, também chamado de **estado de oxidação**, refere-se ao *número de cargas que um átomo teria em uma molécula (ou em um composto iônico) se houvesse transferência completa de elétrons*. Por exemplo, podemos reescrever as equações anteriores para a formação do HCl e do SO_2 do seguinte modo:



Os números acima dos símbolos dos elementos são os números de oxidação. Em ambas as reações indicadas, não há números sobre os átomos das moléculas dos reagentes. Portanto, os seus números de oxidação são zero. No entanto, para os produtos, considera-se que houve uma transferência completa de elétrons e que os átomos ganharam ou perderam elétrons. Os números de oxidação refletem o número de elétrons “transferidos”.

Os estados de oxidação permitem identificar rapidamente os elementos que são oxidados ou reduzidos. Os elementos que apresentam um aumento do número de oxidação – hidrogênio e enxofre nos exemplos anteriores – são oxidados. O cloro e o oxigênio são reduzidos, assim, seus números de oxidação sofrem uma diminuição em relação aos seus valores iniciais. Note que o somatório dos números de oxidação do H e do Cl no HCl (+1 e -1) é zero. Da mesma forma, se adicionarmos as cargas do S (+4) e dos dois átomos de O [$2 \times (-2)$], o total é zero. Isso acontece porque as moléculas de HCl e SO_2 são neutras, de modo que a soma das cargas é nula.

Utilizam-se as seguintes regras para a atribuição dos números de oxidação:

1. Nos elementos livres (isto é, no estado não combinado), cada átomo tem número de oxidação zero. Cada átomo em H_2 , Br_2 , Na, Be, K, O_2 e P_4 tem o mesmo número de oxidação: zero.
2. Para íons compostos por apenas um átomo (ou seja, íons monoatômicos), o número de oxidação é igual à carga do íon. Assim, o íon Li^+ tem número de oxidação +1; o íon Ba^{2+} , de +2, o íon Fe^{3+} , de +3, o íon I^- , de -1, o íon O^{2-} , de -2, e assim sucessivamente. Todos os metais alcalinos têm número de oxidação +1 e todos os metais alcalino-terrosos têm número de oxidação +2 nos seus compostos. O alumínio tem um número de oxidação de +3 em todos os seus compostos.
3. Na maioria dos compostos de oxigênio (por exemplo, MgO e H_2O), o número de oxidação do oxigênio é -2, mas no peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e no íon peróxido (O_2^{2-}) o seu número de oxidação é -1.
4. O número de oxidação do hidrogênio é +1, exceto quando ele está ligado a metais em compostos binários. Por exemplo, em LiH , NaH , CaH_2 , o número de oxidação é -1.
5. O flúor tem o número de oxidação -1 em *todos* os compostos. Os outros halogênios (Cl, Br e I) têm números de oxidação negativos quando existem como íons haletos nos seus compostos. Quando combinados com o oxigênio, por exemplo, nos oxiácidos e oxiânions (ver Seção 2.7), eles têm números de oxidação positivos.
6. Em uma molécula neutra, o somatório dos números de oxidação de todos os átomos tem de ser zero. Em um íon poliatômico, o somatório dos números de oxidação de todos os elementos tem de ser igual à carga total do íon. Por exemplo, no íon amônio, NH_4^+ , o número de oxidação de N é -3 e o de H é +1. Assim, o somatório dos números de oxidação é $-3 + 4(+1) = +1$, que é a carga total do íon.
7. Os números de oxidação não são obrigatoriamente números inteiros. Por exemplo, o número de oxidação do oxigênio no íon superóxido, O_2^- , é $-\frac{1}{2}$.

No Exemplo 4.5 são aplicadas as regras de atribuição de números de oxidação.

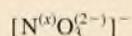
Exemplo 4.5

Atribua números de oxidação a todos os elementos dos seguintes compostos e íons: (a) Li_2O , (b) HNO_3 (c) $Cr_2O_7^{2-}$.

Estratégia De modo geral, seguimos as regras descritas e atribuímos os números de oxidação de acordo com elas. Lembre-se de que todos os metais alcalinos têm número de oxidação +1 e, na maioria dos casos, o hidrogênio tem número de oxidação +1 e o oxigênio tem número de oxidação -2 nos seus compostos.

Resolução (a) Segundo a regra n.º 2, atribuímos ao lítio o número de oxidação +1 (Li^+) e, ao oxigênio, o número de oxidação -2 (O^{2-}).
(b) Esta é a fórmula do ácido nítrico que produz em solução os íons H^+ e NO_3^- . Segundo a regra n.º 4, o hidrogênio terá o número de oxidação +1. Assim, o outro grupo (o íon nitrato) terá um número de oxidação global de -1. O oxigênio tem

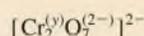
número de oxidação -2 e se representarmos por x o número de oxidação do nitrogênio, poderemos escrever o íon como



logo $x + 3(-2) = -1$

ou $x = +5$

- (c) Neste caso, utilizamos a regra n.º 6 e verificamos que o somatório dos números de oxidação no íon dicromato $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ deverá ser -2 . Sabemos que o número de oxidação do oxigênio é -2 , logo, o que fica por determinar é o número de oxidação do Cr, que vamos designar como y . O íon dicromato então é escrito como



logo $2(y) + 7(-2) = -2$

ou $y = +6$

Verificação Para cada um dos casos estudados, o somatório dos números de oxidação de todos os átomos é igual à carga total das espécies?

Exercício Atribua números de oxidação a todos os elementos no seguinte composto e íon: (a) PF_3 , (b) MnO_4^- .

Problemas semelhantes: 4.47, 4.49.

A Figura 4.11 mostra os números de oxidação conhecidos para os elementos mais comuns dispostos de acordo com as suas posições na Tabela Periódica. Resumimos o conteúdo da figura do seguinte modo:

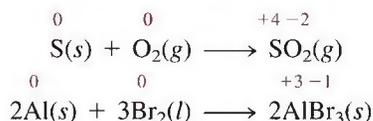
- Os elementos metálicos têm, geralmente, números de oxidação positivos, enquanto os elementos não metálicos podem ter números de oxidação positivos ou negativos.
- O número de oxidação mais elevado que um elemento representativo pode ter é igual ao algarismo das unidades do grupo a que pertence. Por exemplo, os halogênios estão no grupo 17, logo, o maior número de oxidação que eles poderão ter é $+7$.
- Os metais de transição (Grupos 11, 3-10) podem ter vários números de oxidação.

Tipos de reações redox

Os tipos gerais de reações redox são: reações de combinação, reações de decomposição, reações de deslocamento. Também abordamos nesta seção as reações de desproporcionamento.

Reações de combinação

As reações de combinação são reações em que duas ou mais substâncias se combinam para formar um só produto. Na Figura 4.12 estão ilustradas algumas reações de combinação. Por exemplo,



Nem todas as reações de combinação são redox por natureza. O mesmo também é verdadeiro para as reações de decomposição.

1 H +1 -1																	18 He
3 Li +1	4 Be +2											13 B +3	14 C +4 +2 -4	15 N +5 +4 +3 +2 +1 -3	16 O +2 -1 -2	17 F -1	10 Ne
11 Na +1	12 Mg +2											13 Al +3	14 Si +4 -4	15 P +5 +3 -3	16 S +6 +4 +2 -2	17 Cl +7 +6 +5 +4 +3 +2 +1 -1	18 Ar
		3	4	5	6	7	8		9	10		11	12				
19 K +1	20 Ca +2	21 Sc +3	22 Ti +4 +3 +2	23 V +5 +4 +3 +2	24 Cr +6 +5 +4 +3 +2	25 Mn +7 +6 +4 +3 +2	26 Fe +3 +2	27 Co +3 +2	28 Ni +2	29 Cu +2 +1	30 Zn +2	31 Ga +3	32 Ge +4 -4	33 As +5 +3 -3	34 Se +6 +4 -2	35 Br +5 +3 +1 -1	36 Kr +4 +2
37 Rb +1	38 Sr +2	39 Y +3	40 Zr +4	41 Nb +5 +4	42 Mo +6 +4 +3	43 Tc +7 +6 +4	44 Ru +8 +6 +4 +3	45 Rh +4 +3 +2	46 Pd +4 +2	47 Ag +1	48 Cd +2	49 In +3	50 Sn +4 +2	51 Sb +5 +3 -3	52 Te +6 +4 -2	53 I +7 +5 +1 -1	54 Xe +6 +4 +2
55 Cs +1	56 Ba +2	57 La +3	72 Hf +4	73 Ta +5	74 W +6 +4	75 Re +7 +6 +4	76 Os +8 +4	77 Ir +4 +3	78 Pt +4 +2	79 Au +3 +1	80 Hg +2 +1	81 Tl +3 +1	82 Pb +4 +2	83 Bi +5 +3	84 Po +2	85 At -1	86 Rn

Figura 4.11 Números de oxidação dos elementos nos seus compostos. Os números de oxidação mais comuns estão representados em negro.



(a)



(b)



(c)

Figura 4.12 Algumas reações redox simples. (a) O enxofre em combustão com o ar para formar dióxido de enxofre. (b) O sódio entra em combustão em atmosfera de cloro para formar cloreto de sódio. (c) O alumínio reage com o bromo para formar brometo de alumínio.

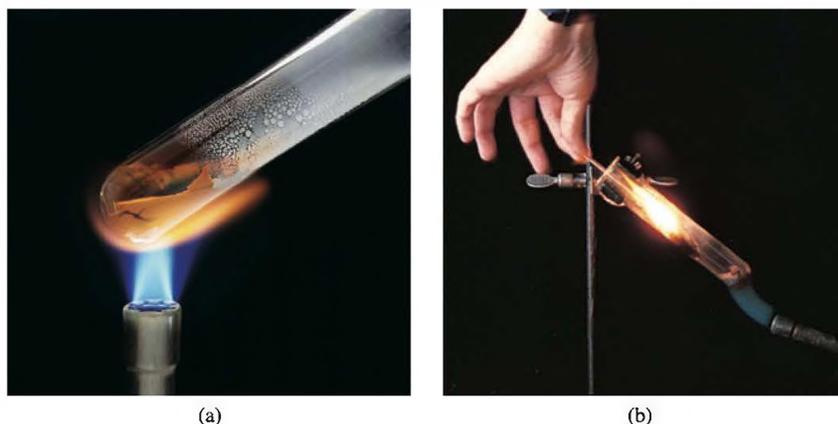
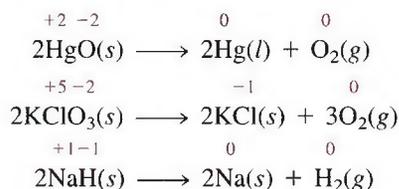


Figura 4.13 (a) Ao ser aquecido, o óxido de mercúrio(II) (HgO) decompõe-se para formar mercúrio e oxigênio. (b) Ao ser aquecido, o clorato de potássio (KClO₃) produz oxigênio, que alimenta a combustão do pedaço de madeira.

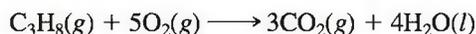
Reações de decomposição

As reações de decomposição são o oposto das reações de combinação. Concretamente, uma **reação de decomposição** é a quebra de um composto em dois ou mais componentes (Figura 4.13). Por exemplo,



Reações de combustão

Uma **reação de combustão** é uma reação na qual uma substância reage com o oxigênio, geralmente com liberação de calor e de luz, para produzir chama. As reações entre o magnésio e o enxofre com oxigênio, descritas anteriormente, são reações de combustão. Outro exemplo é o da queima de propano (C₃H₈), um componente do gás natural que é utilizado para o aquecimento doméstico e para cozinhar:

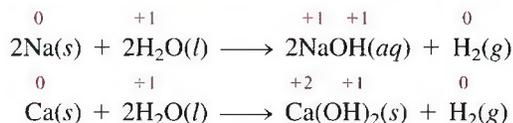


A atribuição de números de oxidação a átomos de C em compostos orgânicos é mais complicada. Aqui apenas focamos o número de oxidação de átomos de O, que muda de 0 para -2.

Reações de deslocamento

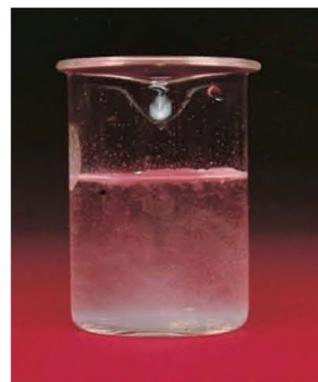
Em uma **reação de deslocamento**, um íon (ou átomo) em um composto é substituído por um íon (ou átomo) de outro elemento: a maior parte das reações de deslocamento enquadra-se em uma das três subcategorias: deslocamento de hidrogênio, deslocamento de metal ou deslocamento de halogênio.

1. Deslocamento de hidrogênio. Todos os metais alcalinos e alguns alcalino-terrosos (Ca, Sr e Ba), que são os elementos metálicos mais reativos, deslocam o hidrogênio da água fria (Figura 4.14):

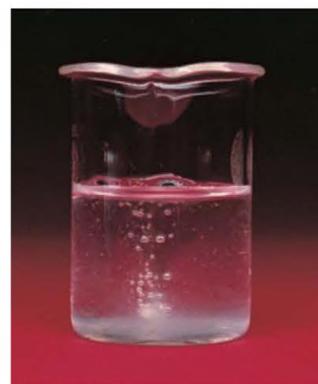


Apenas apresentamos números de oxidação para elementos que são oxidados ou reduzidos.

Todas as reações de combustão são processos redox.



(a)



(b)

Figura 4.14 Reações do (a) sódio (Na) e (b) cálcio (Ca) com água fria. Note que a reação é mais violenta com Na do que com Ca.

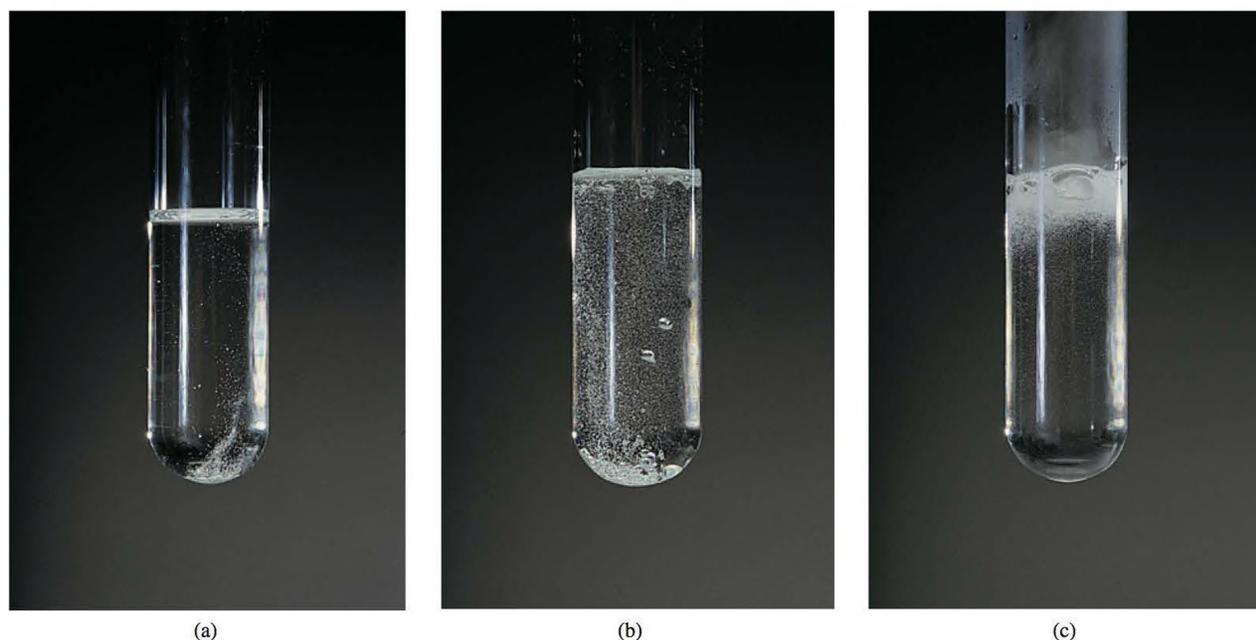
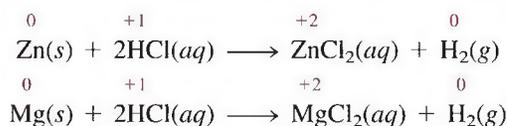


Figura 4.15 Reações do (a) ferro (Fe), (b) zinco (Zn) e (c) magnésio (Mg) com ácido clorídrico para formar hidrogênio gasoso e os cloretos metálicos (FeCl_2 , ZnCl_2 , MgCl_2). A reatividade destes metais reflete-se na velocidade de liberação do hidrogênio gasoso, que é mais lenta para o metal menos reativo, o Fe, e mais rápida para o metal mais reativo, o Mg.

Muitos metais, incluindo os que não reagem com a água, são capazes de deslocar o hidrogênio dos ácidos. Por exemplo, o zinco (Zn) e o magnésio (Mg) não reagem com água fria, mas reagem com o ácido clorídrico:

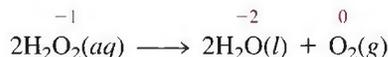


A Figura 4.15 mostra as reações entre o ácido clorídrico (HCl) e o ferro (Fe), o zinco (Zn) e o magnésio (Mg). Estas reações são usadas na preparação do hidrogênio gasoso em laboratório.

2. Deslocamento de metal. Um metal em um composto pode ser deslocado por outro metal no seu estado elementar. Já vimos exemplos do zinco substituindo íons cobre e do cobre substituindo íons prata (ver p. 134). Se invertêssemos o papel dos metais, nenhuma reação ocorreria. Assim, o cobre metálico não desloca os íons zinco do sulfato de zinco e a prata metálica não desloca os íons cobre do nitrato de cobre.

Uma forma fácil de prever se uma reação de deslocamento de metal ou de hidrogênio ocorrerá é recorrer a uma *série de atividades* (comumente designada como *série eletroquímica*), apresentada na Figura 4.16. Basicamente, uma série de atividades é um *resumo dos resultados das possíveis reações de deslocamento* semelhantes às discutidas anteriormente. De acordo com esta série, qualquer metal acima do hidrogênio desloca-o da água ou de um ácido, mas os metais abaixo do hidrogênio já não têm esta capacidade. De fato, qualquer metal apresentado na série reagirá com qualquer outro (em um composto) que se encontre abaixo dele. Por exemplo, o Zn está acima do Cu, logo, o zinco vai deslocar os íons cobre do sulfato de cobre.

desproporcionamento contém *sempre* um elemento que pode ter pelo menos três estados de oxidação. O próprio elemento encontra-se em um estado de oxidação intermediário, ou seja, este elemento existe tanto em um estado de oxidação mais elevado quanto em um mais baixo nos produtos da reação. A decomposição do peróxido de hidrogênio é um exemplo de uma reação de desproporcionamento:



Neste caso, o número de oxidação do oxigênio no reagente (-1) aumenta para zero no O_2 e diminui para -2 em H_2O . Outro exemplo deste tipo de reação é a reação entre o cloro molecular e a solução de NaOH:



Esta reação descreve a formação dos agentes dos alvejantes domésticos, pois é o íon hipoclorito (ClO^-) que oxida as substâncias coradas existentes nas manchas, tornando-as compostos incolores.

Por fim, é interessante comparar as reações redox com as reações ácido-base. Estas envolvem a transferência de prótons, e as redox, a transferência de elétrons; logo, elas são semelhantes. No entanto, enquanto as reações ácido-base são fáceis de identificar (visto que envolvem sempre um ácido e uma base), não existe um modo simples de identificar um processo redox. O único caminho seguro é comparar os números de oxidação de todos os elementos nos reagentes e nos produtos. Qualquer mudança no número de oxidação garante que a reação é de natureza redox.

A classificação dos diferentes tipos de reações redox é ilustrada pelo Exemplo 4.6.

Exemplo 4.6

Classifique as seguintes reações redox e indique as alterações nos números de oxidação dos elementos:

- $2\text{N}_2\text{O}(g) \longrightarrow 2\text{N}_2(g) + \text{O}_2(g)$
- $6\text{Li}(s) + \text{N}_2(g) \longrightarrow 2\text{Li}_3\text{N}(s)$
- $\text{Ni}(s) + \text{Pb}(\text{NO}_3)_2(aq) \longrightarrow \text{Pb}(s) + \text{Ni}(\text{NO}_3)_2(aq)$
- $2\text{NO}_2(g) + \text{H}_2\text{O}(l) \longrightarrow \text{HNO}_2(aq) + \text{HNO}_3(aq)$

Estratégia Reveja as definições de reações de combinação, decomposição, deslocamento e desproporcionamento.

- Resolução**
- Este é um caso de uma reação de decomposição porque o reagente é convertido em dois produtos diferentes. O número de oxidação do N varia de +1 para 0, enquanto o do O varia de -2 para 0.
 - Neste caso temos uma reação de combinação (dois reagentes originam um só produto). O número de oxidação do Li varia de 0 para +1 enquanto o do N varia de 0 para -3.
 - Esta é uma reação de deslocamento de metal. O Ni metálico substitui (reduz) o íon Pb^{2+} . O número de oxidação do Ni aumenta de 0 para +2 e o do Pb diminui de +2 para 0.
 - O número de oxidação do N é +4 no NO_2 , +3 no HNO_2 e +5 no HNO_3 . Visto que o número de oxidação do *mesmo* elemento aumenta e diminui, esta é uma reação de desproporcionamento.

Exercício Identifique que tipo de reação redox está descrito a seguir:

- $\text{Fe} + \text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow \text{FeSO}_4 + \text{H}_2$
- $\text{S} + 3\text{F}_2 \longrightarrow \text{SF}_6$
- $2\text{CuCl} \longrightarrow \text{Cu} + \text{CuCl}_2$
- $2\text{Ag} + \text{PtCl}_2 \longrightarrow 2\text{AgCl} + \text{Pt}$

Repare que o número de oxidação do H se mantém inalterado com o valor +1.

Problemas semelhantes: 4.55, 4.56.



Etilômetro

A cada ano nos Estados Unidos, cerca de 25 000 pessoas morrem e 500 000 ficam feridas como resultado de condução sob o efeito de álcool. Apesar de várias organizações terem feito esforços para sensibilizar as pessoas acerca dos perigos de conduzir com excesso de álcool no organismo e de pesadas penas terem sido infligidas aos infratores, ainda há muito a ser feito para eliminar os motoristas embriagados das estradas.

A polícia utiliza frequentemente um aparelho denominado etilômetro para testar os condutores suspeitos de estarem embriagados. A base química deste aparelho é uma reação redox. Uma amostra do ar expirado pelo condutor é introduzida no aparelho, onde é tratada com uma solução ácida de dicromato de potássio. O álcool (etanol) presente no ar expirado é convertido em ácido acético, conforme representado na seguinte equação:

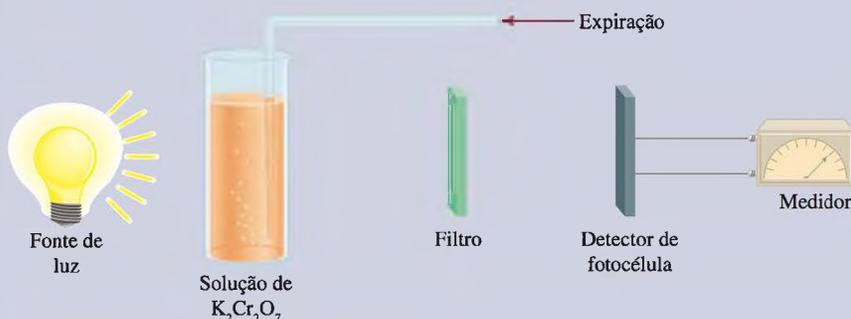
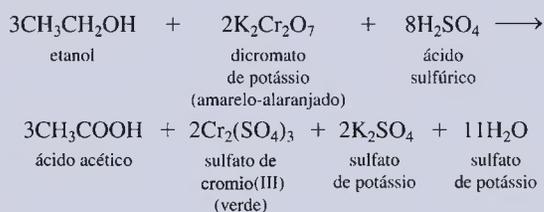


Diagrama esquemático de um etilômetro. O álcool presente no hálito do condutor reage com a solução de dicromato de potássio. A variação na absorção da luz devido à formação de sulfato de crômio(III) é registrada pelo detector e visualizada no medidor, que revela diretamente o conteúdo de álcool no sangue. O filtro seleciona o comprimento de onda da luz adequado à medida a ser realizada.



Um condutor fazendo o teste do bafômetro em um etilômetro portátil.

Nesta reação, o etanol é oxidado a ácido acético, e o crômio(VI), sob a forma de íon dicromato amarelo-alaranjado, é reduzido ao íon crômio(III) de cor verde (ver Figura 4.22). O teor em álcool no sangue do condutor pode ser determinado de imediato medindo o grau desta variação de cor (lido em um medidor calibrado no instrumento). O atual limite legal para o teor de álcool no sangue no Brasil é de 0,05 mg/L de sangue. Qualquer valor acima deste limite é considerado ilegal.

Revisão de conceitos

Qual das seguintes reações de combinação não é uma reação redox?

- (a) $2\text{Mg}(s) + \text{O}_2(g) \longrightarrow 2\text{MgO}(s)$
- (b) $\text{H}_2(g) + \text{F}_2(g) \longrightarrow 2\text{HF}(g)$
- (c) $\text{NH}_3(g) + \text{HCl}(g) \longrightarrow \text{NH}_4\text{Cl}(s)$
- (d) $2\text{Na}(s) + \text{S}(s) \longrightarrow \text{Na}_2\text{S}(s)$

O texto *Química em Ação* descreve como uma reação redox é usada para o controle da quantidade de álcool presente no sangue dos condutores.

4.5 Concentração de soluções

No estudo da estequiometria das soluções, é necessário conhecer com rigor as quantidades de reagentes presentes nas soluções e ainda como controlar essas quantidades na preparação de soluções aquosas.

A **concentração de uma solução** é a quantidade de soluto presente em uma dada quantidade de solvente, ou uma dada quantidade de solução. (Nesta discussão considera-se que o soluto é um líquido ou um sólido e o solvente é um líquido.) A concentração de uma solução pode ser expressa de diferentes modos, como veremos no Capítulo 12. Nesta seção consideraremos apenas uma das unidades de concentração mais comuns em Química, a **molaridade (M)** ou **concentração molar**, definida como o número de mols de soluto em 1 litro (L) de solução. A molaridade é definida pela equação

$$\text{molaridade} = \frac{\text{mols de soluto}}{\text{litros de solução}} \quad (4.1)$$

A Equação (4.1) também pode ser expressa algebricamente:

$$M = \frac{n}{V} \quad (4.2)$$

Não se esqueça de que o volume (V) é o de litros de solução, não de litros de solvente. Além disso, a molaridade de uma solução depende da temperatura.

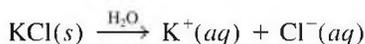
onde n indica o número de mols de soluto, e V , o volume da solução em litros.

Deste modo, uma solução 1,46 molar de glicose ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$), ou seja, 1,46 M $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$, contém 1,46 mol de soluto ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$) em 1 L de solução. Certamente nem sempre trabalhamos com volumes de solução de 1 L. Assim, uma solução de 500 mL contendo 0,730 mol de $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ também tem uma concentração de 1,46 M :

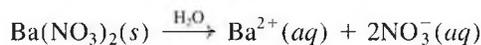
$$\text{molaridade} = \frac{0,730 \text{ mol } \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6}{500 \text{ mL sol}} \times \frac{1000 \text{ mL sol}}{1 \text{ L sol}} = 1,46 \text{ M } \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$$

Note que a concentração, tal como a densidade, é uma propriedade intensiva, de modo que o seu valor não depende da quantidade de solução.

É importante ter em mente que a molaridade se refere apenas à quantidade de soluto originalmente dissolvida em água, não tendo em conta quaisquer processos subsequentes, como a dissociação de um sal ou a ionização de um ácido. Considere o que acontece quando uma amostra de cloreto de potássio (KCl) é dissolvida em uma quantidade de água suficiente para obter uma solução de 1 M :



Como o KCl é um eletrólito forte, ocorre uma dissociação completa em solução. Assim, uma solução 1 M de KCl contém 1 mol de íons K^+ e 1 mol de íons Cl^- , não havendo unidades de KCl. As concentrações dos íons podem ser expressas como $[\text{K}^+] = 1 \text{ M}$ e $[\text{Cl}^-] = 1 \text{ M}$, onde os colchetes [] indicam que a concentração vem expressa em molaridade. Da mesma forma, em uma solução de 1 M de nitrato de bário $[\text{Ba}(\text{NO}_3)_2]$

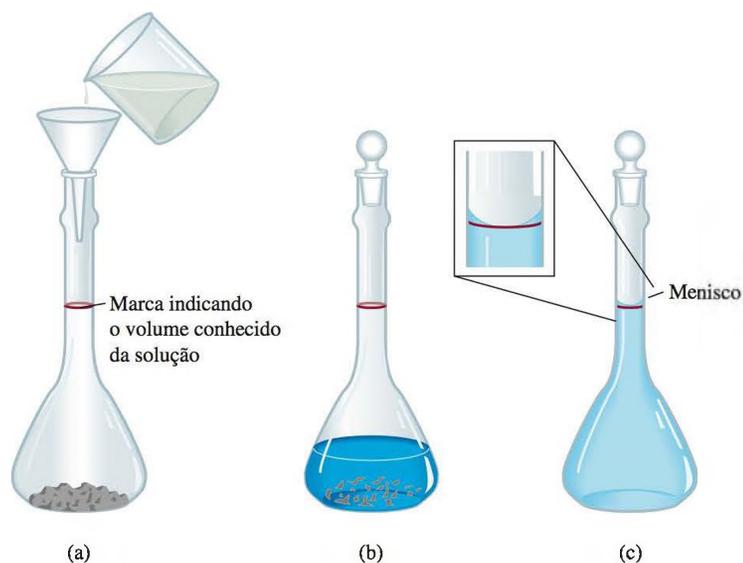


temos $[\text{Ba}^{2+}] = 1 \text{ M}$ e $[\text{NO}_3^-] = 2 \text{ M}$ não existindo unidades $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$.

O procedimento para preparar uma solução de molaridade conhecida é o seguinte. Um composto (o soluto) é, em primeiro lugar, pesado com rigor e transferido para um balão volumétrico com o auxílio de um funil (Figura 4.18).

 **Animação**
Preparação de uma solução

Figura 4.18 Preparação de uma solução de molaridade conhecida. (a) Uma quantidade conhecida de soluto sólido é transferida para um balão volumétrico; em seguida é adicionada água por um funil, (b) o sólido é lentamente dissolvido por uma agitação suave do balão, (c) depois de o sólido ter sido completamente dissolvido, adiciona-se mais água até o nível da solução atingir a marca do balão. Conhecendo o volume da solução e a quantidade de soluto dissolvida, podemos calcular a molaridade da solução preparada.



Uma solução de $K_2Cr_2O_7$.

Em seguida, adiciona-se água ao balão, que é agitado cuidadosamente para dissolver o sólido. Depois de *todo* o sólido estar dissolvido, adiciona-se com muito cuidado mais água até o nível da solução atingir exatamente a marca do balão. Sabendo o volume da solução no balão e a quantidade de composto (o número de mols) dissolvido, calculamos a molaridade utilizando a Equação (4.1). Note que este procedimento não implica o conhecimento da quantidade de água adicionada, desde que o volume final da solução seja conhecido.

O Exemplo 4.7 e o 4.8 ilustram a aplicação das Equações (4.1) e (4.2).

Exemplo 4.7

Quantos gramas de dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$) são necessários para preparar 250 mL de uma solução cuja concentração é 2,16 M?

Estratégia Quantos mols de $K_2Cr_2O_7$ há em 1 L (ou 1000 mL) de uma solução de 2,16 M de $K_2Cr_2O_7$? E em uma solução de 250 mL? Como converter mols em gramas?

Resolução O primeiro passo consiste em determinar o número de mols de $K_2Cr_2O_7$ em 250 mL ou 0,250 L de uma solução de 2,16 M. Rearranjando a Equação (4.1) obtemos

$$\text{mols de soluto} = \text{molaridade} \times \text{L sol}$$

Assim,

$$\begin{aligned} \text{mols de } K_2Cr_2O_7 &= \frac{2,16 \text{ mol } K_2Cr_2O_7}{1 \text{ L sol}} \times 0,250 \text{ L sol} \\ &= 0,540 \text{ mol } K_2Cr_2O_7 \end{aligned}$$

A massa molar do $K_2Cr_2O_7$ é 294,2 g; escrevemos então

$$\begin{aligned} \text{gramas de } K_2Cr_2O_7 \text{ necessários} &= 0,540 \text{ mol } K_2Cr_2O_7 \times \frac{294,2 \text{ g } K_2Cr_2O_7}{1 \text{ mol } K_2Cr_2O_7} \\ &= 159 \text{ g } K_2Cr_2O_7 \end{aligned}$$

Verificação Fazendo uma estimativa grosseira, a massa seria dada por [molaridade (mol/L) × volume (L) × massa molar (g/mol)] ou [2 mol/L × 0,25 L × 300 g/mol] = 150 g. Assim, a resposta obtida é razoável.

Exercício Qual é a molaridade de uma solução de etanol (C₂H₅OH) que contém 1,77 g de etanol em 85,0 mL de solução?

Problemas semelhantes: 4.65, 4.68.

Exemplo 4.8

Em um trabalho de bioquímica, um químico precisa adicionar 3,81 g de glicose a uma mistura reacional. Calcule o volume em mililitros da solução 2,53 M de glicose que deve ser utilizada.

Estratégia Precisamos determinar primeiro o número de mols contidos em 3,81 g de glicose e depois usar a Equação (4.2) para calcular o volume.

Solução Sabendo a massa molar da glicose, escrevemos

$$3,81 \text{ g C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \times \frac{1 \text{ mol C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6}{180,2 \text{ g C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6} = 2,114 \times 10^{-2} \text{ mol C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$$

A seguir calculamos o volume da solução que contém $2,114 \times 10^{-2}$ mol do soluto. Rearranjando a Equação (4.2), temos

$$\begin{aligned} V &= \frac{n}{M} \\ &= \frac{2,114 \times 10^{-2} \text{ mol C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6}{2,53 \text{ mol C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6/\text{L sol}} \times \frac{1000 \text{ mL sol}}{1 \text{ L sol}} \\ &= 8,36 \text{ mL sol} \end{aligned}$$

Verificação Um litro da solução contém 2,53 mol de C₆H₁₂O₆. Portanto, o número de mols em 8,36 mL ou $8,36 \times 10^{-3}$ L é ($2,53 \text{ mol} \times 8,36 \times 10^{-3}$) ou $2,12 \times 10^{-2}$ mol. A pequena diferença é devida a métodos diferentes de arredondamento.

Exercício Que volume (em mililitros) de uma solução 0,315 M de NaOH contém 6,22 g de NaOH?

Observe que adicionamos um dígito ao número de algarismos significativos para o passo intermediário.

Problema semelhante: 4.67.

Diluição de soluções

As soluções concentradas são normalmente armazenadas em local apropriado e usadas no laboratório quando necessário. Frequentemente, estas soluções “armazenadas” são diluídas antes de trabalharmos com elas. A **diluição** é um processo de preparação de soluções menos concentradas a partir de outras mais concentradas.

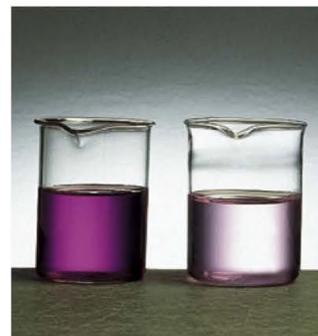
Suponha que queiramos preparar 1 L de uma solução de 0,400 M de KMnO₄ a partir de uma solução de 1,00 M de KMnO₄. Para tal, necessitamos de 0,400 mol de KMnO₄. Como há 1,00 mol de KMnO₄ em 1 L de uma solução de 1,00 M de KMnO₄, existe 0,400 mol de KMnO₄ em 0,400 L da mesma solução:

$$\frac{1,00 \text{ mol}}{1 \text{ L sol}} = \frac{0,400 \text{ mol}}{0,400 \text{ L sol}}$$

Assim, precisamos retirar 400 mL da solução de 1,00 M de KMnO₄ e diluir até 1000 mL adicionando água (em um balão volumétrico de 1 L). Este método nos dá 1 L da solução pretendida de 0,400 M de KMnO₄.

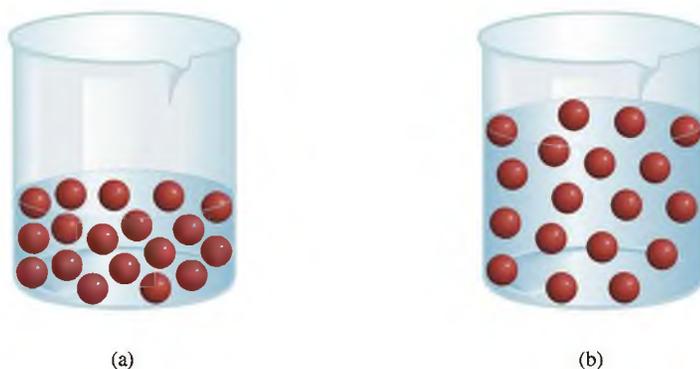
Ao realizar um processo de diluição, é útil relembrar que, ao adicionar mais solvente a uma determinada quantidade da solução já preparada, se modi-

 **Animação**
Preparação de uma solução por diluição



Dois soluções de KMnO₄ com concentrações diferentes.

Figura 4.19 A diluição de uma solução mais concentrada (a) para uma menos concentrada (b) não muda o número total de partículas de soluto (18).



fica (diminui) a concentração da solução sem variar o número de mols de soluto presentes na solução (Figura 4.19). Em outras palavras,

mols de soluto antes da diluição = mols de soluto depois da diluição

Como a molaridade é definida como mols de soluto por litro de solução, vemos que o número de mols de soluto é dado por [ver Equação (4.2)]

$$\underbrace{\frac{\text{mols de soluto}}{\text{litros de solução}}}_{M} \times \underbrace{\text{volume de solução (em litros)}}_V = \underbrace{\text{mols de soluto}}_n$$

ou

$$MV = n$$

Como todo o soluto provém da solução original, concluímos que

$$\underbrace{M_i V_i}_{\substack{\text{mols de soluto} \\ \text{antes da diluição}}} = \underbrace{M_f V_f}_{\substack{\text{mols de soluto} \\ \text{após a diluição}}} \quad (4.3)$$

onde M_i e M_f são as concentrações inicial e final da solução em molaridade e V_i e V_f são os volumes inicial e final da solução, respectivamente. Claro que as unidades de V_i e V_f têm de ser iguais (mL ou L) para que o cálculo esteja correto. Para verificar a razoabilidade dos resultados, temos que ter sempre $M_i > M_f$ e $V_f > V_i$.

Aplicamos a Equação (4.3) no Exemplo 4.9.

Exemplo 4.9

Descreva como preparar $5,00 \times 10^2$ mL de uma solução $1,75 M$ de H_2SO_4 , a partir de uma solução estoque de $8,61 M$ de H_2SO_4 .

Estratégia Uma vez que a concentração da solução final é menor que a da solução original, trata-se de um processo de diluição. Lembre-se de que, em uma diluição, a concentração da solução diminui, mas o número de mols do soluto não varia.

Resolução Preparamos os cálculos apresentando os dados:

$$\begin{array}{ll} M_i = 8,61 M & M_f = 1,75 M \\ V_i = ? & V_f = 5,00 \times 10^2 \text{ mL} \end{array}$$

Substituindo na Equação (4.3)

$$\begin{aligned}(8,61 M)(V_i) &= (1,75 M)(5,00 \times 10^2 \text{ mL}) \\ V_i &= \frac{(1,75 M)(5,00 \times 10^2 \text{ mL})}{8,61 M} \\ &= 102 \text{ mL}\end{aligned}$$

Temos então que diluir 102 mL da solução 8,61 M de H₂SO₄ em água suficiente para originar um volume final de 5,00 × 10² mL em um balão volumétrico de 500 mL para obter a concentração desejada.

Verificação Como o volume inicial é menor do que o volume final, a resposta é razoável.

Exercício Como preparar 2,00 × 10² mL de uma solução 0,866 M de NaOH, a partir de uma solução estoque 5,07 M?

Problemas semelhantes: 4.75, 4.76.

Revisão de conceitos

Qual é a concentração final de uma solução 0,6 M NaCl se o seu volume for duplicado e o número de mols do soluto triplicar?

Agora que discutimos a concentração e a diluição das soluções, podemos começar a examinar os aspectos quantitativos de reações em solução aquosa, ou seja, a *estequiometria das soluções*. As Seções 4.6–4.8 focam dois modos de estudar a estequiometria das soluções: análise gravimétrica e titulações. Estas técnicas são ferramentas importantes na análise quantitativa, que consiste na *determinação da quantidade ou concentração de uma substância em uma amostra*.

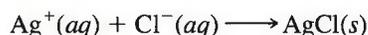
4.6 Análise gravimétrica

A *análise gravimétrica* é um *procedimento experimental que envolve a medida da massa*. Um dos tipos de experiências de análise gravimétrica envolve a formação, o isolamento e a determinação da massa de um precipitado. Este procedimento é geralmente utilizado em compostos iônicos. Uma amostra de uma substância cuja composição se desconhece é dissolvida em água reagindo com outra substância formando um precipitado. O precipitado é filtrado, seco e pesado. Conhecendo a massa e a fórmula química do precipitado formado, podemos determinar a massa de um determinado componente químico (isto é, do ânion ou do cátion) da amostra original. A partir da massa do componente e da massa da amostra original, conseguimos determinar a composição percentual em massa do componente no composto original.

Uma reação normalmente estudada em análise gravimétrica, pois os reagentes podem ser obtidos no estado puro, é



A equação iônica simplificada é



O precipitado é cloreto de prata (ver Tabela 4.2). Como exemplo, suponha que queiramos determinar de forma *experimental* a porcentagem em massa de Cl em NaCl. Primeiro, pesariamos com acurácia uma amostra de NaCl e a dissol-

Este procedimento permite determinar o grau de pureza da amostra de NaCl.

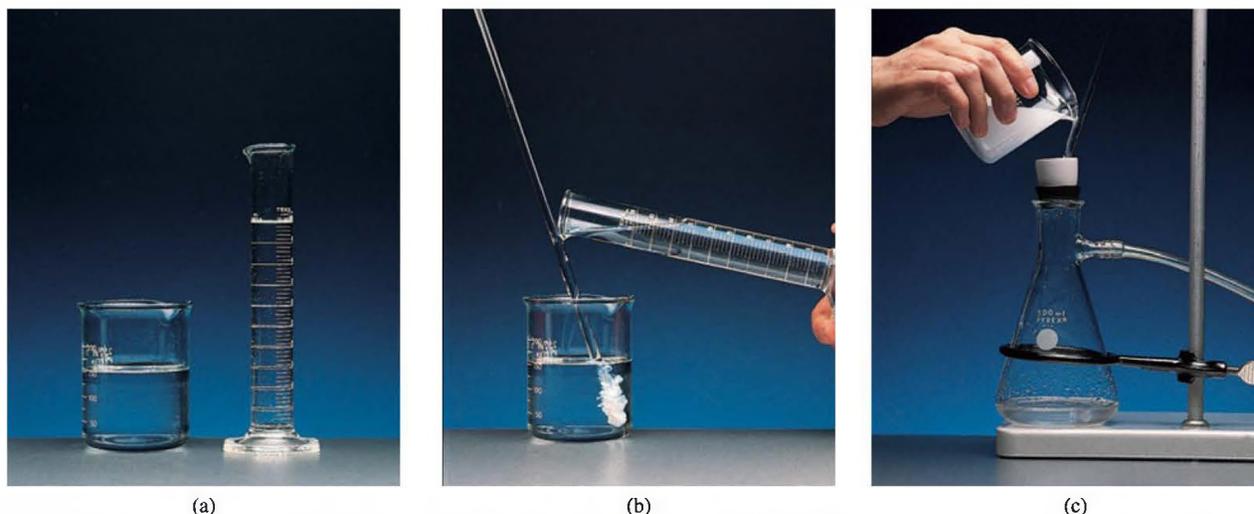


Figura 4.20 Principais etapas de uma análise gravimétrica. (a) Uma solução contendo uma quantidade conhecida de NaCl num béquer. (b) A precipitação de AgCl por adição de solução de AgNO₃ com uma proveta. Nesta reação, o AgNO₃ é o reagente em excesso e o NaCl o reagente limitante. (c) A solução contendo o precipitado de AgCl é filtrada com um cadinho de placa sintetizada previamente pesado, que permite a passagem do líquido (mas não do precipitado). O cadinho com o sólido é então removido da montagem, seco numa estufa e pesado novamente. A diferença entre esta massa e a do cadinho vazio é a massa de precipitado de AgCl.

veríamos em água. Em seguida, adicionaríamos uma quantidade suficiente de solução de AgNO₃ à solução de NaCl para causar a precipitação de todos os íons Cl⁻ na solução sob a forma de AgCl. Neste procedimento, o NaCl é o reagente limitante, e o AgNO₃, o reagente em excesso. Finalmente, o precipitado de AgCl é separado da solução por filtração e é em seguida seco e pesado. A partir da massa de AgCl podemos calcular a massa de Cl utilizando a porcentagem em massa de Cl em AgCl. Como esta mesma quantidade de Cl estava presente na amostra original de NaCl, conseguimos calcular a porcentagem em massa de Cl em NaCl. A Figura 4.20 apresenta os passos básicos desta experiência.

A análise gravimétrica é uma técnica altamente rigorosa, visto que a massa das amostras pode ser medida com acurácia. Contudo, este método apenas poderá ser aplicado a reações completas ou que tenham um rendimento próximo dos 100%. Assim, se o AgCl fosse ligeiramente solúvel e não insolúvel, não seria possível retirar da solução de NaCl os íons Cl⁻, e os cálculos subsequentes estariam errados.

O Exemplo 4.10 apresenta os cálculos envolvidos nos ensaios gravimétricos.

Exemplo 4.10

Uma amostra de 0,5662 g de um composto iônico contendo íons cloreto e um metal desconhecido é dissolvida em água e tratada com excesso de AgNO₃. Se a massa do precipitado de AgCl formado for de 1,0882 g, qual é a porcentagem em massa de Cl no composto original?

Estratégia Devemos calcular a porcentagem em massa de Cl em uma amostra desconhecida, que é dada por

$$\%Cl = \frac{\text{massa de Cl}}{0,5662 \text{ g amostra}} \times 100\%$$

A única fonte de íons Cl⁻ é o composto original. Estes íons cloreto farão parte do precipitado de AgCl. É possível calcular a massa dos íons Cl⁻ conhecendo a porcentagem em massa de Cl no AgCl?

Resolução As massas molares do Cl e do AgNO_3 são 35,45 g e 143,4 g, respectivamente. Portanto, a porcentagem em massa do Cl no AgCl é dada por

$$\begin{aligned}\% \text{Cl} &= \frac{35,45 \text{ g Cl}}{143,4 \text{ g AgCl}} \times 100\% \\ &= 24,72\%\end{aligned}$$

Em seguida, vamos determinar a massa de Cl em 1,0882 g de AgCl. Para isso, vamos representar 24,72 % por 0,2472 e escrever

$$\begin{aligned}\text{massa de Cl} &= 0,2472 \times 1,0882 \text{ g} \\ &= 0,2690 \text{ g}\end{aligned}$$

Visto que o composto original contém a mesma quantidade de íons Cl^- , a porcentagem em massa de Cl no composto é

$$\begin{aligned}\% \text{Cl} &= \frac{0,2690 \text{ g}}{0,5662 \text{ g}} \times 100\% \\ &= 47,51\%\end{aligned}$$

Verificação AgCl tem cerca de 25% de cloreto em massa, então, aproximadamente 1 g de precipitado de AgCl que se formou corresponde a cerca de 0,25 g de cloreto, que é um pouco menos do que metade da massa da amostra original. Logo, a porcentagem calculada de cloreto de 47,51 é razoável.

Exercício Uma amostra de 0,3220 g de um composto iônico contendo íons brometo (Br^-) é dissolvida em água e tratada com excesso de AgNO_3 . Se a massa do precipitado de AgBr formado for de 0,6964 g, qual é a porcentagem de massa de Br no composto original?

Problema semelhante: 4.82.

Note que a análise gravimétrica não estabelece a identidade completa do componente desconhecido. Assim, no Exemplo 4.10 não podemos saber de que cátion se trata. No entanto, o conhecimento da porcentagem em massa de Cl ajuda-nos a restringir as possibilidades. Como não há dois compostos contendo o mesmo ânion (ou cátion) que tenham a mesma composição percentual em massa, a comparação da porcentagem em massa, obtida por análise gravimétrica com a calculada para uma série de compostos conhecidos, revela a identidade do componente desconhecido.

Revisão de conceitos

Calcule a massa de AgBr formada se uma solução contendo 6,00 g de KBr for tratada com um excesso de AgNO_3 .

4.7 Titulações ácido-base

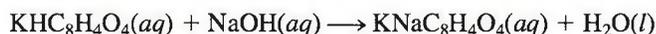
Estudos quantitativos de reações de neutralização ácido-base são geralmente feitos usando uma técnica conhecida como titulação. Na **titulação**, uma *solução de concentração conhecida com acurácia*, denominada solução padrão, é adicionada gradualmente a outra solução de concentração desconhecida, até que a reação química entre as duas soluções esteja completa. Se conhecermos os volumes da solução padrão e da solução desconhecida usados na titulação, junto com a concentração da solução padrão, conseguimos calcular a concentração da solução desconhecida.



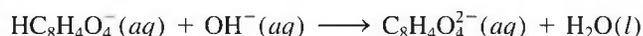
Hidrogenoftalato de potássio (KHP).

KHP é um ácido fraco.

O hidróxido de sódio é uma das bases mais utilizadas em laboratório. No entanto, é difícil obter hidróxido de sódio sólido em uma forma pura devido à sua tendência de absorver umidade do ar e, quando em solução, de reagir facilmente com o dióxido de carbono. Por estas razões, a solução de hidróxido de sódio deverá ser *padronizada* antes de ser utilizada em trabalhos analíticos acurados. Podemos padronizar a solução de hidróxido de sódio por titulação com uma solução de um ácido de concentração conhecida com acurácia. O ácido normalmente escolhido para esta tarefa é um ácido monoprótico com nome de hidrogenoftalato de potássio (KHP), cuja fórmula molecular é $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ (massa molar = 204,2 g). O KHP é um sólido branco, solúvel, comercializado em uma forma altamente pura. A reação entre o KHP e o hidróxido de sódio é



e a equação iônica líquida é



O procedimento para a titulação é apresentado na Figura 4.21. Primeiro uma quantidade conhecida de KHP é transferida para um erlenmeyer e é adicionada uma dada quantidade de água destilada para completar o volume de solução pretendida. Em seguida, uma solução de NaOH contida em uma bureta é cuidadosamente adicionada à solução de KHP até que se atinja o **ponto de equivalência**, ou seja, o ponto no qual o ácido reagiu completamente com a base, *neutralizando-a*. O ponto de equivalência é normalmente detectado por uma variação brusca de cor de um indicador que foi inicialmente adicionado à solução ácida. Em titulações ácido-base, os **indicadores** são *substâncias que apresentam cores bem distintas em meio ácido e básico*. Um dos indicadores mais usados é a fenolftaleína, que é incolor em soluções ácidas e neutras e carmim em soluções básicas. No ponto de equivalência, todo o KHP presente foi neutralizado pelo NaOH adicionado e a solução ainda é incolor. No entanto, se adicionarmos mais uma gota de solução de NaOH da bureta, a solução se tornará imediatamente carmim, visto que a solução agora está básica. O Exemplo 4.11 apresenta esta titulação.

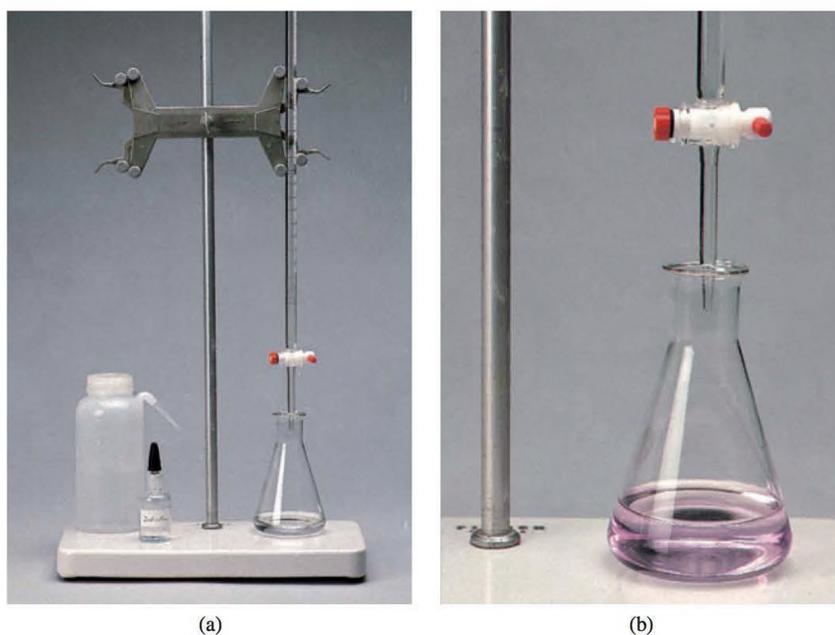


Figura 4.21 (a) Aparato para uma titulação ácido-base. Uma solução de NaOH é adicionada de uma bureta para uma solução de KHP contida em um erlenmeyer. (b) Quando é atingido o ponto de equivalência, observa-se o aparecimento de uma cor carmim na solução. Nesta figura, a cor foi intensificada para melhor visualização.

Exemplo 4.11

Em uma titulação, um aluno verifica que são necessários 23,48 mL de uma solução de NaOH para neutralizar 0,5468 g de KHP. Qual é a concentração (em molaridade) da solução de NaOH?

Estratégia Pretendemos determinar a molaridade da solução de NaOH. Qual é a definição de molaridade?

$$\text{molaridade do NaOH} = \frac{\text{mol NaOH}}{\text{L sol}}$$

↑ queremos calcular
 ↑ dado
 ↑ necessário determinar

O volume da solução de NaOH é dado no enunciado do problema. Portanto, precisamos conhecer o número de mols de NaOH para determinar a molaridade. Pela equação balanceada da reação entre o KHP e o NaOH apresentada anteriormente, vemos que 1 mol de KHP neutraliza 1 mol de NaOH. Quantos mols de KHP há em 0,5468 g de KHP?

Resolução Calculamos em primeiro lugar o número de mols de KHP consumidos na titulação:

$$\begin{aligned} \text{mols de KHP} &= 0,5468 \text{ g-KHP} \times \frac{1 \text{ mol KHP}}{204,2 \text{ g-KHP}} \\ &= 2,678 \times 10^{-3} \text{ mol KHP} \end{aligned}$$

Visto que 1 mol KHP \cong 1 mol de NaOH, tem de haver $2,678 \times 10^{-3}$ mols de NaOH em 23,48 mL de solução de NaOH. Finalmente, calculamos o número de mols de NaOH em 1 L de solução, ou seja, a molaridade, do seguinte modo:

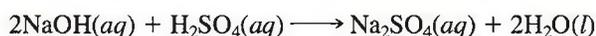
$$\begin{aligned} \text{molaridade da solução NaOH} &= \frac{2,678 \times 10^{-3} \text{ mol NaOH}}{23,48 \text{ mL sol}} \times \frac{1000 \text{ mL sol}}{1 \text{ L sol}} \\ &= 0,1141 \text{ mol NaOH/1 L sol} = 0,1141 \text{ M} \end{aligned}$$

Exercício Quantos gramas de KHP são necessários para neutralizar 18,64 mL de uma solução 0,1004 M de NaOH?

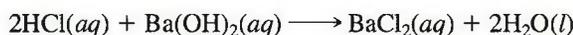
Lembre-se de que o KHP é $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$.

Problemas semelhantes: 4.89, 4.90.

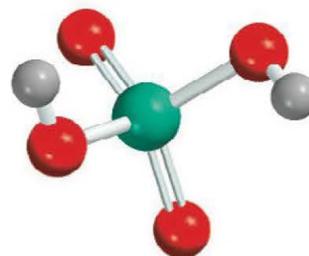
A reação de neutralização entre o NaOH e o KHP é um dos tipos mais simples de neutralização ácido-base conhecidos. Suponha agora que, em vez de KHP, queremos utilizar na titulação um ácido diprótico, por exemplo, o H_2SO_4 . A reação é representada por



Visto que 2 mols de NaOH \cong 1 mol de H_2SO_4 , necessitamos do dobro da quantidade de NaOH para reagir completamente com uma solução de H_2SO_4 , cuja concentração molar e volume sejam *iguais* aos de um ácido monoprótico como o HCl. Por outro lado, necessitamos do dobro da quantidade de HCl para neutralizar uma solução de $\text{Ba}(\text{OH})_2$ com concentração e volume iguais aos de uma solução de NaOH, visto que 1 mol de $\text{Ba}(\text{OH})_2$ produz 2 mols de íons OH^- :



Em cálculos envolvendo titulações ácido-base, independentemente do ácido ou base envolvidos na reação, lembre-se de que o número total de mols de íons H^+ que reagiu no ponto de equivalência tem de ser igual ao número de mols de íons OH^- que também reagiu.



H_2SO_4 tem dois prótons ionizáveis.

O Exemplo 4.12 ilustra a titulação de uma solução de NaOH com um ácido diprótico.

Exemplo 4.12

Quantos mililitros (mL) de uma solução 0,610 M de NaOH são necessários para neutralizar 20,0 mL de uma solução 0,245 M de H_2SO_4 ?

Estratégia Queremos calcular o volume de solução de NaOH. Pela definição de molaridade [ver Equação (4.1)], escrevemos

$$\text{L de solução} = \frac{\text{mol NaOH}}{\text{molaridade}}$$

↑ necessário determinar
↑ dado
↑ queremos calcular

Pela observação da reação de neutralização referida anteriormente, vemos que 1 mol de H_2SO_4 neutraliza 2 mols de NaOH. Quantos mols de H_2SO_4 há em 20,0 mL de uma solução 0,245 M de H_2SO_4 ? Quantos mols de NaOH serão neutralizados por esta quantidade de H_2SO_4 ?

Resolução Primeiro calculamos o número de mols de H_2SO_4 em 20,0 mL de solução:

$$\begin{aligned} \text{mols de } \text{H}_2\text{SO}_4 &= \frac{0,245 \text{ mol } \text{H}_2\text{SO}_4}{1000 \text{ mL sol}} \times 20,0 \text{ mL sol} \\ &= 4,90 \times 10^{-3} \text{ mol } \text{H}_2\text{SO}_4 \end{aligned}$$

Pela estequiometria vemos que 1 mol de $\text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons 2$ mols NaOH. Portanto, o número de mols de NaOH que reagiu é $2 \times 4,90 \times 10^{-3}$ mol, ou seja, $9,80 \times 10^{-3}$ mol. A partir da definição de molaridade [ver Equação (4.1)], temos

$$\text{litros de solução} = \frac{\text{mols de soluto}}{\text{molaridade}}$$

ou

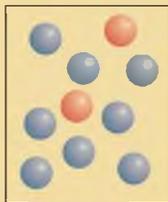
$$\begin{aligned} \text{volume de NaOH} &= \frac{9,80 \times 10^{-3} \text{ mol NaOH}}{0,610 \text{ mol/L sol}} \\ &= 0,0161 \text{ L ou } 16,1 \text{ mL} \end{aligned}$$

Problemas semelhantes: 4.91(b), (c).

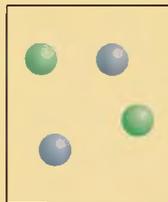
Exercício Quantos mililitros de uma solução 1,28 M de H_2SO_4 são necessários para neutralizar 60,2 mL de uma solução 0,427 M de KOH?

Revisão de conceitos

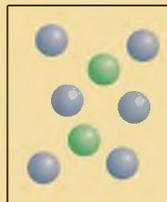
Inicialmente, foi misturada uma solução de NaOH com uma solução ácida mostrada em (a). Qual dos diagramas (b) a (d) corresponde a um dos seguintes ácidos: HCl, H_2SO_4 , H_3PO_4 ? Códigos de cor: Esferas azuis (íons OH^-); esferas vermelhas (moléculas de ácido); esferas verdes (ânions dos ácidos). Suponha que todas as reações de neutralização ácido-base se completam.



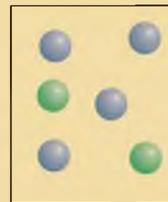
(a)



(b)



(c)



(d)



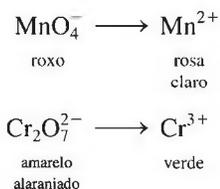
Figura 4.22 Da esquerda para a direita: soluções contendo os íons MnO_4^- , Mn^{2+} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ e Cr^{3+} .

4.8 Titulações redox

Como referido anteriormente, as reações redox envolvem a transferência de elétrons e as reações ácido-base envolvem a transferência de prótons. Assim como um ácido pode ser titulado com uma base, um agente oxidante também pode ser titulado por um agente redutor usando um procedimento semelhante. Podemos, por exemplo, adicionar cuidadosamente uma solução contendo um agente oxidante a uma solução contendo um agente redutor. O *ponto de equivalência* é alcançado quando o agente redutor for completamente oxidado pelo agente oxidante.

Como nas titulações ácido-base, as titulações redox requerem normalmente um indicador que deverá mudar claramente de cor. Na presença de uma grande quantidade de agente redutor, a cor do indicador será a característica da sua forma reduzida. O indicador assume a cor da sua forma oxidada quando se encontra em um meio oxidante. Perto do ponto de equivalência vai ocorrer uma variação brusca na cor do indicador quando este muda de uma forma para outra, de modo que o ponto de equivalência pode ser facilmente detectado.

Dois agentes oxidantes comuns são o permanganato de potássio (KMnO_4) e o dicromato de potássio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$). Como se pode observar na Figura 4.22, as cores dos ânions dicromato e permanganato são muito diferentes das das espécies reduzidas:



Assim, estes agentes oxidantes podem ser eles próprios usados como indicadores *internos* em titulações redox, visto que têm cores muito distintas nas formas oxidadas e reduzidas.

As titulações redox envolvem o mesmo tipo de cálculos (baseados no método do mol) das neutralizações ácido-base. A diferença está nas equações e na estequiometria, que tendem a ser mais complexas para as reações redox. O exemplo seguinte apresenta uma titulação redox.

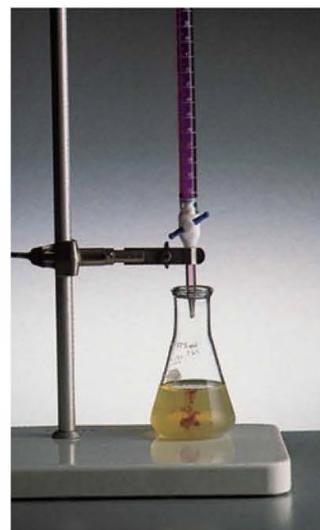
Exemplo 4.13

Um volume de 16,42 mL de uma solução 0,1327 M de KMnO_4 é necessário para oxidar 25,0 mL de uma solução de FeSO_4 em meio ácido. Qual é a concentração em molaridade da solução de FeSO_4 ? A equação iônica simplificada é:



(Continua)

Os indicadores redox não são tão comuns como os indicadores ácido-base.



Adição de uma solução de KMnO_4 de uma bureta a uma solução de FeSO_4 .

O volume da solução de FeSO_4 é dado no enunciado do problema. Logo, necessitamos saber o número de mols de FeSO_4 para calcular o valor da molaridade. A partir da equação iônica simplificada, qual é a estequiometria entre Fe^{2+} e MnO_4^- ? Quantos mols de KMnO_4 há em 16,42 mL da solução 0,1327 M de KMnO_4 ?

Resolução O número de mols de KMnO_4 em 16,42 mL da solução é dado por

$$\begin{aligned} \text{mols de } \text{KMnO}_4 &= \frac{0,1327 \text{ mol } \text{KMnO}_4}{1000 \text{ mL sol}^{-1}} \times 16,42 \text{ mL} \\ &= 2,179 \times 10^{-3} \text{ mol } \text{KMnO}_4 \end{aligned}$$

A partir da equação iônica simplificada sabemos que 5 mols $\text{Fe}^{2+} \rightleftharpoons 1 \text{ mol } \text{MnO}_4^-$. Portanto, o número de mols de FeSO_4 oxidado é

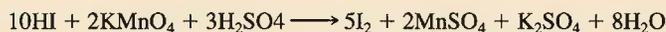
$$\begin{aligned} \text{mols de } \text{FeSO}_4 &= 2,179 \times 10^{-3} \text{ mol } \text{KMnO}_4 \times \frac{5 \text{ mol } \text{FeSO}_4}{1 \text{ mol } \text{KMnO}_4} \\ &= 1,090 \times 10^{-2} \text{ mol } \text{FeSO}_4 \end{aligned}$$

A concentração da solução de FeSO_4 em mols de FeSO_4 por litro de solução é

$$\begin{aligned} \text{molaridade de } \text{FeSO}_4 &= \frac{\text{mol } \text{FeSO}_4}{\text{L sol}} \\ &= \frac{1,090 \times 10^{-2} \text{ mol } \text{FeSO}_4}{25,00 \text{ mL sol}} \times \frac{1000 \text{ mL sol}}{1 \text{ L sol}} \\ &= 0,4360 \text{ M} \end{aligned}$$

Problemas semelhantes: 4.95, 4.96.

Exercício Quantos mililitros de uma solução 0,206 M de HI são necessários para reduzir 22,5 mL de uma solução 0,374 M de KMnO_4 de acordo com a seguinte equação:



O texto *Química em Ação* na página 156 descreve um processo industrial que envolve as reações estudadas neste capítulo.

Equações-chave

$$\text{molaridade} = \frac{\text{mols de soluto}}{\text{litros de solução}} \quad (4.1)$$

Cálculo da molaridade

$$M = \frac{n}{V} \quad (4.2)$$

Cálculo da molaridade

$$M_i V_i = M_f V_f \quad (4.3)$$

Diluição de soluções

Resumo de fatos e conceitos

1. As soluções aquosas são condutoras de eletricidade se os solutos forem eletrólitos. Se os solutos forem não eletrólitos, as soluções não conduzem eletricidade.
2. As três principais categorias de reações químicas que ocorrem em solução aquosa são as reações de precipitação, reações ácido-base e reações de oxidação-redução.
3. A partir das regras de solubilidade de compostos iônicos, é possível prever se em uma reação se formará um precipitado.
4. Os ácidos de Arrhenius ionizam-se em água para dar íons H^+ , e as bases ionizam-se em água para dar íons OH^- . Os ácidos de Brønsted doam prótons e as bases de Brønsted aceitam prótons.

- A reação de um ácido com uma base é denominada neutralização.
- Nas reações redox, a oxidação e a redução ocorrem sempre simultaneamente. A oxidação caracteriza-se por uma perda de elétrons, e a redução, por um ganho de elétrons.
- Os números de oxidação ajudam a acompanhar a distribuição das cargas e são atribuídos a todos os átomos em um composto ou íon de acordo com um conjunto específico de regras. A oxidação é definida como um aumento do número de oxidação; a redução é definida como uma diminuição do número de oxidação.
- Muitas reações redox podem ser classificadas como reações de combinação, de decomposição, de combustão, de deslocamento ou de desproporcionamento.
- A concentração de uma solução é a quantidade de soluto presente em uma determinada quantidade de solução. A molaridade exprime a concentração como o número de mols de soluto em 1 L de solução.
- Ao adicionar um solvente a uma solução, processo conhecido por diluição, diminui-se a concentração (molaridade) da solução sem variar o número de mols de soluto presente na solução.
- A análise gravimétrica é uma técnica que permite determinar a identidade de um composto e/ou a concentração de uma solução por medição de massa. Experimentos gravimétricos envolvem frequentemente reações de precipitação.
- Nas titulações ácido-base, uma solução de concentração conhecida (por exemplo, uma base) é adicionada gradualmente a uma solução de concentração desconhecida (por exemplo, um ácido) com o objetivo de determinar a concentração desconhecida. O ponto no qual a reação de titulação estiver completa, quando há alteração na cor do indicador, é denominado ponto de equivalência.
- As titulações redox são idênticas às titulações ácido-base. O ponto no qual a reação de oxidação-redução está completa designa-se por ponto de equivalência.

Palavras-chave

Ácido de Brønsted, p. 127	Equação iônica simplificada, p. 124	Reação de combinação, p. 137	Reação de precipitação, p. 121
Ácido diprótico, p. 128	Equação iônica, p. 124	Reação de decomposição, p. 139	Reação de redução, p. 133
Ácido monoprótico, p. 128	Equação molecular, p. 123	Reação de deslocamento, p. 139	Reação redox, p. 132
Ácido triprótico, p. 128	Estado de oxidação, p. 135	Reação de desproporcionamento, p. 142	Reação reversível, p. 121
Agente oxidante, p. 134	Hidratação, p. 120	Reação de neutralização, p. 130	Sal, p. 130
Agente redutor, p. 134	Indicador, p. 152	Reação de oxidação-redução, p. 132	Semirreação, p. 133
Análise gravimétrica, p. 149	Íon espectador, p. 124	Reação de oxidação, p. 133	Série de atividades, p. 140
Análise quantitativa, p. 149	Íon hidrônio, p. 128		Solubilidade, p. 122
Base de Brønsted, p. 127	Molaridade (M), p. 145		Solução aquosa, p. 119
Concentração de uma solução, p. 145	Não eletrólito, p. 119		Solução padrão, p. 151
Concentração molar, p. 145	Número de oxidação, p. 135		Soluto, p. 119
Diluição, p. 147	Ponto de equivalência, p. 152		Titulação, p. 151
Eletrólito, p. 119	Precipitado, p. 121		

Questões e problemas

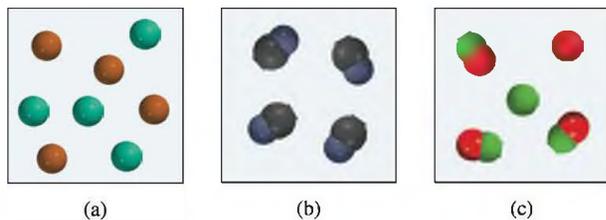
Propriedades de soluções aquosas

Questões de Revisão

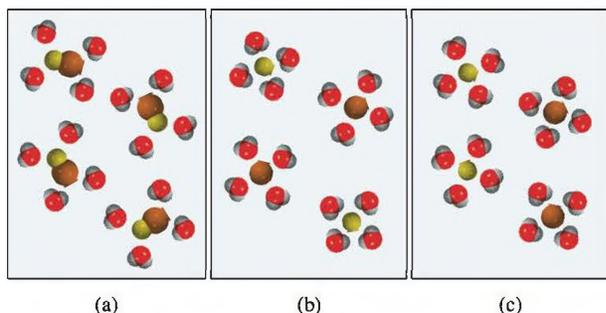
- Defina soluto, solvente e solução descrevendo o processo de dissolução de um sólido em um líquido.
- Indique a diferença entre um eletrólito e um não eletrólito e entre eletrólito fraco e eletrólito forte.
- Descreva o processo de hidratação. Quais são as propriedades da água que permitem que as suas moléculas interajam com outros íons em solução?
- Indique a diferença entre os símbolos a seguir usados em equações químicas: \longrightarrow e \rightleftharpoons ?
- A água, como se sabe, é um eletrólito extremamente fraco, logo, não conduz eletricidade. Por que somos então avisados com frequência para não utilizar aparelhos elétricos quando temos as mãos molhadas?
- O sulfato de sódio (Na_2SO_4) é um eletrólito forte. Quais são as espécies realmente presentes em $\text{Na}_2\text{SO}_4(aq)$?

Problemas

4.7 No diagrama seguinte estão representadas soluções aquosas de três compostos. Identifique qual delas é um não eletrólito, um eletrólito fraco e um eletrólito forte.



4.8 Dos diagramas seguintes qual é o que melhor representa a hidratação do NaCl quando dissolvido em água? Note que o íon Cl^- é maior do que o íon Na^+ .



4.9 Classifique cada uma das substâncias seguintes como eletrólito forte, eletrólito fraco ou não eletrólito: (a) H_2O , (b) KCl , (c) HNO_3 , (d) CH_3COOH , (e) $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$.

4.10 Identifique cada uma das substâncias seguintes como eletrólito forte, eletrólito fraco ou não eletrólito: (a) $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, (b) Ne , (c) NH_3 , (d) NaOH .

4.11 A passagem de eletricidade através de uma solução eletrolítica é causada pelo movimento (a) apenas dos elétrons, (b) apenas dos cátions, (c) apenas dos ânions, (d) dos cátions e dos ânions.

4.12 Indique e explique quais dos seguintes sistemas são condutores de eletricidade: (a) NaCl sólido, (b) NaCl fundido, (c) solução aquosa de NaCl .

4.13 É dado um composto X solúvel em água. Descreva como determinar se ele é um eletrólito ou um não eletrólito. Se ele fosse um eletrólito, como determinar se ele é forte ou fraco?

4.14 Explique por que uma solução de HCl em benzeno não conduz eletricidade mas conduz em água.

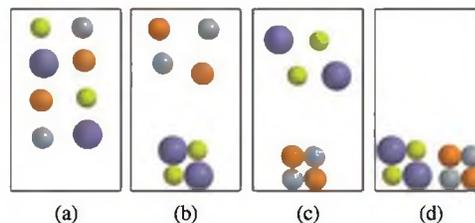
Reações de precipitação
Questões de revisão

4.15 Qual é a diferença entre uma equação iônica e uma equação molecular?

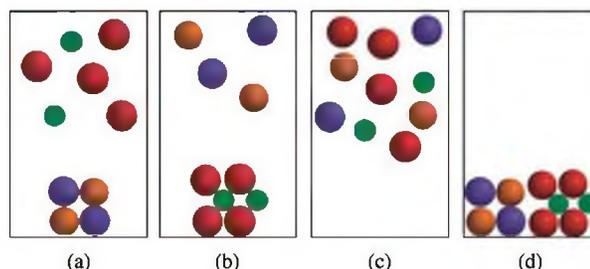
4.16 Qual é a vantagem de escrever equações iônicas simplificadas?

Problemas

4.17 Misturaram-se duas soluções aquosas de AgNO_3 e NaCl . Qual dos diagramas seguintes representa melhor a mistura resultante? Para simplificar, as moléculas de água não foram representadas. (Código de cores: Ag^+ = cinza, Cl^- = laranja, Na^+ = verde, NO_3^- = azul.)



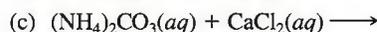
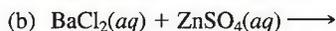
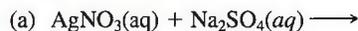
4.18 Misturaram-se duas soluções aquosas de KOH e de MgCl_2 . Qual dos seguintes diagramas representa mais corretamente a mistura? Para simplificar, as moléculas de água não foram representadas. (Código de cores: K^+ = roxo, OH^- = vermelho, Mg^{2+} = verde, Cl^- = laranja.)



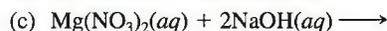
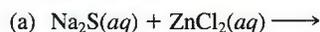
4.19 Caracterize os seguintes compostos como solúveis ou insolúveis em água: (a) $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, (b) $\text{Mn}(\text{OH})_2$, (c) AgClO_3 , (d) K_2S .

4.20 Caracterize os seguintes compostos como solúveis ou insolúveis em água: (a) CaCO_3 , (b) ZnSO_4 , (c) $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, (d) HgSO_4 , (e) NH_4ClO_4 .

4.21 Escreva as equações iônica e iônica simplificada para as seguintes reações:



4.22 Escreva as equações iônica e iônica simplificada para as seguintes reações:



4.23 Qual dos seguintes processos resultará em uma reação de precipitação? (a) Misturar uma solução de NaNO_3 com uma solução de CuSO_4 . (b) Misturar uma solução

de BaCl_2 com uma solução de K_2SO_4 . Escreva a equação iônica simplificada para a reação de precipitação.

- 4.24** Com base na Tabela 4.2, sugira um método pelo qual se possa separar (a) K^+ de Ag^+ , (b) Ba^{2+} de Pb^{2+} , (c) NH_4^+ de Ca^{2+} , (d) Ba^{2+} de Cu^{2+} . Pressupõe-se que todos os cátions estão na solução aquosa e que o ânion comum é o íon nitrato.

Reações ácido-base

Questões de revisão

- 4.25** Indique as propriedades gerais dos ácidos e das bases.
- 4.26** Defina ácido e base segundo Arrhenius e Brønsted. Por que o conceito de Brønsted é mais útil na descrição das propriedades ácido-base?
- 4.27** Dê um exemplo de um ácido monoprótico, diprótico e triprótico.
- 4.28** Quais são as características de uma reação de neutralização ácido-base?
- 4.29** Quais são os fatores que classificam um composto como um sal? Especifique quais dos seguintes compostos são sais: CH_4 , NaF , NaOH , CaO , BaSO_4 , HNO_3 , NH_3 , KBr .
- 4.30** Identifique as substâncias seguintes como ácidos ou bases, fortes ou fracos: (a) NH_3 , (b) H_3PO_4 , (c) LiOH , (d) HCOOH (ácido fórmico), (e) H_2SO_4 , (f) HF , (g) $\text{Ba}(\text{OH})_2$.

Problemas

- 4.31** Identifique cada uma das espécies seguintes como ácido ou base de Brønsted ou ambos: (a) HI , (b) CH_3COO^- , (c) H_2PO_4^- , (d) HSO_4^- .
- 4.32** Identifique cada uma das espécies seguintes como ácido ou base de Brønsted ou ambos: (a) PO_4^{3-} , (b) ClO_2^- , (c) NH_4^+ , (d) HCO_3^- .
- 4.33** Faça o balanceamento das seguintes equações e escreva as equações iônica e iônica simplificada correspondentes (quando apropriado):
- (a) $\text{HBr}(aq) + \text{NH}_3(aq) \longrightarrow$
- (b) $\text{Ba}(\text{OH})_2(aq) + \text{H}_3\text{PO}_4(aq) \longrightarrow$
- (c) $\text{HClO}_4(aq) + \text{Mg}(\text{OH})_2(s) \longrightarrow$
- 4.34** Faça o balanceamento das seguintes equações e escreva as equações iônica e iônica simplificada correspondentes (quando apropriado):
- (a) $\text{CH}_3\text{COOH}(aq) + \text{KOH}(aq) \longrightarrow$
- (b) $\text{H}_2\text{CO}_3(aq) + \text{NaOH}(aq) \longrightarrow$
- (c) $\text{HNO}_3(aq) + \text{Ba}(\text{OH})_2(aq) \longrightarrow$

Reações de oxidação-redução

Questões de revisão

- 4.35** Dê um exemplo de cada um dos seguintes tipos de reação: redox de combinação, redox de decomposição, redox de deslocamento.

- 4.36** Todas as reações de combustão são reações redox. Verdadeiro ou falso? Explique.
- 4.37** Defina número de oxidação. Como ele pode ser usado para identificar reações redox? Explique por que o número de oxidação só tem significado físico para os compostos iônicos.
- 4.38** (a) Sem consultar a Figura 4.11, diga quais são os números de oxidação dos metais alcalinos e alcalino-terrosos nos seus compostos. (b) Diga quais são os números de oxidação máximos que os elementos dos Grupos 13-17 podem ter.
- 4.39** Como se organizam as séries de atividades? Como elas podem ser utilizadas no estudo das reações redox?
- 4.40** Utilize a reação a seguir para definir os termos reação redox, semirreação, agente oxidante e agente redutor:
- $$4\text{Na}(s) + \text{O}_2(g) \longrightarrow 2\text{Na}_2\text{O}(s)$$
- 4.41** É possível haver uma reação na qual ocorra oxidação sem redução? Justifique.
- 4.42** Quais são os requisitos para que um elemento sofra uma reação de desproporcionamento? Cite cinco elementos bem conhecidos que possam participar deste tipo de reação.

Problemas

- 4.43** Para as reações completas apresentadas a seguir, (i) separe cada reação nas suas semirreações; (ii) identifique o agente oxidante; (iii) identifique o agente redutor.
- (a) $2\text{Sr} + \text{O}_2 \longrightarrow 2\text{SrO}$
- (b) $2\text{Li} + \text{H}_2 \longrightarrow 2\text{LiH}$
- (c) $2\text{Cs} + \text{Br}_2 \longrightarrow 2\text{CsBr}$
- (d) $3\text{Mg} + \text{N}_2 \longrightarrow \text{Mg}_3\text{N}_2$
- 4.44** Para as reações completas apresentadas a seguir, escreva as semirreações e identifique os agentes oxidantes e redutores.
- (a) $4\text{Fe} + 3\text{O}_2 \longrightarrow 2\text{Fe}_2\text{O}_3$
- (b) $\text{Cl}_2 + 2\text{NaBr} \longrightarrow 2\text{NaCl} + \text{Br}_2$
- (c) $\text{Si} + 2\text{F}_2 \longrightarrow \text{SiF}_4$
- (d) $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 \longrightarrow 2\text{HCl}$
- 4.45** Coloque as seguintes espécies em ordem crescente do número de oxidação do átomo de enxofre: (a) H_2S , (b) S_8 , (c) H_2SO_4 , (d) S^{2-} , (e) HS^- , (f) SO_2 , (g) SO_3 .
- 4.46** O fósforo forma muitos oxiácidos. Indique o número de oxidação do fósforo em cada um dos seguintes ácidos: (a) HPO_3 , (b) H_3PO_2 , (c) H_3PO_3 , (d) H_3PO_4 , (e) $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$, (f) $\text{H}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$.
- 4.47** Indique os números de oxidação dos átomos sublinhados nas seguintes moléculas e íons: (a) $\text{Cl}\underline{\text{I}}\text{F}$, (b) $\text{I}\underline{\text{F}}_7$, (c) $\underline{\text{C}}\text{H}_4$, (d) $\underline{\text{C}}_2\text{H}_2$, (e) $\underline{\text{C}}_2\text{H}_4$, (f) $\text{K}_2\underline{\text{C}}\text{rO}_4$, (g) $\text{K}_2\underline{\text{C}}\text{r}_2\text{O}_7$, (h) $\underline{\text{K}}\underline{\text{Mn}}\text{O}_4$, (i) $\text{Na}\underline{\text{H}}\underline{\text{C}}\text{O}_3$, (j) $\underline{\text{L}}\underline{\text{i}}_2$, (k) $\text{Na}\underline{\text{I}}\text{O}_3$, (l) $\underline{\text{K}}\underline{\text{O}}_2$, (m) $\underline{\text{P}}\underline{\text{F}}_6^-$, (n) $\underline{\text{K}}\underline{\text{A}}\underline{\text{u}}\text{Cl}_4$.

- 4.48** Indique os números de oxidação das seguintes espécies: H_2 , Se_8 , P_4 , O , U , As_4 , B_{12} .
- 4.49** Indique os números de oxidação dos átomos sublinhados nas seguintes moléculas e íons: (a) $C\bar{s}_2O$, (b) $Ca\bar{l}_2$, (c) Al_2O_3 , (d) H_3AsO_3 , (e) TiO_2 , (f) MoO_4^{2-} , (g) $PtCl_4^{2-}$, (h) $PtCl_6^{2-}$, (i) SnF_2 , (j) ClF_3 , (k) SbF_6^- .
- 4.50** Indique os números de oxidação dos átomos sublinhados nas seguintes moléculas e íons: (a) $Mg_3\bar{N}_2$, (b) CsO_2 , (c) $Ca\bar{C}_2$, (d) CO_3^{2-} , (e) $C_2O_4^{2-}$, (f) ZnO_2^{2-} , (g) $NaBH_4$, (h) WO_4^{2-} .
- 4.51** O ácido nítrico é um agente oxidante forte. Indique qual das seguintes espécies tem menor probabilidade de ser produzida quando o ácido nítrico reage com um agente redutor forte, como o zinco metálico, e justifique: N_2O , NO , NO_2 , N_2O_4 , N_2O_5 , NH_4^+ .
- 4.52** Quais dos seguintes metais reagem com a água? (a) Au , (b) Li , (c) Hg , (d) Ca , (e) Pt .
- 4.53** Com base nas considerações sobre números de oxidação, um dos seguintes óxidos não reage com o oxigênio molecular: NO , N_2O , SO_2 , SO_3 , P_4O_6 . De que óxido se trata? Justifique.
- 4.54** Indique o resultado das reações representadas pelas seguintes equações e faça o balanceamento utilizando a série de atividades:
- (a) $Cu(s) + HCl(aq) \longrightarrow$
 (b) $I_2(s) + NaBr(aq) \longrightarrow$
 (c) $Mg(s) + CuSO_4(aq) \longrightarrow$
 (d) $Cl_2(g) + KBr(aq) \longrightarrow$
- 4.55** Classifique as seguintes reações redox:
- (a) $2H_2O_2 \longrightarrow 2H_2O + O_2$
 (b) $Mg + 2AgNO_3 \longrightarrow Mg(NO_3)_2 + 2Ag$
 (c) $NH_4NO_2 \longrightarrow N_2 + 2H_2O$
 (d) $H_2 + Br_2 \longrightarrow 2HBr$
- 4.56** Classifique as seguintes reações redox:
- (a) $P_4 + 10Cl_2 \longrightarrow 4PCl_5$
 (b) $2NO \longrightarrow N_2 + O_2$
 (c) $Cl_2 + 2KI \longrightarrow 2KCl + I_2$
 (d) $3HNO_2 \longrightarrow HNO_3 + H_2O + 2NO$
- 4.57** Quais dos seguintes processos são processos redox?
- (a) $CO_2 \longrightarrow CO_3^{2-}$
 (b) $VO_3 \longrightarrow VO_2$
 (c) $SO_3 \longrightarrow SO_4^{2-}$
 (d) $NO_2^- \longrightarrow NO_3^-$
 (e) $Cr^{3+} \longrightarrow CrO_4^{2-}$
- 4.58** Qual será mais provavelmente o agente oxidante mais forte? O_2 , O_2^- , $O_2^{\cdot -}$, O_2^{2-} .

Concentração de soluções

Questões de revisão

- 4.59** Escreva a equação do cálculo da molaridade. Por que a molaridade é uma unidade de concentração conveniente em química?
- 4.60** Descreva os passos envolvidos na preparação de uma solução de concentração molar conhecida usando um balão volumétrico.

Problemas

- 4.61** Calcule a massa em gramas de KI necessária para preparar $5,00 \times 10^2$ mL de uma solução $2,80 M$.
- 4.62** Descreva como preparar 250 mL de uma solução $0,707 M$ de $NaNO_3$.
- 4.63** Quantos mols de $MgCl_2$ há em 60,0 mL de uma solução $0,100 M$ de $MgCl_2$.
- 4.64** Quantos gramas de KOH há em 35,0 mL de uma solução $5,50 M$ de KOH .
- 4.65** Calcule a molaridade de cada uma das seguintes soluções: (a) 29,0 g de etanol (C_2H_5OH) em 545 mL de solução, (b) 15,4 g de sacarose ($C_{12}H_{22}O_{11}$) em 74,0 mL de solução, (c) 9,00 g de cloreto de sódio ($NaCl$) em 86,4 mL de solução.
- 4.66** Calcule a molaridade de cada uma das seguintes soluções: (a) 6,57 g de metanol (CH_3OH) em $1,50 \times 10^2$ mL de solução, (b) 10,4 g de cloreto de cálcio ($CaCl_2$) em $2,20 \times 10^2$ mL de solução, (c) 7,82 g de naftaleno ($C_{10}H_8$) em 85,2 mL de solução de benzeno.
- 4.67** Calcule o volume necessário em mL de cada uma das seguintes soluções de modo a obter: (a) 2,14 g de cloreto de sódio a partir de uma solução $0,270 M$, (b) 4,30 g de etanol a partir de uma solução $1,50 M$, (c) 0,85 g de ácido acético (CH_3COOH) a partir de uma solução $0,30 M$.
- 4.68** Determine quantos gramas de cada um dos seguintes solutos seriam necessários para preparar $2,50 \times 10^2$ mL de uma solução $0,100 M$: (a) iodeto de célio (CsI), (b) ácido sulfúrico (H_2SO_4), (c) carbonato de sódio (Na_2CO_3), (d) dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$), (e) permanganato de potássio ($KMnO_4$).
- 4.69** Que volume de $Mg(NO_3)_2$ $0,416 M$ deve ser adicionado a 255 mL de KNO_3 $0,102 M$ para produzir uma solução com uma concentração iônica de $0,278 M$ de NO_3^- ? Suponha que os volumes se adicionem.
- 4.70** O hidróxido de bário, utilizado muitas vezes para titular ácidos orgânicos fracos, é obtido como octahidratado, $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$. Que massa de $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ é necessária para obter 500,0 mL de uma solução que tenha íons hidróxido $0,1500 M$?

Diluição de soluções**Questões de revisão**

- 4.71** Descreva os passos básicos envolvidos na diluição de uma solução com uma concentração conhecida.
- 4.72** Escreva a equação que permite calcular a concentração de uma solução diluída. Atribua unidades a todos os termos.

Problemas

- 4.73** Descreva como preparar 1,00 L de uma solução 0,646 M de HCl, a partir de uma solução 2,00 M de HCl.
- 4.74** Adicionou-se água a 25,0 mL de uma solução 0,866 M de KNO_3 , até que o volume da solução fosse exatamente 500 mL. Qual é a concentração da solução final?
- 4.75** Como preparar 60,0 mL de uma solução 0,200 M de HNO_3 , a partir de uma solução 4,00 M de HNO_3 ?
- 4.76** Você tem 505 mL de uma solução 0,125 M de HCl e quer diluí-la de modo a ter uma solução 0,100 M. Qual é a quantidade de água que você deve adicionar? Suponha que os volumes se adicionem.
- 4.77** 35,2 mL de uma solução 1,66 M de KMnO_4 são misturados com 16,7 mL de outra solução 0,892 M de KMnO_4 . Calcule a concentração final da solução.
- 4.78** 46,2 mL de uma solução 0,568 M de nitrato de cálcio [$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$] são misturados com 80,5 mL de outra solução 1,396 M de nitrato de cálcio. Calcule a concentração final da solução.

Análise gravimétrica**Questões de revisão**

- 4.79** Descreva os passos principais de uma análise gravimétrica. Como este tipo de análise ajuda a determinar a identidade ou a pureza de um composto se a sua fórmula for conhecida?
- 4.80** Na análise gravimétrica de cloretos, tem de ser usada água destilada. Por quê?

Problemas

- 4.81** Um volume de 30,0 mL de uma solução 0,150 M de CaCl_2 é adicionado a 15,0 mL de uma solução 0,100 M de AgNO_3 . Qual é a massa em gramas do precipitado de AgCl formado?
- 4.82** Uma amostra de 0,6760 g de um composto desconhecido contendo íons bário (Ba^{2+}) é dissolvida em água e tratada com um excesso de Na_2SO_4 . Se a massa do precipitado de BaSO_4 formado for de 0,4105 g, qual é a porcentagem em massa de BaSO_4 no composto original desconhecido?
- 4.83** Quantos gramas de NaCl são necessários para precipitar praticamente todos os íons Ag^+ em $2,50 \times 10^2$ mL de uma solução 0,0113 M de AgNO_3 ? Escreva a equação iônica simplificada para a reação.

- 4.84** A concentração de sulfato na água pode ser determinada adicionando uma solução de cloreto de bário para precipitar o íon sulfato. Escreva a equação iônica simplificada desta reação. Tratar uma amostra de 145 mL de água com um excesso de $\text{BaCl}_2(aq)$ precipitou 0,330 g de BaSO_4 . Determine a concentração de sulfato na amostra original de água.

Titulações ácido-base**Questões de revisão**

- 4.85** Descreva as etapas básicas envolvidas em uma titulação ácido-base. Por que esta técnica tem tanto interesse prático?
- 4.86** Como funciona um indicador ácido-base?
- 4.87** Um estudante fez duas titulações utilizando na bureta uma solução de NaOH de concentração desconhecida. Em um dos ensaios, ele pesou 0,2458 g de KHP (ver p. 152) que transferiu para um erlenmeyer. Ele adicionou então 20,00 mL de água destilada para dissolver o ácido. No outro ensaio, ele pesou 0,2507 g de KHP, mas adicionou neste caso 40,0 mL de água destilada para dissolver o ácido. Supondo que não haja erro experimental, ele obterá o mesmo resultado para a concentração da solução de NaOH nos dois ensaios?
- 4.88** Utilizou-se uma solução 0,10 M de NaOH para titular 25,0 mL de uma solução 0,10 M de HNO_2 (um ácido fraco) e 25,0 mL de uma solução de HCl 0,10 M (um ácido forte). O mesmo volume de NaOH foi usado na titulação dos dois ácidos?

Problemas

- 4.89** Utilizaram-se 18,68 mL de solução de KOH para neutralizar 0,4218 g de KHP. Qual é a concentração (em molaridade) da solução de KOH ?
- 4.90** Utilizaram-se 25,0 mL de solução de NaOH para neutralizar 17,4 mL de uma solução 0,312 M de HCl . Qual é a concentração (em molaridade) da solução de NaOH ?
- 4.91** Que volume (em mL) de uma solução 1,420 M de NaOH é necessário para titular as seguintes soluções:
 (a) 25,00 mL de uma solução 2,430 M de HCl .
 (b) 25,00 mL de uma solução 4,500 M de H_2SO_4 .
 (c) 25,00 mL de uma solução 1,500 M de H_3PO_4 .
- 4.92** Que volume de uma solução 0,500 M de HCl é necessário para neutralizar as seguintes soluções:
 (a) 10,00 mL de uma solução 0,300 M de NaOH .
 (b) 10,00 mL de uma solução 0,200 M de $\text{Ba}(\text{OH})_2$.

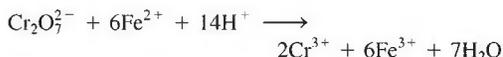
Titulações redox**Questões de revisão**

- 4.93** Quais são as semelhanças e as diferenças entre as titulações ácido-base e as titulações redox?

- 4.94** Explique por que o permanganato de potássio (KMnO_4) e o dicromato de potássio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) podem servir como indicadores internos nas reações redox.

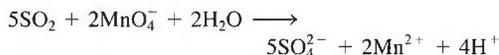
Problemas

- 4.95** O ferro(II) pode ser oxidado por uma solução ácida de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, de acordo com a seguinte equação iônica simplificada:



Se para titular 25,0 mL de uma solução contendo Fe^{2+} forem necessários 26,0 mL de uma solução 0,0250 M de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, qual será a concentração molar de Fe^{2+} ?

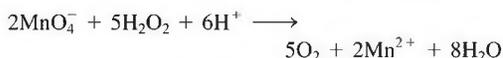
- 4.96** O SO_2 presente no ar é o principal responsável pelo fenômeno da chuva ácida. A sua concentração pode ser determinada por uma titulação com uma solução padrão de permanganato:



Calcule o número de gramas de SO_2 em uma amostra de ar se, para a sua titulação, forem necessários 7,37 mL de uma solução 0,00800 M de KMnO_4 .

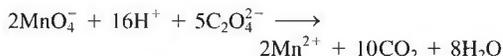
- 4.97** Uma amostra de minério de ferro (contendo apenas íons Fe^{2+}) de 0,2792 g foi dissolvida em uma solução ácida diluída e todo o Fe(II) foi convertido em íons Fe(III) . Para a sua titulação, são necessários 23,30 mL de uma solução 0,0194 M de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Calcule a porcentagem em massa de ferro no minério. (*Sugestão*: ver Problema 4.95 para a equação balanceada.)

- 4.98** A concentração de uma solução de peróxido de hidrogênio pode ser determinada por titulação com uma solução padrão de permanganato de potássio, em meio ácido, de acordo com a seguinte equação:



Se forem necessários 36,44 mL de uma solução 0,01652 M de KMnO_4 para oxidar completamente 25,00 mL de uma solução de H_2O_2 , calcule a molaridade da solução de H_2O_2 .

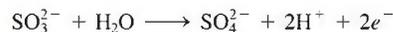
- 4.99** O ácido oxálico ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$) está presente em muitas plantas e vegetais. Se uma amostra de 1,00 g de $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ necessita de 24,0 mL de uma solução 0,0100 M de KMnO_4 para alcançar o ponto de equivalência, qual é a porcentagem em massa de $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ na amostra? A equação iônica simplificada é:



- 4.100** Uma amostra com 15,0 mL de uma solução de ácido oxálico necessita de 25,2 mL de NaOH 0,149 M para ser neutralizada. Calcule o volume de uma solução 0,122 M de KMnO_4 necessário para reagir com uma se-

gunda amostra com 15,0 mL de uma solução de ácido oxálico. (*Sugestão*: O ácido oxálico é um ácido diprótico. Ver a equação redox no Problema 4.99.)

- 4.101** O íon iodato, IO_3^- , oxida o SO_3^{2-} em meio ácido. A semirreação de oxidação é:



Uma amostra de 100,0 mL contendo 1,390 g de KIO_3 reage com 32,5 mL de uma solução 0,500 M de Na_2SO_3 . Qual é o estado de oxidação final do iodo após a reação ter terminado?

- 4.102** O oxalato de cálcio (CaC_2O_4), principal componente dos cálculos renais, é insolúvel em água. Esta propriedade tem sido utilizada para determinar a quantidade de íons Ca^{2+} em fluidos, como o sangue. O oxalato de cálcio isolado do sangue é dissolvido em ácido e titulado com uma solução padrão de KMnO_4 , conforme mostrado no Problema 4.99. Em um determinado teste, verificou-se que o oxalato de cálcio isolado de uma amostra de 10,00 mL de sangue necessita de 24,2 mL uma solução $9,56 \times 10^{-4}$ M de KMnO_4 para ser titulado. Calcule o número de miligramas de cálcio por mililitro de sangue.

Problemas adicionais

- 4.103** Classifique as reações seguintes de acordo com os tipos discutidos neste capítulo:

- (a) $\text{Cl}_2 + 2\text{OH}^- \longrightarrow \text{Cl}^- + \text{ClO}^- + \text{H}_2\text{O}$
 (b) $\text{Ca}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} \longrightarrow \text{CaCO}_3$
 (c) $\text{NH}_3 + \text{H}^+ \longrightarrow \text{NH}_4^+$
 (d) $2\text{CCl}_4 + \text{CrO}_4^{2-} \longrightarrow 2\text{COCl}_2 + \text{CrO}_2\text{Cl}_2 + 2\text{Cl}^-$
 (e) $\text{Ca} + \text{F}_2 \longrightarrow \text{CaF}_2$
 (f) $2\text{Li} + \text{H}_2 \longrightarrow 2\text{LiH}$
 (g) $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4 \longrightarrow 2\text{NaNO}_3 + \text{BaSO}_4$
 (h) $\text{CuO} + \text{H}_2 \longrightarrow \text{Cu} + \text{H}_2\text{O}$
 (i) $\text{Zn} + 2\text{HCl} \longrightarrow \text{ZnCl}_2 + \text{H}_2$
 (j) $2\text{FeCl}_2 + \text{Cl}_2 \longrightarrow 2\text{FeCl}_3$
 (k) $\text{LiOH} + \text{HNO}_3 \longrightarrow \text{LiNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$

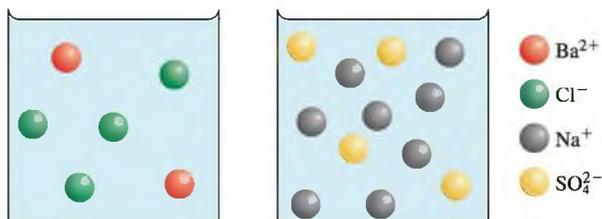
- 4.104** O oxigênio (O_2) e o dióxido de carbono (CO_2) são gases incolores e inodoros. Sugira dois testes químicos para distinguir estes dois gases.

- 4.105** Na sua opinião, qual das soluções aquosas a seguir é a melhor condutora de eletricidade a 25°C? Justifique a sua resposta.

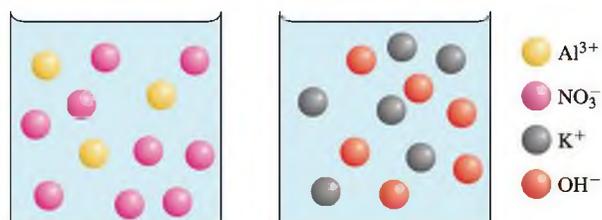
- (a) 0,20 M de NaCl
 (b) 0,60 M de CH_3COOH
 (c) 0,25 M de HCl
 (d) 0,20 M de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$

- 4.106** $5,00 \times 10^{-2}$ mL de uma amostra de uma solução 2,00 M de HCl são tratados com 4,47 g de magnésio. Calcule a concentração da solução ácida após o metal ter reagido. Considere que o volume se mantém constante.

- 4.107** Apresentam-se aqui duas soluções aquosas contendo vários íons. O volume de cada solução é de 200 mL. (a) Calcule a massa do precipitado (em g) após as soluções terem sido misturadas. (b) Quais são as concentrações (em M) de íons na solução final? Considere cada esfera com 0,100 mol. Suponha que os volumes se adicionem.



- 4.108** Apresentam-se aqui duas soluções aquosas contendo vários íons. O volume de cada solução é de 200 mL. (a) Calcule a massa do precipitado (em g) após as soluções terem sido misturadas. (b) Quais são as concentrações (em M) de íons na solução final? Considere cada esfera com 0,100 mol. Suponha que os volumes se adicionem.

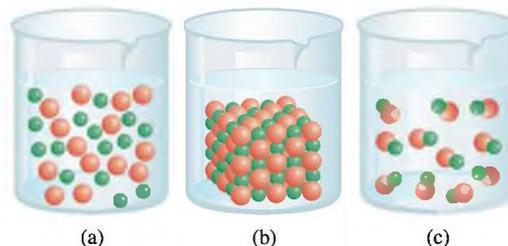


- 4.109** Calcule o volume de uma solução 0,156 M de CuSO_4 que reagiria com 7,89 g de zinco.
- 4.110** O carbonato de sódio (Na_2CO_3) pode ser obtido em uma forma muito pura e é usado para aferir soluções ácidas. Qual é a molaridade de uma solução de HCl , se forem necessários 28,3 mL desta solução para reagir com 0,256 g de Na_2CO_3 ?
- 4.111** Uma amostra de 3,664 g de um ácido monoprotico foi dissolvida em água e necessita de 20,27 mL de uma solução 0,1578 M de NaOH para a neutralização. Calcule a massa molar do ácido.
- 4.112** O ácido acético (CH_3COOH) é um componente importante do vinagre. Uma amostra de 50,0 mL de um vinagre comercial é titulada com uma solução 1,00 M de NaOH . Qual é a concentração (em M) de ácido acético no vinagre se forem necessários 5,75 mL de base para esta titulação?
- 4.113** 15,00 mL de uma solução de nitrato de potássio (KNO_3) foram diluídos para um volume de 125,0 mL, e 25,00 mL desta solução foram diluídos novamente para um volume de $1,000 \times 10^3$ mL. Se a concentração da solução final for 0,00383 M , calcule a concentração da solução original.
- 4.114** Quando se colocou uma fita de zinco com 2,50 g de massa em uma solução de AgNO_3 , observou-se a formação de um depósito de prata à superfície da fita de

zinco. Passado algum tempo, a fita foi removida da solução, seca e pesada. Se a massa dessa fita for agora 3,37 g, calcule a massa de Ag e Zn metálicos presentes.

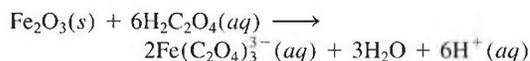
- 4.115** Calcule a massa do precipitado que se forma quando se misturam 2,27 L de uma solução 0,0820 M de $\text{Ba}(\text{OH})_2$ com 3,06 L de uma solução 0,0664 M de Na_2SO_4 .
- 4.116** Calcule a concentração de ácido (ou base) resultante da reação entre 10,7 mL de uma solução 0,211 M de HNO_3 e 16,3 mL de uma solução 0,258 M de NaOH .
- 4.117** (a) Descreva a preparação do hidróxido de magnésio [$\text{Mg}(\text{OH})_2$] e preveja a sua solubilidade. (b) O leite de magnésia é constituído quase na totalidade por $\text{Mg}(\text{OH})_2$, sendo muito eficaz no tratamento da azia (principalmente o ácido clorídrico). Calcule o volume de uma solução 0,035 M de HCl (uma concentração ácida típica em um estômago perturbado) necessário para reagir com duas colheres (aproximadamente 10 mL) de leite de magnésia [com 0,080 g de $\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{mL}$].
- 4.118** 1,00 g de amostra de um metal X (que, sabe-se, forma íons X^{2+}) foi adicionado a 0,100 L de uma solução 0,500 M de H_2SO_4 . Depois de todo o metal ter reagido, o ácido restante necessitou de 0,0334 L de uma solução 0,500 M de NaOH para ser neutralizado. Calcule a massa molar do metal e identifique o elemento.
- 4.119** O dióxido de carbono do ar pode ser removido por uma solução aquosa de hidróxido metálico, como o LiOH e o $\text{Ba}(\text{OH})_2$. (a) Escreva as equações das reações. (O dióxido de carbono reage com a água para formar ácido carbônico.) (b) Calcule a massa de CO_2 que pode ser removida por $5,00 \times 10^2$ mL de uma solução 0,800 M de LiOH e de uma solução 0,800 M de $\text{Ba}(\text{OH})_2$. (c) Qual solução você escolheria para ser utilizada em uma cápsula espacial e qual você escolheria para ser utilizada em um submarino?
- 4.120** A fórmula molecular do ácido malônico é $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_4$. Se uma solução contendo 0,762 g deste ácido necessita de 12,44 mL de NaOH 1,174 M para ser neutralizada, quantos átomos ionizáveis de H há na molécula?
- 4.121** Uma definição quantitativa de solubilidade é o número de gramas de um soluto que pode ser dissolvido em um certo volume de água a uma dada temperatura. Descreva uma experiência que permita determinar a solubilidade de um composto solúvel.
- 4.122** 60,0 mL de uma solução 0,513 M de glicose ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$) são misturados com 120,0 mL de uma solução 2,33 M de glicose. Determine a concentração final da solução. Considere que os volumes se adicionem.
- 4.123** Um composto iônico X é levemente solúvel em água. Que teste você utilizaria para mostrar que o composto de fato se dissolve em água, mesmo que em pequena quantidade?
- 4.124** É entregue a um estudante um composto desconhecido que pode ser sulfato de ferro(II) ou sulfato de ferro(III). Sugira um procedimento químico para determinar a sua identidade. (Os dois compostos de ferro são solúveis em água).

- 4.125** É-lhe dado um composto incolor. Descreva três testes químicos que você faria com o líquido para mostrar que se tratava de água.
- 4.126** Utilizando o aparato representado na Figura 4.1, um estudante verificou que uma solução de ácido sulfúrico fazia brilhar a lâmpada. No entanto, após a adição de uma certa quantidade de hidróxido de bário $[\text{Ba}(\text{OH})_2]$, a luz começou a extinguir-se, apesar de o $\text{Ba}(\text{OH})_2$ também ser um eletrólito forte. Explique este fato.
- 4.127** Pode-se determinar a massa molar de um certo carbonato metálico, MCO_3 , por adição de um excesso de ácido HCl para reagir com todo o carbonato e titular o ácido que resta com NaOH . (a) Escreva uma equação para estas reações. (b) Em uma certa experiência, foram adicionados 20,00 mL de HCl 0,0800 M a uma amostra de 0,1022 g de MCO_3 . O excesso de HCl requereu 5,64 mL de NaOH 0,1000 M para ser neutralizado. Calcule a massa molar de carbonato e identifique M.
- 4.128** Uma amostra com 5,012 g de cloreto de ferro hidratado foi seca em uma estufa. A massa do composto anidro era 3,195 g. O composto foi depois dissolvido em água e reagiu com um excesso de AgNO_3 . O precipitado de AgCl formado pesava 7,225 g. Qual é a fórmula do composto original?
- 4.129** É-lhe dado um composto solúvel de fórmula molecular desconhecida. (a) Descreva três testes que você faria com o composto para provar que se tratava de um ácido. (b) Após confirmar que era um ácido, descreva como você procederia para determinar a sua massa molar utilizando uma solução de NaOH de concentração conhecida. (Considere o ácido como monoprotico.) (c) Como saber se se tratava de um ácido forte ou fraco? Para comparação, considere que você dispõe de uma amostra de NaCl e de um equipamento como o representado na Figura 4.1.
- 4.130** São dadas duas soluções incolores, uma contendo NaCl e outra contendo sacarose ($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$). Sugira um teste químico e um físico a fim de distinguir entre estas duas soluções.
- 4.131** A concentração de íons chumbo (Pb^{2+}) em uma amostra de água poluída que contém também íons nitrato (NO_3^-) é determinada pela adição de sulfato de sódio sólido (Na_2SO_4) até perfazer um volume total de 500 mL. (a) Escreva as equações molecular e iônica simplificada para a reação. (b) Calcule a concentração molar de Pb^{2+} sabendo que foram adicionados à amostra 0,00450 g de Na_2SO_4 para a completa precipitação dos íons Pb^{2+} sob a forma de PbSO_4 .
- 4.132** O ácido clorídrico não é um agente oxidante no mesmo sentido que o ácido sulfúrico e o ácido nítrico o são. Explique por que o íon cloreto não é um agente oxidante tão forte como os íons SO_4^{2-} e NO_3^- .
- 4.133** Explique como preparar iodeto de potássio (KI) por meio de (a) uma reação ácido-base e (b) uma reação entre um ácido e um carbonato.
- 4.134** O sódio reage com a água para dar hidrogênio gasoso. Por que esta reação não é utilizada no laboratório para a preparação de hidrogênio?
- 4.135** Descreva como preparar os seguintes compostos: (a) $\text{Mg}(\text{OH})_2$, (b) AgI , (c) $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$.
- 4.136** Por descuido, ácido sulfúrico concentrado foi derramado no chão do laboratório de química. Para a neutralização do ácido, será mais conveniente colocar sobre o ácido uma solução concentrada de hidróxido de sódio ou espuma de bicarbonato de sódio? Justifique a sua escolha.
- 4.137** Descreva em cada caso como separar os cátions ou os ânions em uma solução aquosa de: (a) NaNO_3 e $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, (b) $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ e KNO_3 , (c) KBr e KNO_3 , (d) K_3PO_4 e KNO_3 , (e) Na_2CO_3 e NaNO_3 .
- 4.138** Os seguintes compostos são substâncias de uso doméstico: sal de cozinha (NaCl), açúcar (sacarose), vinagre (que contém ácido acético), fermento para bolos (NaHCO_3), soda das lavadeiras ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$), ácido bórico (H_3BO_3 , usado na lavagem dos olhos), sal de Epsom (sulfato de magnésio, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), soda cáustica (usada como desentupidor de canos), amônia, leite de magnésia [$\text{Mg}(\text{OH})_2$] e carbonato de cálcio. Com base no que você aprendeu neste capítulo, descreva que teste(s) você usaria para identificar cada um destes compostos.
- 4.139** Os sulfitos (compostos que contêm íons SO_3^{2-} têm sido usados como conservantes em frutas e vegetais secos e na fabricação do vinho. Em uma experiência para testar a presença de sulfito na fruta, um estudante colocou vários damascos em água durante a noite e filtrou a solução para retirar todas as partículas sólidas. Em seguida, ele tratou a solução com peróxido de hidrogênio (H_2O_2) para oxidar os íons sulfito a íons sulfato. Finalmente, os íons sulfato foram precipitados por tratamento da solução com algumas gotas de solução de cloreto de bário (BaCl_2). Escreva a equação equilibrada correspondente a cada um dos passos anteriores.
- 4.140** Uma amostra de 0,8870 g de uma mistura de NaCl e KCl foi dissolvida em água e tratada com excesso de AgNO_3 para produzir 1,913 g de AgCl . Calcule a porcentagem em massa de cada composto na mistura.
- 4.141** Baseando-se em considerações sobre o número de oxidação, explique por que o monóxido de carbono (CO) é inflamável mas o dióxido de carbono (CO_2) não.
- 4.142** Qual dos seguintes diagramas corresponde à reação entre $\text{AgOH}(s)$ e $\text{HNO}_3(aq)$? Escreva a equação balanceada da reação. As esferas verdes representam os íons Ag^+ , e as esferas vermelhas, os íons NO_3^- .



4.143 O cloro pode formar vários óxidos com os seguintes números de oxidação: +1, +3, +4, +6 e +7. Escreva a fórmula de cada um destes compostos.

4.144 Uma das aplicações do ácido oxálico é na remoção da ferrugem (Fe_2O_3) dos canos. De acordo com a reação



Calcule a quantidade de ferrugem em gramas que pode ser removida com $5,00 \times 10^2$ mL de uma solução 0,100 M de ácido oxálico.

4.145 O ácido acetilsalicílico ($\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_4$) é um ácido monoprotico, comumente conhecido por “aspirina”. No entanto, um comprimido de aspirina contém apenas uma pequena quantidade deste ácido. Em um experimento para determinar a sua composição, um comprimido foi triturado e dissolvido em água. A solução resultante necessitou de 12,25 mL de uma solução 0,1466 M de NaOH para a sua neutralização. Calcule o número de grãos de aspirina no comprimido. (Um grão contém 0,0648 g de ácido acetilsalicílico.)

4.146 0,9157 g de uma mistura de CaBr_2 e de NaBr são dissolvidos em água, sendo em seguida adicionado AgNO_3 a esta solução para formar um precipitado de AgBr. Se a massa do precipitado for 1,6930 g, qual é a porcentagem em massa de NaBr na mistura inicial?

4.147 Os haletos de hidrogênio (HF, HCl, HBr, HI) são compostos altamente reativos, que têm muitas aplicações industriais e laboratoriais. (a) O HF e o HCl são produzidos no laboratório com a reação de CaF_2 e NaCl com ácido sulfúrico concentrado. Escreva as equações adequadas aos processos referidos. (*Sugestão*: essas não são reações redox.) (b) Por que o HBr e o HI não podem ser preparados do mesmo modo, ou seja, com a reação de NaBr e NaI com ácido sulfúrico concentrado? (*Sugestão*: H_2SO_4 é um oxidante mais forte do que o Br_2 ou o I_2 .) (c) O HBr pode ser obtido por reação do tribrometo de fósforo (PBr_3) com água. Escreva a equação para esta reação.

4.148 Uma amostra de 325 mL de uma solução contém 25,3 g de CaCl_2 . (a) Calcule a concentração molar de Cl^- nesta solução. (b) Quantos gramas de Cl^- há em 0,100 L da mesma solução?

4.149 O ácido fosfórico (H_3PO_4) é um produto químico muito importante utilizado na fabricação de fertilizantes, detergentes e na indústria alimentar. Ele é produzido principalmente por dois métodos. No *método do forno elétrico*, fósforo elementar (P_4) entra em combustão com o ar para formar P_4O_{10} que, em seguida, reage com água para dar H_3PO_4 . No *processo úmido* o mineral denominado fluorapatita, $[\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3]$, reage com ácido sulfúrico para produzir H_3PO_4 (e HF e CaSO_4). Escreva as equações para estes dois processos e classifique cada passo como uma reação de precipitação, ácido-base ou redox.

4.150 O nitrato de amônio (NH_4NO_3) é um dos compostos de nitrogênio mais usados na produção de fertilizantes. O seu grau de pureza pode ser analisado por titulação de uma solução de NH_4NO_3 com uma solução padrão de NaOH. Em uma experiência, uma amostra de 0,2041 g de NH_4NO_3 preparada industrialmente necessitou de 24,42 mL de solução 0,1023 M de NaOH para a sua neutralização. (a) Escreva a equação iônica simplificada para a reação. (b) Qual é a porcentagem de pureza da amostra?

4.151 A reação seguinte é uma reação redox? Justifique.



4.152 Qual é o número de oxidação do O em HFO?

4.153 Utilize os modelos moleculares como os apresentados nas Figuras 4.7 e 4.8 para representar as seguintes reações ácido-base:



Identifique o ácido e a base de Brønsted em cada caso.

4.154 O conteúdo de álcool em uma amostra de 10,0 g de sangue de um condutor necessita de 4,23 mL de uma solução 0,07654 M de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ para a titulação. A polícia deve punir o indivíduo por conduzir com excesso de álcool no sangue? (*Sugestão*: reveja o texto *Química em Ação* na página 144.)

4.155 Uma solução concentrada de ácido nítrico torna-se ligeiramente amarela com o decorrer do tempo. Explique este fato. (*Sugestão*: o ácido nítrico sofre decomposição lenta. O dióxido de nitrogênio é um gás colorido.)

4.156 Descreva a preparação laboratorial dos seguintes gases: (a) hidrogênio, (b) oxigênio, (c) dióxido de carbono, (d) nitrogênio. Indique o estado físico dos reagentes e produtos em cada caso. [*Sugestão*: o nitrogênio pode ser obtido por aquecimento do nitrito de amônio (NH_4NO_2).]

4.157 Tendo em conta a Figura 4.18, explique por que se deve dissolver completamente o sólido antes de completar a solução até o volume exato.

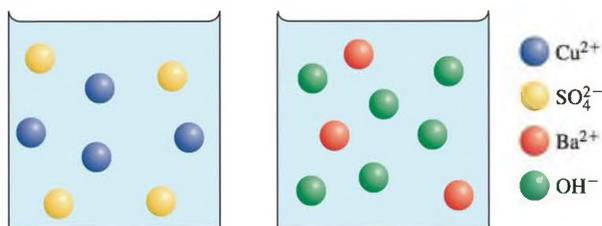
4.158 A seguinte reação de decomposição pode ser caracterizada como uma reação ácido-base? Justifique.



4.159 Dê uma explicação química para cada um dos seguintes casos: (a) Quando se adiciona cálcio metálico a uma solução de ácido sulfúrico, obtém-se hidrogênio gasoso. A reação diminui lentamente, chegando mesmo a terminar antes de qualquer um dos reagentes ter sido consumido na totalidade. Justifique. (b) Na série de atividades, o alumínio está acima do hidrogênio, mas o metal parece ser pouco reativo ao vapor de água e ao ácido clorídrico. Por quê? (c) O sódio e o potássio estão acima do cobre na série de atividades. Explique por que, ao adicionar qualquer um destes metais

aumentar a sua concentração a $8,0 \times 10^{-3} M$ em uma célula cujo volume intracelular é de $2,0 \times 10^{-10} \text{ mL}$.

- 4.168** São apresentadas duas soluções aquosas que contêm vários íons. O volume de cada solução é de 600 mL. (a) Escreva a equação iônica simplificada para a reação depois de as soluções terem sido misturadas. (b) Calcule a massa dos precipitados formados e as concentrações de íons da solução misturada. Considere cada esfera como 0,0500 mol.



Interpretação, modelagem e estimativa

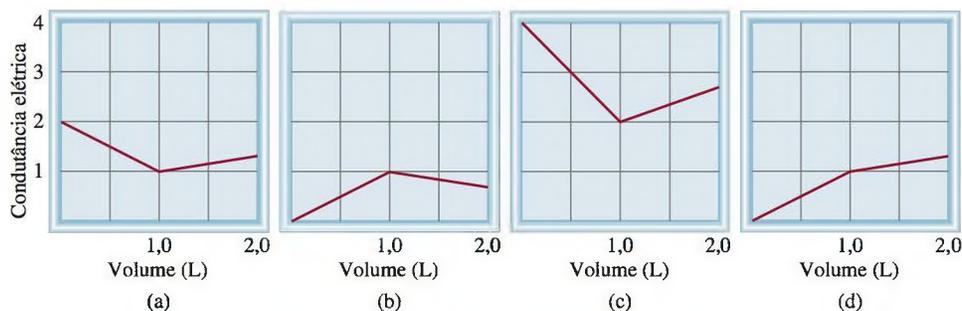
- 4.169** Muitas proteínas contêm íons metálicos para funções estruturais e/ou redox. Qual dos seguintes metais pertence a uma ou a ambas as categorias: Ca, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Zn?
- 4.170** A maneira mais rápida de introduzir agentes terapêuticos na corrente sanguínea é pela introdução direta do agente em uma veia (terapia intravenosa, ou terapia IV). Um investigador clínico pretende estabelecer uma concentração inicial de $6 \times 10^{-4} \text{ mmol/L}$ na corrente sanguínea de um adulto que participa do estudo clínico de um novo remédio. O soro contendo a droga foi preparado na farmácia do hospital e tem uma concentração de $1,2 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$. Qual é a quantidade de soro que deve ser administrada por via intravenosa para alcançar a concentração pretendida do agente terapêutico na corrente sanguínea?
- 4.171** Os serviços públicos de abastecimento de água muitas vezes recorrem à fluoretação pela adição de compostos como NaF, H_2SiF_6 e Na_2SiF_6 . Está provado que o flúor previne a cárie dentária; no entanto, é preciso tomar cuidado para não exceder os níveis seguros de flúor, que podem manchar e danificar o esmalte dos dentes (fluorose dental). A concentração segura e eficaz de flúor na água potável é geralmente cerca de 1 mg/L. Que quantidade de fluoreto uma pessoa consome ao beber água fluoretada durante 1 ano? Qual seria a massa equivalente em fluoreto de sódio?

- 4.172** O superóxido de potássio (KO_2) é uma fonte útil de oxigênio utilizada em equipamentos de respiração. Ele reage com a água para formar hidróxido de potássio, peróxido de hidrogênio e oxigênio. Além disso, o superóxido de potássio também reage com o dióxido de carbono para formar carbonato de potássio e oxigênio. (a) Escreva equações para estas duas reações e comente a eficácia do superóxido de potássio nesta aplicação. (b) Concentrando-se apenas na reação entre o KO_2 e o CO_2 , estime a quantidade de KO_2 necessária para sustentar um trabalhador em um ambiente poluído durante 30 minutos. Ver informações úteis no Problema 1.69.



- 4.173** O ácido muriático é um ácido clorídrico comercial utilizado na limpeza de superfícies de alvenaria. Com densidade de $1,2 \text{ g/cm}^3$, em geral cerca de 10% da sua massa é HCl. Uma camada de resíduos com cerca de 1,3 cm está incrustada sobre uma seção de 1,8 m de um cano para água quente com um diâmetro interno de 2,0 cm (ver *Química em Ação* na p. 126). Qual é o volume mínimo de ácido muriático (em galões) que seria necessário para remover as incrustações?
- 4.174** Como todas as reações ácido-base e de precipitação discutidas neste capítulo envolvem espécies iônicas, o seu progresso pode ser monitorado pela medição da condutância elétrica da solução. Relacione as reações com os diagramas apresentados a seguir. A condutância elétrica está representada em unidades arbitrárias.

- (1) Uma solução 1,0 M de KOH é adicionada a 1,0 L de CH₃COOH 1,0 M.
- (2) Uma solução 1,0 M de NaOH é adicionada a 1,0 L de HCl 1,0 M.
- (3) Uma solução 1,0 M de BaCl₂ é adicionada a 1,0 L de K₂SO₄ 1,0 M.
- (4) Uma solução 1,0 M de NaCl é adicionada a 1,0 L de AgNO₃ 1,0 M.
- (5) Uma solução 1,0 M de CH₃COOH é adicionada a 1,0 L de NH₃ 1,0 M.



Respostas dos exercícios

4.1 (a) Insolúvel, (b) insolúvel, (c) solúvel. 4.2 Al³⁺(aq) + 3OH⁻(aq) → Al(OH)₃(s). 4.3 (a) Base de Brønsted. (b) ácido de Brønsted. 4.4 (a) Equação molecular: H₃PO₄(aq) + 3NaOH(aq) → Na₃PO₄(aq) + 3H₂O(l); equação iônica: H₃PO₄(aq) + 3Na⁺(aq) + 3OH⁻(aq) → 3Na⁺(aq) + PO₄³⁻(aq) + 3H₂O(l); equação iônica simplificada: H₃PO₄(aq) + 3OH⁻(aq) → PO₄³⁻(aq) + 3H₂O(l). 4.5 (a) P: +3,

F: -1. (b) Mn: +7, O: -2. 4.6 (a) Reação de deslocamento de hidrogênio, (b) reação de combinação, (c) reação de desproporcionamento, (d) reação de deslocamento de metal. 4.7 0,452 M. 4.8 494 mL. 4.9 Diluir 34,2 mL de solução armazenada para 200 mL. 4.10 92,02%. 4.11 0,3822 g. 4.12 10,1 mL. 4.13 204 mL.

Quem matou Napoleão?

Após a derrota de Waterloo em 1815, Napoleão foi exilado para Santa Helena, uma pequena ilha no Oceano Atlântico, onde passou os últimos seis anos da sua vida. Nos anos 1960, amostras do seu cabelo foram analisadas e o resultado foi um elevado grau de arsênio, o que levou a pensar que o Imperador poderia ter sido envenenado. Os principais suspeitos eram o governador da ilha de Santa Helena, com quem Napoleão não mantinha um bom relacionamento, e a família real francesa, que queria evitar o seu regresso à França.

O arsênio elementar não é tão nocivo. Na verdade, o veneno usado é o óxido de arsênio(III), As_2O_3 , um composto branco, solúvel em água, insípido e que, se administrado com frequência, torna-se difícil de detectar. Era conhecido antigamente como “pó da herança”, pois, ao ser adicionado ao vinho do avô, acelerava a sua morte e o neto poderia tomar conta da herança mais rapidamente!

Em 1832, o químico inglês James Marsh inventou um novo procedimento para a detecção do arsênio. Este teste, agora conhecido como teste de Marsh, combina o hidrogênio, produzido pela reação do zinco com ácido sulfúrico, com uma amostra do suposto veneno. Se o As_2O_3 estiver presente na amostra, ele vai reagir com o hidrogênio, produzindo um gás tóxico, a arsina (AsH_3). Quando a arsina é aquecida, ela decompõe-se para formar arsênio, que é identificado pelo seu brilho metálico. O teste de Marsh é na realidade um dissuasor de assassinatos por As_2O_3 . No entanto, ele foi inventado tarde demais para ser de qualquer valia para Napoleão, caso ele tenha sido, de fato, vítima de envenenamento por arsênio.

Montagem experimental para o teste de Marsh. Ácido sulfúrico é adicionado a zinco metálico e a uma solução de óxido de arsênio(III). O hidrogênio produzido reage com o As_2O_3 , produzindo arsina (AsH_3). Por aquecimento, a arsina decompõe-se em arsênio elementar, de aspecto metálico, e hidrogênio gasoso.



Nos anos 1990, surgiram fatos novos sobre este caso, quando foi detectado arseniato de cobre (CuHAsO_4) em uma amostra de papel de parede do seu quarto de desenho. Este produto é um pigmento verde comumente utilizado no tempo de Napoleão. Da discussão surgiu a teoria de que o clima úmido de Santa Helena poderia ter provocado o aparecimento de mofo no papel de parede. Para se livrar do arsênio, os fungos do mofo poderiam tê-lo convertido em trimetil arsina $[(\text{CH}_3)_3\text{As}]$, um composto volátil e altamente venenoso. A exposição prolongada a estes vapores pode ter arruinado a saúde de Napoleão, bem como ter contribuído para a presença de arsênio no seu organismo, embora esta não tenha sido a sua principal causa de morte. Esta nova teoria é embasada pelo fato de os convidados habituais de Napoleão sofrerem de distúrbios gastrointestinais e outros sintomas de envenenamento por arsênio e que a saúde deles melhorava sempre que passavam mais tempo nos jardins, o principal *hobby* na ilha.

Provavelmente nunca saberemos se a morte de Napoleão foi causada por envenenamento com arsênio intencional ou acidental, mas este exercício histórico é um exemplo fascinante do uso da análise química. A análise química tem um papel importante não só na química forense, mas também na pesquisa pura e em aplicações práticas, por exemplo, o controle de produtos comerciais e os diagnósticos médicos.

Questões químicas

1. A técnica utilizada para detectar o arsênio no cabelo de Napoleão denomina-se *ativação por nêutrons*. Quando o As-75 é bombardeado com um feixe de nêutrons de alta energia, ele é convertido no seu isótopo radioativo As-76 . A energia dos raios γ emitidos pelo isótopo radioativo é característica do arsênio e a intensidade desses raios indica qual é a quantidade de arsênio presente na amostra. Com esta técnica podem ser detectadas quantidades da ordem de 5 ng ($5 \times 10^{-9} \text{ g}$) de arsênio em amostras de 1 g de material. (a) Escreva os símbolos para os dois isótopos do As, evidenciando o número de massa e o número atômico. (b) Mencione duas vantagens da técnica de ativação por nêutrons, em vez da análise química, na detecção de arsênio.
2. O arsênio não é essencial para o corpo humano. (a) Considerando o seu posicionamento na Tabela Periódica, sugira uma razão para a sua toxicidade. (b) Além do cabelo, onde se deve analisar a acumulação deste elemento em uma suspeita de envenenamento?
3. O teste de Marsh para o arsênio envolve os seguintes passos: (a) produção de hidrogênio gasoso quando se juntam ácido sulfúrico e zinco metálico; (b) reação de hidrogênio com o óxido de As(III) para produzir arsina; (c) conversão da arsina a arsênio por aquecimento. Escreva as equações representativas dos passos referidos e identifique o tipo de reação em cada passo.



Uma amostra do cabelo de Napoleão.