

CAPÍTULO 5

REAÇÕES QUÍMICAS

SUMÁRIO

5.1 Introdução	162
5.2 Conceitos preliminares	162
5.2.1 Fórmulas químicas	162
5.2.1.1 Fórmula estrutural	162
5.2.1.2 Fórmula molecular.....	163
5.2.1.3 Fórmula empírica	163
5.2.2 Mensuração de massa	164
5.2.2.1 Tipos de massa	164
5.2.2.2 Mol.....	165
5.2.3 Composição estequiométrica	165
5.3 Leis fundamentais da química.....	166
5.3.1 Lei da conservação da massa.....	167
5.3.2 Lei das proporções definidas.....	168
5.3.3 Lei das proporções múltiplas.....	169
5.3.4 Lei das massas de combinação	169
5.3.5 Lei dos volumes de combinação	170
5.3.6 Princípio de Avogadro	170
5.4 Reações químicas	170
5.4.1 Cálculos estequiométricos.....	172
5.4.1.1 Exemplos de fórmulas químicas e cálculos estequiométricos.....	172
5.4.1.2 Reagente limitante e reagente em excesso	174
5.4.1.3 Rendimento de uma reação	175
5.4.1.4 Reações consecutivas.....	176
5.4.1.5 Misturas.....	176
5.5 Classificação geral das reações químicas.....	176
5.5.1 Reações de síntese e combinação	176
5.5.2 Reações de decomposição	176
5.5.3 Reações de substituição	177
5.5.4 Reações de dupla substituição (decomposição)	178

5.5.5 Reações redox (oxidação-redução)	178
5.6 Cinética química	178
5.6.1 Fatores que influenciam na velocidade de reação	179
5.6.2 O complexo ativado.....	180
5.6.3 Catalisadores e inibidores	182
5.7 Equilíbrio químico	182
5.7.1 O princípio de Le Châtelier	183
5.7.2 Lei do equilíbrio químico.....	184
5.7.3 Equilíbrio químico e velocidade de reação	184
5.8 Referências bibliográficas do capítulo	187

5 REAÇÕES QUÍMICAS

Objetivos deste capítulo

Finalizado o capítulo, o aluno será capaz de:

- definir os termos: massa de fórmula, massa molecular e mol, e mostrar a relação entre eles;
- reconhecer o número de Avogadro e sua relação com o conceito de mol;
- interpretar o balanceamento de equações em termos de partículas, moles ou massa;
- efetuar cálculos estequiométricos.

5.1 Introdução

A poluição atmosférica é um exemplo prático da cinética química, que envolve reações em cadeia (quando espécies intermediárias que se consomem em uma etapa são geradas em etapas posteriores). O resultado é uma sequência de etapas que se repetem continuamente, como anéis de uma corrente, até que a corrente termina ou a matéria acaba.

Alguns exemplos das reações químicas em cadeia se apresentam em forma de chamas, explosões de gases ou poluição.

Vejam os dois exemplos de poluição fotoquímica. O mais antigo “smog de Londres” (provoca a irritação dos brônquios) é uma mistura de fumaça e neblina. Partículas de fumaça derivadas da combustão de carvão atuam como núcleos de condensação sobre os quais condensam gotas de neblina. A neblina é uma mistura de SO_2 (e SO_3) e umidade. É dramática nas primeiras horas da manhã e parece piorar ao amanhecer, isso devido à oxidação, induzida pela luz solar, do SO_2 seguida pela reação com a umidade para formar o aerossol H_2SO_4 . O outro tipo de “smog” recebe o nome de “smog fotoquímico de Los Angeles” (provoca a irritação dos olhos e de plantas). Não tem relação com a neblina e tende a piorar pela tarde.

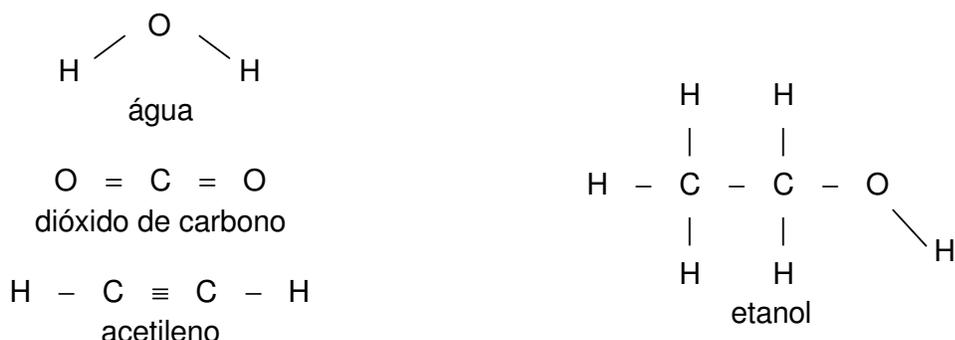
5.2 Conceitos preliminares

5.2.1 Fórmulas químicas

As fórmulas químicas são usadas para representar compostos ou agregados de átomos, utilizando apenas os símbolos dos elementos que os compõe. Vários tipos de fórmulas químicas são úteis, pois indicam o número de cada átomo, o tipo de ligação entre os átomos (simples, dupla etc), a ordem em que se ligam os átomos, que são informações importantes sobre os compostos.

5.2.1.1 Fórmula estrutural

A fórmula estrutural de uma substância não fornece apenas o número de cada tipo de átomo na molécula, mas também mostra como eles estão ligados entre si no interior da molécula. Vejam alguns exemplos de fórmulas estruturais:



5.2.1.2 Fórmula molecular

Fórmula que emprega símbolos e índices para indicar os átomos de um composto e sua quantidade na molécula. Por exemplo, uma molécula de água consiste em 2 átomos de hidrogênio e um átomo de oxigênio, assim, a fórmula molecular da água é H_2O . No caso de uma molécula de sacarose, que é formada por 12 átomos de carbono, 22 átomos de hidrogênio e 11 átomos de oxigênio, sua fórmula molecular é $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$. O oxigênio é encontrado no ar como moléculas diatômicas O_2 . O enxofre geralmente consiste em moléculas octatômicas S_8 . Como é possível perceber pelos exemplos, esta fórmula fornece o número efetivo de átomos de cada elemento presentes na molécula.

Alguns grupos de átomos como NO_3 , NO_2 , SO_4 , SO_3 , comportam-se como entidades únicas. Por exemplo, o sulfato de amônio, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, utilizado em fertilizantes, apresenta duas dessas unidades. Existem certas substâncias que formam cristais com moléculas de H_2O quando suas soluções evaporam. Estes cristais são chamados de hidratos. Exemplo: $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ sulfato de cobre, fungicida usado na agricultura, apresenta-se como cristais azuis e quando aquecido torna-se um pó branco de CuSO_4 .

5.2.1.3 Fórmula empírica

Este tipo de fórmula dá somente o número relativo dos átomos de diferentes elementos presentes em um composto, sendo que tais números são expressos como a razão mais simples. Geralmente, esta fórmula é obtida de resultados experimentais, quando apenas se descobre a composição percentual dos elementos do composto, e é por isso que esta fórmula recebe o nome de empírica.

Um exemplo, a fórmula empírica da glicose, a qual é composta por átomos de carbono, hidrogênio e oxigênio na razão de 1:2:1, é CH_2O . A fórmula molecular de uma substância é sempre um múltiplo inteiro de sua fórmula empírica. A fórmula molecular da glicose é $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$, ou seja, 6 vezes sua fórmula empírica.

Substâncias que não são compostas por moléculas podem ser representadas simplesmente por sua fórmula empírica. Por exemplo, o NaCl tem uma estrutura onde o número de átomos de sódio e de átomos de cloro são iguais ao longo do sólido. Deduz-se que fórmulas empíricas podem ser escritas para todos os compostos enquanto que fórmulas moleculares são escritas somente para compostos moleculares.

<i>Substância</i>	<i>Fórmula molecular</i>	<i>Fórmula empírica</i>
Água	H ₂ O	H ₂ O
Amônia	NH ₃	NH ₃
Dióxido de carbono	CO ₂	CO ₂
Sacarose (açúcar de cana)	C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁	C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁
Frutose (açúcar de fruta)	C ₆ H ₁₂ O ₆	CH ₂ O
Oxigênio	O ₂	O
Enxofre	S ₈	S
Acetileno	C ₂ H ₂	CH
Benzeno	C ₆ H ₆	CH
Carbeto de silício (Carborundum)		SiC
Cloreto de sódio (sal de cozinha)		NaCl
Cloreto de cálcio		CaCl ₂
Nitrato de sódio		NaNO ₃

Tabela 5.1 - Fórmulas moleculares e empíricas de alguns compostos.

5.2.2 Mensuração de massa

5.2.2.1 Tipos de massa

A massa de um átomo qualquer é muito pequena para ser expressa em gramas. Assim, uma unidade mais conveniente para expressar a massa de átomos seria aquela que fosse muito menor que o grama, melhorando a precisão na sua indicação ao evitar a utilização de dezenas de casas decimais.

A massa atômica é normalmente expressa em uma unidade muito pequena, chamada de unidade de massa atômica, cuja abreviatura é u. Uma unidade de massa atômica é definida como sendo $\frac{1}{12}$ da massa do isótopo mais comum do carbono, ¹²C. Os valores de massa atômica dos elementos, dados nas tabelas periódicas, são expressos em u, variando apenas a quantidade de algarismos significativos de uma tabela para outra.

A massa de uma molécula é a soma das massas atômicas dos átomos que a compõem e é chamada massa molecular. Por exemplo, a massa molecular da água, cuja fórmula molecular é H₂O, é 2x1u+16u=18u.

A soma das massas dos átomos de uma fórmula empírica é chamada de massa de fórmula. O termo massa de fórmula indica a soma das massas de qualquer fórmula (molecular ou empírica). Para uma substância molecular, os termos massa molecular e massa de fórmula são equivalentes. Para substâncias não-moleculares, o grupo de átomos mostrado na fórmula empírica é chamado fórmula

unitária, e sua massa, massa de fórmula. Por exemplo, a fórmula empírica do cloreto de cálcio é CaCl_2 , que é a fórmula unitária. A massa de fórmula de uma fórmula unitária de CaCl_2 é $40u + 2 \times 35,5u = 111u$.

5.2.2.2 Mol

O mol é a unidade de medida fundamental* que possibilita expressar o número de átomos ou de moléculas de qualquer sistema químico. Como o átomo é algo muito pequeno para ser contado, o mol surge como uma solução prática para contar átomos e moléculas, sendo o mol um pacote com um número definido de átomos (ou moléculas). É uma unidade para descrever grandes quantidades de objetos, derivada de idéia semelhante à idéia de dúzia.

O mol, por definição equivale ao número de átomos de carbono contidos em exatamente 12g de ^{12}C . Este valor é chamado número de Avogadro e é igual a $6,02 \times 10^{23}$. Desta forma, um mol é a quantidade de material que contém o “número de Avogadro” de partículas. Assim como uma dúzia de átomos de hélio seria o mesmo que 12 átomos de hélio, 1 mol de átomos de hélio equivale a $6,02 \times 10^{23}$ átomos de hélio; 1 mol de elétrons é igual a $6,02 \times 10^{23}$ elétrons e 1 mol de íons Na^+ equivale a $6,02 \times 10^{23}$ íons Na^+ .

O número de Avogadro é o número de átomos de qualquer elemento que devem ser reunidos com a finalidade de que o grupo inteiro apresente a massa em gramas numericamente igual à massa atômica dada em u do elemento. Por exemplo, a massa atômica de um átomo de oxigênio, que pode ser obtida na tabela periódica, é igual a 16u; 1 mol de átomos de oxigênio, que são $6,02 \times 10^{23}$ átomos de oxigênio, tem massa igual a 16g; 2 mols de átomos de oxigênio possuem 32g. Uma molécula de H_2O apresenta massa igual a 18u; 1 mol de moléculas de H_2O tem massa igual a 18g.

Do mesmo modo como usamos mols de átomos e mols de moléculas, podemos quantificar fórmulas unitárias pelo mol. Por exemplo, 1 mol de fórmula unitária de carbeto de silício (SiC) é $6,02 \times 10^{23}$ fórmulas unitárias. A massa de uma fórmula unitária é igual a $28u + 12u = 40u$, e a massa de 1 mol de fórmulas unitárias é o mesmo número, mas expresso em gramas.

5.2.3 Composição estequiométrica

A composição estequiométrica ou fórmula estequiométrica é o estudo da relação entre a fórmula de um composto e a proporção de seus elementos constituintes.

Qualitativamente, a fórmula química representa o nome de uma substância, mostrando quais elementos compõem a substância.

Quantitativamente, a fórmula representa uma molécula ou é uma fórmula unitária de uma substância, e indica o número de cada tipo de átomo em uma molécula ou fórmula unitária. A fórmula química também é usada para representar um mol de moléculas ou fórmulas unitárias de uma substância, especificando o número de mols de átomos de cada elemento existente neste um mol. Por exemplo, um mol de moléculas de nicotina ($\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2$), consiste em 10 mols de átomos de carbono, 14 mols de átomos de hidrogênio e 2 mols de átomos de nitrogênio.

* Mol é unidade oficial do SI, correspondente a uma coleção ou grupo de números de Avogadro de átomos, expressando quantidade de massa.

(JOURNAL OF MATERIALS EDUCATION) Na química e cristalografia clássicas, acreditava-se que compostos inorgânicos tinham composições definidas pela valência dos átomos (lei de Dalton) e que os átomos eram dispostos em uma estrutura ideal e completamente ordenada com todos os lugares ocupados. No início do século XX, entretanto, foi verificado que muitos compostos inorgânicos, na verdade, tinham composições variáveis, e hoje é inteiramente aceito que uma composição estequiométrica exata, como todas as outras composições, existe apenas a pressões parciais definidas dos compostos a uma dada temperatura. Os desvios das composições estequiométricas, chamados não-estequiometria, são também muito comuns em muitos óxidos inorgânicos, especialmente naqueles onde os cátions podem existir em vários estados de valência (...). Exemplos de tais sistemas óxidos são os óxidos de metais de transição (FeO, MnO, NiO e CoO), óxidos de terras raras (CeO₂, PrO₂) e óxidos de actínídeos (UO₂, PuO₂).

Hoje está também bem estabelecido que o comportamento de óxidos inorgânicos assim como o de outros compostos é determinado pela concentração e pelo tipo dos defeitos presentes. Entre as propriedades controladas pela presença de defeitos, em principalmente óxidos não-estequiométricos, podem ser relacionadas: reatividade química (oxidação, corrosão), difusão (por exemplo, sinterização em cerâmica), dimensões da rede cristalina, propriedades mecânicas (fluência), propriedades elétricas (semi-condução, condução iônica), propriedades óticas e condutividade térmica.

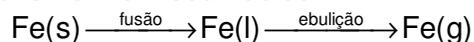
(...) a temperaturas acima do zero absoluto, todos os compostos contêm defeitos pontuais intrínsecos do tipo Schottky ou Frenkel. Estes defeitos estão geralmente presentes em uma concentração muito pequena e são caracteristicamente formados simultaneamente e em número equivalente, não podendo produzir desvios de composição estequiométrica. Em alguns óxidos, entretanto, grandes concentrações de defeitos podem ser formadas se o óxido puder reagir com oxigênio gasoso na atmosfera circundante. Isto pode criar principalmente compostos não-estequiométricos que algumas vezes são denominados “grosseiramente” por sistemas não-estequiométricos.

(do artigo Introduction to defects in nonstoichiometric binary oxides de O. Toft Sørensen; traduzido por J. F. R. Lucas)

5.3 Leis fundamentais da química

Pode-se classificar as transformações da matéria em dois tipos: transformações físicas e transformações químicas.

As transformações físicas não alteram a composição química das substâncias, alteram apenas seu estado físico. Nos fenômenos físicos, os átomos das substâncias que participam da transformação não sofrem alteração nem na disposição de seus elétrons nem em seu núcleo.

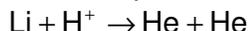


Já as transformações químicas alteram a composição química das substâncias envolvidas. Nos fenômenos químicos podem ocorrer dois tipos de alteração:

- na configuração eletrônica, que acontecem nas reações químicas clássicas



- no núcleo atômico, que acontecem nas reações nucleares onde a configuração eletrônica e o núcleo se modificam, devido à neutralização de forças eletromagnéticas que mantêm unidos os prótons e nêutrons



Na ciência, as leis são derivadas de experiências e têm uma validade determinada pela precisão do experimento e o número de casos investigados, podendo ser abandonada em favor de um conceito mais geral.

A observação minuciosa de muitas reações químicas ao longo do tempo revelou um conjunto de coincidências que, tornando-se consistentes, passaram a ser conhecidas como leis das transformações químicas.

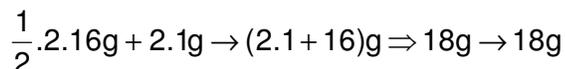
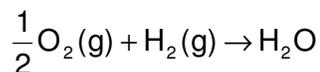
Leis das transformações químicas	Leis Ponderais	Conservação da massa - Lavoisier (1774) Proporções definidas - Proust (1801) Proporções múltiplas - Dalton (1803) Massas de combinação - Richter-Wenzel
	Leis Volumétricas	Volume de combinação - Gay-Lussac (1808) Princípio de Avogadro (1811)

Tabela 5.2 - Leis das transformações químicas.

5.3.1 Lei da conservação da massa

Foi Antoine Lavoisier, químico francês que, em 1774, demonstrou que a combustão era a reação das substâncias com oxigênio. Também verificou que, se a reação é realizada em recipiente fechado a massa inicial é igual à massa final. Essas observações formaram a base da lei da conservação da massa: “nenhuma quantidade de massa é criada ou destruída durante uma reação química. Não é mensurável o ganho ou perda de massa”. A lei da conservação da massa foi explicada com sucesso por Dalton na ocasião da construção do seu modelo atômico.

Entretanto, Einstein mostrou que existe uma relação entre massa e energia ($E = mc^2$), ou seja, variações de energia que ocorrem durante as reações químicas vêm acompanhadas de variações de massa. Os físicos consideram massa e energia diferentes, mas interconvertíveis. Isto é importante em processos nucleares, pois os efeitos são tão pronunciados que até alterações de massa podem ser medidas, mas nas reações químicas, as variações de massa são extremamente pequenas para serem detectadas porque as variações de energia são muito pequenas comparadas com as das reações nucleares. Por exemplo, a variação de energia associada a uma reação de 2g de H_2 com 16g de O_2 é equivalente a uma variação de massa de 10^{-9} g. As balanças analíticas mais sensíveis podem detectar apenas diferenças de 10^{-6} a 10^{-7} g. Conseqüentemente, dentro da química usual, não há nenhum aumento ou decréscimo observável acompanhando a reação química. Exemplificando isso na reação de formação da água:



Depois de Einstein, a lei da conservação da massa deve ser considerada apenas como uma restrição do princípio da conservação da energia. A lei da conservação pode ser então descrita como: “a massa da matéria e a energia do universo são constantes e interconvertíveis”.

5.3.2 Lei das proporções definidas

Muitos químicos foram levados a investigar aspectos quantitativos das reações químicas e suas observações os conduziram a outra importante lei da química, a lei da composição constante ou lei das proporções definidas. Esta lei, estabelecida por Proust em 1801, descreve a propriedade mais importante de um composto, sua composição fixa: “cada componente de um composto tem sua composição em massa definida e característica” ou “para formar um certo composto, seus elementos constituintes combinam-se sempre na mesma proporção de massa, independentemente da origem ou modo de preparo”. Por exemplo, uma amostra de NaCl (58,45g/mol) é sempre composta por 39,44% de Na (23g/mol) e 60,66% de Cl (35,45g/mol).

A fig. 5.1 mostra o comportamento de uma reação química quando se tenta quebrar a lei das proporções definidas adicionando uma quantidade maior de um reagente a fim de modificar a proporção do produto.

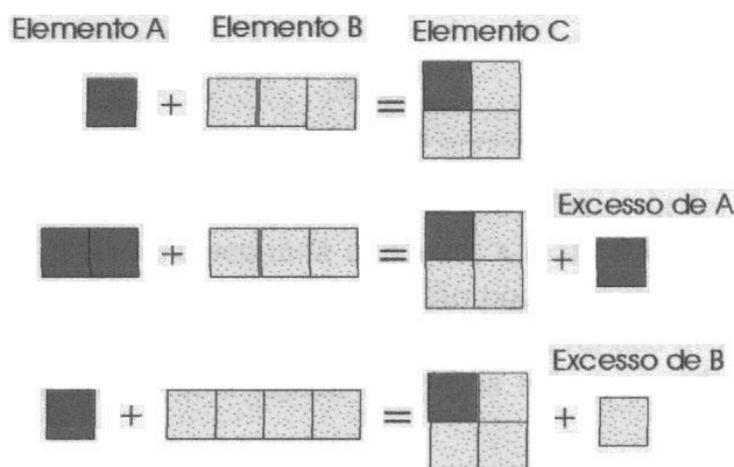


Figura 5.1 - Ilustração esquemática da composição constante do elemento genérico C.

Na realidade, a lei das proporções definidas em muitos casos é uma aproximação do comportamento observado. A composição em massa de um composto depende das massas atômicas dos elementos constituintes. Para os elementos formados por mais de um isótopo varia. Consequentemente, a composição da substância depende da fonte da matéria e desta forma, a lei não é seguida. Um dos casos mais críticos é apresentado pelo boro, cuja massa atômica varia de B^{10} 10,82g/mol e B^{11} 10,84g/mol. Para outros elementos, a variação de massa atômica é menor, dependendo da precisão do trabalho.

5.3.3 Lei das proporções múltiplas

Quando dois elementos se unem para formar um composto, para qualquer quantidade fixa de um dos elementos a relação em que se encontra o outro é uma relação numérica simples.

A lei das proporções múltiplas diz que: “se dois elementos formam mais de um composto, então as diferentes massas de um deles que se combinam com a mesma massa de outro guardam entre si uma razão de números inteiros”.

Na fig. 5.2, tem-se a demonstração de dois reagentes A e B em uma primeira reação formando um produto C e em outra reação formando um produto D. Observa-se que em ambos os casos, a razão de A por B é uma razão entre números inteiros.

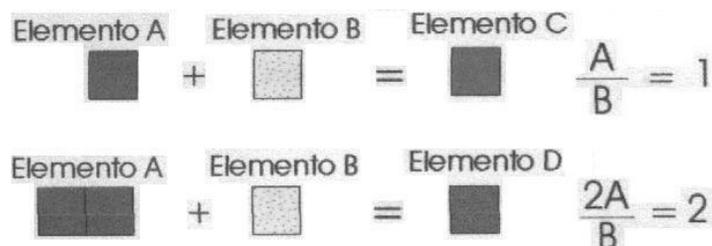
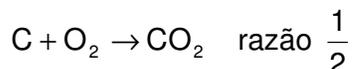
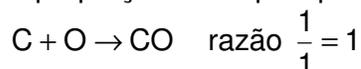


Figura 5.2 - Exemplo esquemático da lei das proporções múltiplas.

Vejamos agora a lei das proporções múltiplas para duas razões conhecidas:



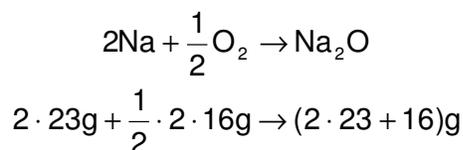
Na primeira reação ocorre a formação do monóxido de carbono cuja proporção de carbono por oxigênio é uma razão de números inteiros de resultado igual a 1. Na segunda reação, temos a formação do dióxido de carbono, cuja relação carbono por oxigênio é uma razão de números inteiros $\frac{1}{2}$.

A lei das proporções múltiplas juntamente com a lei das proporções definidas serviu de base para a construção de uma tabela de pesos atômicos relativos e pesos moleculares publicada por Dalton.

5.3.4 Lei das massas de combinação

Massas de elementos diferentes que se combinam com uma mesma massa de um elemento dado, fornecem a relação com que esses elementos se combinam entre si, em múltiplos ou em submúltiplos dessas massas.

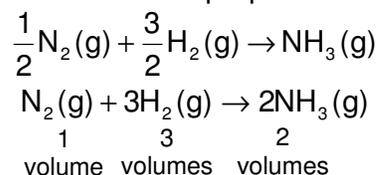
Por exemplo, 1g de H se combina com 8g de O para formar água e com 23g de Na para formar hidreto de sódio. A proporção em que se combinam o O com o Na para formar óxido de sódio é $\frac{8}{23}$.



$$\text{razão} \frac{\text{massa O}}{\text{massa Na}} = \frac{16\text{g}}{2 \cdot 23\text{g}} = \frac{8}{23}$$

5.3.5 Lei dos volumes de combinação

Quando medidos sob as mesmas condições de temperatura e pressão, os volumes dos reagentes e produtos gasosos que participam de uma reação estão em uma relação simples de números inteiros e pequenos.



5.3.6 Princípio de Avogadro

Volumes iguais de gases diferentes quando medidos nas mesmas condições de temperatura e pressão contêm o mesmo número de moléculas.

Exemplo:

Um recipiente vazio com massa de 70g é preenchido com O_2 e a massa atinge 72g. Posteriormente, outro gás desconhecido é colocado resultando em uma massa de 72,72g. Qual a massa molecular do segundo gás, estando os dois gases em iguais condições?

$$\frac{n \text{ moléculas de } \text{O}_2}{n \text{ moléculas de } \text{X}_2} = \frac{2,00\text{g}}{2,75\text{g}} \Rightarrow$$

$$\frac{1 \text{ mol de moléculas de } \text{O}_2}{1 \text{ mol de moléculas de } \text{X}_2} = \frac{(2 \cdot 16)\text{g}}{x} = \frac{2,00\text{g}}{2,75\text{g}} \Rightarrow x = 44\text{g de } \text{X}_2$$

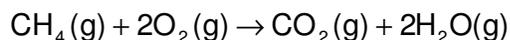
Derivado do princípio de Avogadro e da lei do gás ideal ($PV=nRT$), tem-se que o volume ocupado por 1 mol de qualquer gás (considerando seu comportamento como ideal), a temperatura de 273K (0°C) e a pressão de 1atm (condições normais de temperatura e pressão ou CNTP) é sempre igual a 22,4L. Este valor é conhecido como volume molar de um gás ideal.

5.4 Reações químicas

Nos capítulos precedentes, estudamos teoria atômica, a tabela periódica e as ligações químicas e aprendemos sobre a estrutura dos átomos individuais, a periodicidade das propriedades e conhecemos as forças que mantêm unidos os átomos e moléculas. Neste capítulo, estudaremos alguns conceitos essenciais da química geral e assumiremos uma linguagem comum em laboratório.

De certo modo, aprender química é como aprender uma língua nova. Podemos dizer que os elementos com seus símbolos compõem o alfabeto, as fórmulas são as palavras e as equações químicas são as sentenças. Conhecemos o alfabeto e sabemos as regras para formar palavras. Vejamos agora as nossas sentenças.

Uma equação química representa uma reação, processo de transformação de átomos ou moléculas em outras substâncias, em igual ou diferente estado físico. Um exemplo:



Nesta equação, os reagentes são as moléculas de metano e oxigênio, posicionados à esquerda da seta. Os produtos são os mesmos átomos, mas rearranjados diferentemente na forma de dióxido de carbono e água, à direita da seta. A seta pode ser lida como “reage para formar”, “produz” etc. Os índices entre parênteses fornecem informações adicionais sobre o estado em que se encontram as substâncias, ou melhor:

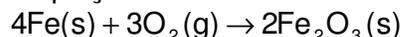
- (s) significa substância em estado sólido;
- (l) significa substância em estado líquido;
- (g) significa substância na forma de gás;
- (aq) significa que a substância está dissolvida em água (solução aquosa).

A equação, que representa a combustão do metano (gás natural), pode ser lida como “uma molécula de metano combina-se com duas moléculas de oxigênio para formar uma molécula de dióxido de carbono e duas moléculas de água gasosa (vapor)”.

A nossa equação está balanceada, o que demonstra que os átomos são conservados na reação. Isso significa que os mesmos átomos que compõem os reagentes, formarão os produtos ao final da reação, não havendo criação nem destruição de átomos, conforme a lei da conservação.

O papel da equação química é representar o processo químico, a reação química, descrevendo-a qualitativamente e quantitativamente de forma breve e precisa. Qualitativamente, uma equação química mostra quais são os reagentes e produtos envolvidos na reação. Como vimos, o estado físico em que se apresentaram as substâncias envolvidas também pode ser indicado na equação. Outro princípio qualitativo é não representar as substâncias que não são usadas na reação, mesmo que estejam presentes no sistema da reação. Por exemplo, na reação da combustão do metano, utilizou-se o CH_4 do gás natural e o O_2 do ar, mas o gás natural nem o ar entraram na equação.

Quantitativamente, uma equação balanceada especifica uma relação numérica das quantidades (átomos, moléculas, fórmulas unitárias etc, mols de átomos, de moléculas, de fórmulas unitárias etc) de reagentes e de produtos de uma reação. Por exemplo, para a equação



há duas interpretações quantitativas:

- em termos de quantidades microscópicas, tem-se que 4 átomos de ferro combinam-se com 3 moléculas de oxigênio para formar 2 fórmulas unitárias de óxido de ferro;
- em termos de quantidades macroscópicas, tem-se que 4 mols de átomos de ferro combinam-se com 3 mols de moléculas de oxigênio para formar 2 mols de fórmulas unitárias de óxido de ferro.

Os coeficientes da equação balanceada descrevem razões fixas das quantidades dos reagentes e produtos. Assim, a equação anterior estabelece que ferro e oxigênio são consumidos, e óxido de ferro é formado em uma razão de 4 mols átomos de Fe : 3 mols de moléculas de O_2 : 2 mols de fórmulas unitárias de Fe_2O_3 .

5.4.1 Cálculos estequiométricos

São os cálculos que, baseados na equação química de uma reação, permitem relacionar as quantidades de reagentes e produtos da reação. Uma equação química balanceada expressa a quantidade equivalente de reagentes e produtos e os seus coeficientes indicam a relação de números de mols das espécies dos reagentes e produtos.

A seguir, apresentamos um pequeno roteiro para cálculos estequiométricos:

1. Escreva a equação química.
2. Acerte os coeficientes através de balanceamento o que fornecerá a relação de mols.
3. Relacione as massas dos reagentes e dos produtos consultando os valores de massa atômica na tabela periódica.
4. Estabeleça as proporções.
5. Faça as conversões de unidade que forem necessárias.
6. Calcule a incógnita "x" (o que se pede no problema).

5.4.1.1 Exemplos de fórmulas químicas e cálculos estequiométricos

A cada ano são sintetizados milhares de compostos e o primeiro passo para caracterizá-los é através da composição percentual a partir de uma análise qualitativa. Pela análise quantitativa, chega-se posteriormente à quantidade real de cada átomo do composto.

Tomemos como exemplo a cafeína. Em uma amostra de 100g de cafeína, encontram-se 49,48g de carbono, 5,19g de hidrogênio, 28,85g de nitrogênio e 16,48g de oxigênio.

Transformam-se as massas em mols efetuando uma regra de três simples com os valores de massa atômica obtidos na tabela periódica:

$$\frac{1 \text{ mol de átomos de C}}{x_C} = \frac{12,01\text{g}}{49,48\text{g}} \Rightarrow x_C = 4,123 \text{ mols de átomos de C}$$

$$\frac{1 \text{ mol de átomos de H}}{x_H} = \frac{1,008\text{g}}{5,19\text{g}} \Rightarrow x_H = 5,149 \text{ mols de átomos de H}$$

$$\frac{1 \text{ mol de átomos de N}}{x_N} = \frac{14,01\text{g}}{28,85\text{g}} \Rightarrow x_N = 2,060 \text{ mols de átomos de N}$$

$$\frac{1 \text{ mol de átomos de O}}{x_O} = \frac{16,00\text{g}}{16,48\text{g}} \Rightarrow x_O = 1,030 \text{ mols de átomos de O}$$

Assim, nosso composto ficaria $C_{4,123}H_{5,149}N_{2,060}O_{1,030}$. Dividindo-se os índices pelo menor deles, ou seja, por 1,030, obtemos como fórmula empírica da cafeína $C_4H_5N_2O$.

Sabendo-se que a massa molecular da cafeína é igual a 194,1g (massa de 1mol de moléculas de cafeína), podemos então deduzir sua fórmula molecular da seguinte forma:

$$12\text{g} \cdot x_C \cdot n + 1,008\text{g} \cdot x_H \cdot n + 14,01\text{g} \cdot x_N \cdot n + 16,00\text{g} \cdot x_O = 194,1\text{g} \Rightarrow$$

$$12 \cdot 4,123 \cdot n + 1,008 \cdot 5,149 \cdot n + 14,01 \cdot 2,060 \cdot n + 16,00 \cdot 1,030 = 194,1\text{g} \Rightarrow$$

$$99,95 \cdot n = 194,1 \Rightarrow n = 2$$

Multiplicando os índices da fórmula empírica por $n = 2$, temos a fórmula molecular $C_8H_{10}N_4O_2$ para a cafeína.

Outros cálculos:

Quantos mols de átomos de C, H, N e O existem em 0,15 mol de moléculas de cafeína ($C_8H_{10}N_4O_2$)?

$$\frac{1 \text{ mol de moléculas de } C_8H_{10}N_4O_2 - 8 \text{ mols de átomos de C}}{0,15 \text{ mol de moléculas de } C_8H_{10}N_4O_2 - x} \Rightarrow$$

$$x = 1,2 \text{ mols de átomos de C}$$

$$\frac{1 \text{ mol de moléculas de } C_8H_{10}N_4O_2 - 10 \text{ mols de átomos de H}}{0,15 \text{ mol de moléculas de } C_8H_{10}N_4O_2 - x} \Rightarrow$$

$$x = 1,5 \text{ mols de átomos de H}$$

$$\frac{1 \text{ mol de moléculas de } C_8H_{10}N_4O_2 - 4 \text{ mols de átomos de N}}{0,15 \text{ mol de moléculas de } C_8H_{10}N_4O_2 - x} \Rightarrow$$

$$x = 0,6 \text{ mols de átomos de N}$$

$$\frac{1 \text{ mol de moléculas de } C_8H_{10}N_4O_2 - 2 \text{ mols de átomos de O}}{0,15 \text{ mol de moléculas de } C_8H_{10}N_4O_2 - x} \Rightarrow$$

$$x = 0,3 \text{ mols de átomos de O}$$

Qual a massa em gramas de uma molécula de cafeína, sabendo-se que sua massa molecular é 194,1g?

Sabemos que 1 mol de moléculas equivale a $6,02 \times 10^{23}$ moléculas, assim:

$$\frac{6,02 \times 10^{23} \text{ moléculas de } C_8H_{10}N_4O_2 - 194,1g}{1 \text{ molécula} - x} \Rightarrow x = 3,224 \times 10^{-22} \text{ g/molécula}$$

Quantos átomos de C, H, N e O existem em 1 mol de moléculas de cafeína ($C_8H_{10}N_4O_2$)?

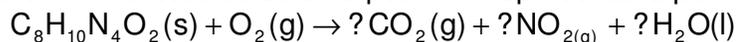
$$\frac{1 \text{ mol de moléculas de } C_8H_{10}N_4O_2 - 8 \text{ mols de átomos de C}}{1 \text{ mol de átomos de C} = \frac{6,02 \times 10^{23} \text{ átomos de C}}{x}} \Rightarrow x = 4,816 \times 10^{24} \text{ átomos de C}$$

$$\frac{1 \text{ mol de moléculas de } C_8H_{10}N_4O_2 - 10 \text{ mols de átomos de H}}{10 \text{ mol de átomos de H} = \frac{6,02 \times 10^{23} \text{ átomos de H}}{x}} \Rightarrow x = 6,02 \times 10^{24} \text{ átomos de H}$$

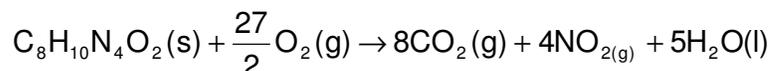
$$\frac{1 \text{ mol de moléculas de } C_8H_{10}N_4O_2 - 4 \text{ mols de átomos de N}}{4 \text{ mol de átomos de N} = \frac{6,02 \times 10^{23} \text{ átomos de N}}{x}} \Rightarrow x = 2,408 \times 10^{24} \text{ átomos de N}$$

$$\frac{1 \text{ mol de moléculas de } C_8H_{10}N_4O_2 - 2 \text{ mols de átomos de O}}{2 \text{ mol de átomos de O} = \frac{6,02 \times 10^{23} \text{ átomos de O}}{x}} \Rightarrow x = 1,204 \times 10^{24} \text{ átomos de O}$$

A reação de combustão da cafeína pode ser representada por:



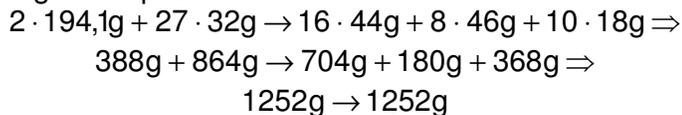
que balanceada fica



Para eliminar a fração, multiplicamos toda a equação por 2:



A equação balanceada informa não apenas quantos mols se tem, mas a massa de cada reagente e produto:



demonstrando assim a lei da conservação da massa.

Quantos gramas de O_2 são necessários para queimar 1g de cafeína?

$$\frac{388\text{g de } \text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2 - 864\text{g de } \text{O}_2}{1\text{g de } \text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2 - x} \Rightarrow x = 2,23\text{g de } \text{O}_2$$

Quantos gramas de CO_2 , NO_2 e H_2O são produzidos na queima de 1g de cafeína?

$$\frac{388\text{g de } \text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2 - 704\text{g de } \text{CO}_2}{1\text{g de } \text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2 - x} \Rightarrow x = 1,81\text{g de } \text{CO}_2$$

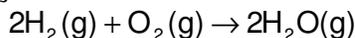
$$\frac{388\text{g de } \text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2 - 368\text{g de } \text{NO}_2}{1\text{g de } \text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2 - x} \Rightarrow x = 0,948\text{g de } \text{NO}_2$$

$$\frac{388\text{g de } \text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2 - 180\text{g de } \text{H}_2\text{O}}{1\text{g de } \text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2 - x} \Rightarrow x = 0,464\text{g de } \text{H}_2\text{O}$$

5.4.1.2 Reagente limitante e reagente em excesso

Nos exemplos do item anterior referentes à combustão da cafeína, todos os cálculos foram feitos para reações completas, reações nas quais os reagentes são totalmente transformados em produtos. Nas reações industriais dificilmente são utilizadas quantidades estequiométricas exatas dos materiais (lei das proporções definidas). Quase sempre se utiliza em excesso um dos reagentes para garantir que a reação requerida permita o máximo de conversão do reagente mais caro.

Por exemplo, na equação



a proporção de mols de moléculas de H_2 e de O_2 é 2:1 que é a razão estequiométrica dos reagentes para esta reação. Se fossem utilizados 2,5 mols de H_2 e 1 mol de O_2 , haveria excesso do reagente H_2 e 0,5 mol dele ficaria sem reagir após a reação. Neste caso, diz-se que o oxigênio é o reagente limitante, pois sua quantidade impede que os 2,5 mols de H_2 sejam consumidos na reação, e que o hidrogênio encontra-se em excesso. Caso fossem utilizados 2 mols de moléculas de H_2 e 1,5 mol de moléculas de O_2 , o H_2 seria o reagente limitante e o O_2 estaria em excesso em 0,5 mol.

Quando o problema fornecer as quantidades de dois reagentes, calcula-se as quantidades em mols de cada reagente presente na reação, compara-as com a razão dos coeficientes da equação balanceada (razão estequiométrica) e identifica-se o reagente em excesso e o reagente limitante. Uma vez identificado o reagente limitante, a quantidade deste (em mols) pode ser usada para calcular as quantidades dos produtos formados.

Exemplo:

3,65 g de H_2 e 26,7 g de O_2 são misturados e reagem. Quantos gramas de H_2O são formados?

Como podemos verificar na equação balanceada anteriormente apresentada, a razão estequiométrica dos reagentes $H_2:O_2$ é 2:1. Calcula-se então o número de mols dos reagentes que entraram na reação

$$\frac{1 \text{ mol de moléculas de } H_2}{x} = \frac{\text{massa molecular de } H_2: 2 \times 1,01 = 2,02 \text{ g}}{3,65 \text{ g}} \Rightarrow x = 1,81 \text{ mol de moléculas de } H_2$$

massa molecular de O_2 : $2 \times 16 = 32 \text{ g}$

$$\frac{1 \text{ mol de moléculas de } O_2}{x} = \frac{32 \text{ g}}{26,7 \text{ g}} \Rightarrow x = 0,834 \text{ mol de moléculas de } O_2$$

A razão real de mols dos reagentes ($H_2:O_2$) presentes na reação é $\frac{1,81}{0,834} = 2,17$. Como esta razão é maior que a razão estequiométrica $\left(\frac{2}{1} = 2\right)$, assim identificamos o H_2 como reagente em excesso. O reagente limitante O_2 (0,834 mol) é totalmente consumido na reação para a formação de água. Com a quantidade de mols de O_2 , podemos agora calcular a quantidade de mols de H_2O formada

$$\frac{1 \text{ mol de moléculas de } O_2}{0,834 \text{ mol de moléculas de } O_2} = \frac{2 \text{ mols de moléculas de } H_2O}{x} \Rightarrow x = 1,67 \text{ mols de moléculas de } H_2O$$

Para calcular a massa de água formada em gramas:

massa molecular de H_2O : $2 \times 1,01 + 16 = 18 \text{ g}$

$$\frac{1 \text{ mol de moléculas de } H_2O}{1,67 \text{ mol de moléculas de } H_2O} = \frac{18 \text{ g}}{x} \Rightarrow x = 30,1 \text{ g de } H_2O$$

É possível representar a quantidade de reagente em excesso através de porcentagem, ou seja

$$\% \text{excesso} = \frac{\text{mols em excesso}}{\text{mols requeridos para reagir com o reagente limitante}} \cdot 100 \quad (6.1)$$

5.4.1.3 Rendimento de uma reação

Geralmente não se obtém a quantidade de produto teoricamente prevista devido a alguns fatores:

- reações secundárias
- conversão incompleta dos reagentes (tendência de estabelecer um equilíbrio e não transformação total)
- perdas: dificuldade de separar o produto do meio da reação por falta de técnica apropriada, deficiência do processo (não conseguir evitar a evaporação, por exemplo), etc.

Em toda a reação, deve-se portanto calcular seu rendimento:

$$R\% = \frac{\text{quantidade real de produto}}{\text{quantidade teórica de produto}} \cdot 100 \quad (5.2)$$

5.4.1.4 Reações consecutivas

No caso de reações consecutivas, deve-se ajustar as reações fazendo-se coincidir os mols iniciais e finais da mesma substância, assim possibilitando fazer cálculos diretos entre a primeira e última reação sem passar pelas etapas intermediárias.

5.4.1.5 Misturas

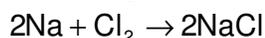
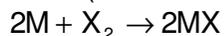
Ajustar as reações e estruturar as proporções referentes a cada componente da mistura. Montar um sistema de equações

5.5 Classificação geral das reações químicas

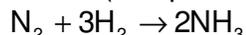
5.5.1 Reações de síntese e combinação

- Combinação de dois elementos:

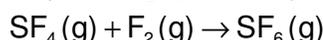
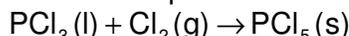
metal + não-metal \rightarrow C (haletos de metais alcalinos)



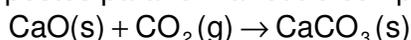
não-metal + não-metal \rightarrow C (compostos binários covalentes)



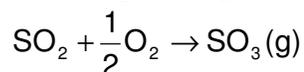
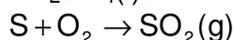
- Combinação de um elemento e um composto:



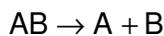
- Combinação de dois compostos para formar outro composto:



Exemplo: fabricação industrial de $H_2SO_4(l)$:

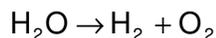


5.5.2 Reações de decomposição

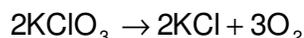


- Decomposição de um composto em dois ou mais elementos:

Exemplo: eletrólise da água:



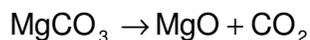
- Decomposição de um composto em um ou mais compostos e um ou mais elementos:



- Decomposição de um composto em dois ou mais compostos:

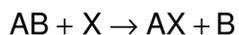


Exemplo: decomposição térmica de $MgCO_3$:



5.5.3 Reações de substituição

Nesse tipo de reação, um elemento substitui outro elemento em um composto.

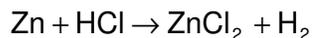
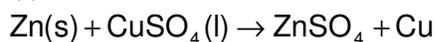
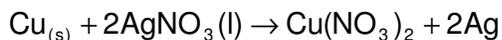


Em solução aquosa, os metais ativos substituem metais menos ativos ou o hidrogênio. Metais ativos são aqueles com baixa energia de ionização e que podem perder elétrons facilmente, transformando-se em cátions.

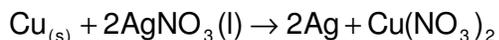
K Na Ca Li Mg	Reagem facilmente com água fria Exemplo: $\text{Na} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NaOH} + \text{H}_2(\text{g})$	Reagem com ácidos Exemplo: $\text{Zn} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{ZnSO}_4 + \text{H}_2(\text{g})$
Al Mn Zn Cr Fe Cd Co Ni	Metais aquecidos reagem com vapor Exemplo: $\text{Mg} + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightarrow \text{MgO} + \text{H}_2(\text{g})$	
Sn Pb	Reagem lentamente com ácidos	
Cu Hg Ag Pt Au	Não liberam hidrogênio de ácidos	

Tabela 5.3 - Séries de atividade dos metais.

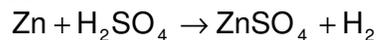
Exemplos:



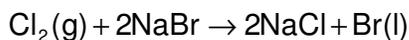
- Metal ativo e sal de metal menos ativo:



- Metal ativo e ácido não oxidante:

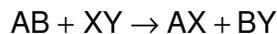


- Não-metal ativo e sal de não-metal menos ativo:

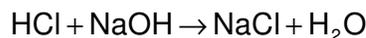


5.5.4 Reações de dupla substituição (decomposição)

Reações onde os íons dos compostos mudam de “companheiro” mas não mudam seu estado de oxidação.



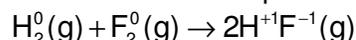
Exemplo:



São reações iônicas típicas de ácidos fortes com bases fortes que formam sais solúveis em água (reação de neutralização).

5.5.5 Reações redox (oxidação-redução)

As reações químicas nas quais há transferência de um ou mais elétrons entre os átomos das substâncias envolvidas, gerando mudanças de número de oxidação, são chamadas reações redox. As reações de substituição sempre são reações redox. Reações de combinação e de decomposição nas quais participam elementos livres (substâncias simples) como reagente ou produto, sempre são redox. Reações de dupla substituição nunca são redox. No exemplo



o número de oxidação do hidrogênio passa de 0 para +1, ou seja, o hidrogênio perde elétrons, sofrendo uma oxidação (aumento algébrico do número de oxidação). Diz-se que o hidrogênio é o agente redutor. Simultaneamente, o nox do flúor passa de 0 para -1, ou seja, ele ganha elétrons, sofrendo uma redução (diminuição algébrica do número de oxidação). Diz-se que o flúor é o agente oxidante.

5.6 Cinética química

A cinética química é o estudo das velocidades e mecanismos das reações químicas. A velocidade de uma reação é a rapidez com que os produtos são formados e os reagentes são consumidos durante a reação. O mecanismo de uma reação é a descrição detalhada das etapas de transformação dos reagentes em produtos, que muitas vezes são suprimidas por uma equação simplificada da reação, que apresenta apenas os reagentes envolvidos e o resultado final.

Para determinar numericamente a velocidade com que um reagente é consumido ou que um produto é formado, é necessário considerar a velocidade média de desaparecimento do reagente ou a de aparecimento do produto, pois estas velocidades variam durante a reação. Por exemplo, para expressar a velocidade média de desaparecimento do reagente A, da reação $A + B \rightarrow C + D$, durante o intervalo de tempo Δt , tem-se:

$$v_m = -\frac{\Delta[A]}{\Delta t} = -\frac{[A]_2 - [A]_1}{t_2 - t_1} \quad (5.3)$$

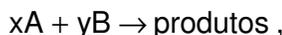
onde $[A]_1$ e $[A]_2$ são, respectivamente, as concentrações molares de A nos instantes t_1 e t_2 . Costuma-se expressar a velocidade de reação por valores positivos, por isso utiliza-se o sinal negativo antes da expressão nos casos de velocidade de consumo de reagentes. A velocidade média varia conforme o intervalo de tempo adotado.

A medida da velocidade em um determinado instante, ou velocidade instantânea, é dada pela taxa de variação da concentração de A com o tempo, expressa matematicamente por $-\frac{d[A]}{dt}$.

A velocidade de uma reação geralmente depende da concentração de um ou mais reagentes. Experimentalmente, verifica-se então que há uma proporcionalidade direta ou inversa entre a velocidade e a concentração desse(s) reagente(s). Com isso, estabelece-se uma constante de velocidade k da reação para todas as concentrações desse(s) reagentes, que varia com a temperatura. Assim, é possível estabelecer uma equação de velocidade que expressa a relação entre a velocidade da reação e as concentrações dos reagentes que a influenciam. Por exemplo, na reação $A + B + C \rightarrow D + E$, onde foi constatado experimentalmente que as concentrações de A e de B influenciam diretamente na velocidade da reação, pode-se dizer que a equação da velocidade é:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A][B]. \quad (5.4)$$

Para cada processo elementar de uma reação química, a equação de velocidade pode ser escrita a partir da estequiometria, por exemplo, se um processo elementar for



a equação de velocidade é

$$v = k[A]^x[B]^y. \quad (5.5)$$

5.6.1 Fatores que influenciam na velocidade de reação

Segundo a teoria das colisões, baseada na teoria cinética dos gases, para que ocorra a reação, por exemplo, $X_2(g) + Y_2(g) \rightarrow 2XY(g)$, uma molécula de X_2 deve colidir com uma molécula Y_2 . Conclui-se que a velocidade da reação depende da frequência de colisões entre as moléculas dos reagentes, representada aqui por Z (número de colisões por segundo). Conseqüentemente, essa freqüência depende das concentrações dos reagentes, pois aumentando-se as concentrações, aumenta-se a probabilidade de ocorrerem colisões. Assim,

$$\text{velocidade} \propto Z [X_2] [Y_2].$$

Para que uma colisão entre uma molécula de X_2 e outra Y_2 produza moléculas de XY , a colisão deve ocorrer com uma energia suficiente para quebrar as ligações interatômicas das duas moléculas. Essa energia mínima que as moléculas que colidem devem ter para que a colisão seja efetiva na formação do produto é denominada energia de ativação E_a . Para um grande conjunto de moléculas reagentes, a fração de moléculas que possuem energia pelo menos igual à energia de ativação molar E_a é

$$e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (5.6)$$

onde e é a base dos logaritmos naturais ($e = 2,71828\dots$), R é a constante dos gases ideais e T é a temperatura em Kelvin. Assim,

$$\text{velocidade} \propto e^{-\frac{E_a}{RT}}.$$

Na maioria dos casos, a velocidade observada de uma reação aumenta com o aumento de temperatura. Em termos de equação de velocidade, a causa da variação da velocidade da reação com a temperatura reside no fato de a constante k

variar com a temperatura. A relação entre k e a temperatura é dada pela equação de Arrhenius

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (5.7)$$

onde A é denominado fator de frequência. Pela equação, verifica-se que realmente um aumento na temperatura produz um aumento em k e na velocidade da reação. Isso ocorre porque a temperaturas mais elevadas há um maior número de moléculas rápidas e menos de moléculas lentas e a fração de moléculas com energia igual ou superior a E_a aumenta, como pode ser visualizado na figura 5.3.

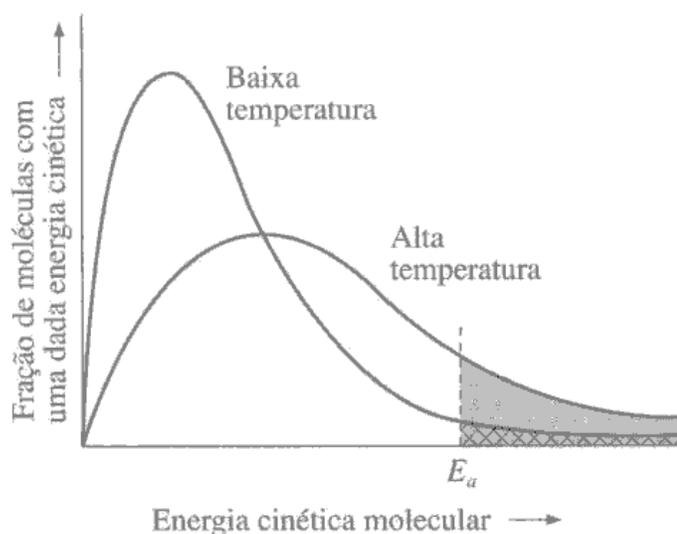


Figura 5.3 - Efeito da temperatura sobre a fração do número total de moléculas com energia igual ou superior à energia de ativação.

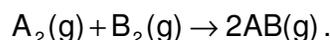
Através de modificações algébricas, pode-se expandir a equação de Arrhenius para

$$\ln \frac{k_1}{k_2} = -\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (5.8)$$

onde, conhecendo-se dois valores de constantes de velocidade k_1 e k_2 nas temperaturas T_1 e T_2 , pode-se calcular a energia de ativação.

5.6.2 O complexo ativado

Quando as moléculas reagentes colidem com uma energia pelo menos igual à energia de ativação, forma-se uma partícula composta, instável e de curta duração denominada complexo ativado. Consideremos o caso hipotético para explicar a teoria do complexo ativado:



Se tiverem energia suficiente e colidirem em posição favorável, as moléculas de reagentes formarão o complexo ativado $[A_2B_2]^\ddagger$.

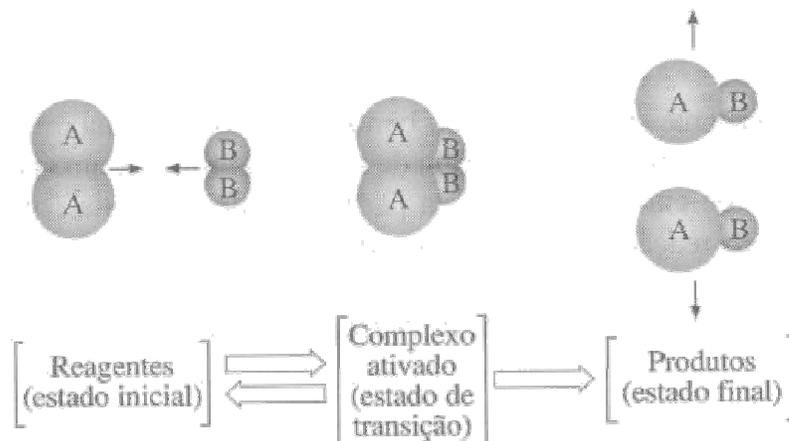


Figura 5.4 - O complexo ativado.

Uma vez formado, o complexo pode se decompor nos reagentes iniciais ou dando origem a moléculas de AB, ou seja



O complexo ativado não é uma molécula estável e só existe por um instante, antes de se decompor de uma maneira ou de outra. A decomposição ocorre porque sua energia potencial é maior que a dos reagentes ou a do produto. Na figura abaixo, pode-se observar a variação da energia potencial no decorrer da reação. As moléculas de A_2 e B_2 se movimentam rapidamente, colidem e a energia potencial do conjunto aumenta ao ponto máximo do gráfico. E_a representa o aumento de energia potencial associado com a formação do complexo ativado $[A_2B_2]^\ddagger$, que deve ser igual à energia cinética que A_2 e B_2 devem ter para reagirem. A posterior queda da energia potencial indica a quebra das ligações $A - A$ e $B - B$, para dar origem às moléculas do produto AB , ou então, a regeneração das moléculas reagentes. Na fig. 5.5a a energia potencial dos produtos é menor do que a dos reagentes, indicando uma perda líquida de energia, isto é, o ΔH da reação é negativo e a reação é exotérmica. Na figura 5.5b, a energia dos produtos é superior à energia dos reagentes, e assim, o ΔH da reação é positivo e a reação é endotérmica.

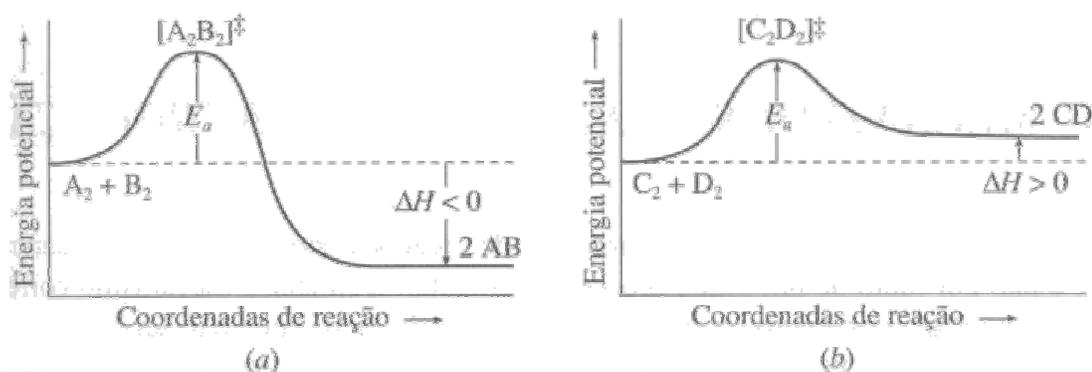


Figura 5.5 - Variações de energia potencial no decorrer da reação em (a) reação exotérmica e (b) reação endotérmica.

5.6.3 Catalisadores e inibidores

A velocidade de muitas reações químicas pode ser aumentada com a utilização de catalisadores, que são substâncias que, sem serem consumidas durante a reação, alteram um determinado mecanismo da reação, tornando sua energia de ativação menor. O catalisador é usado em uma etapa da reação e na etapa seguinte, ele é regenerado, não sendo consumido na reação.

Inibidores ou “catalisadores negativos” são substâncias que, adicionadas a uma mistura de reagente, diminuem a velocidade da reação. O inibidor pode funcionar combinando-se com um catalisador em potencial da reação, tornando-o inativo.

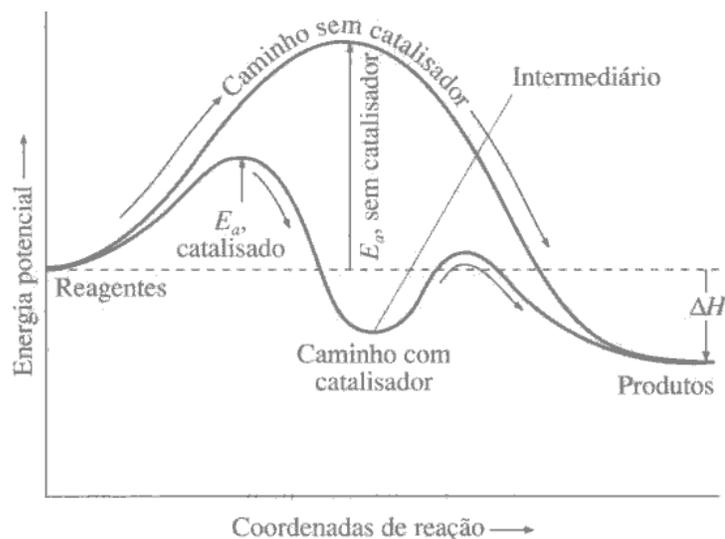
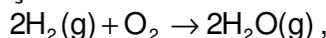


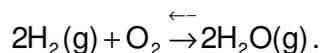
Figura 5.6 - Diminuição da energia de ativação pelo catalisador.

5.7 Equilíbrio químico

Todas as reações químicas tendem a alcançar um estado de equilíbrio. Na realidade, os reagentes nunca são consumidos totalmente como parecem ser nas equações que representam as reações. O que ocorre é que todos os sistemas que reagem alcançam um estado de equilíbrio no qual permanecem ínfimas quantidades de reagentes que estão sendo consumidas até que seja quase impossível de se mensurar. Por exemplo, na reação



os gases H_2 e O_2 parecem ter sido totalmente consumidos, mas na verdade, a reação se processa rapidamente para um estado de equilíbrio, que pode ser representado por

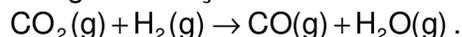


O equilíbrio químico está relacionado com os conceitos de reação reversível e velocidade de reação. Uma reação é dita reversível quando os seus produtos, à medida que se formam, tornam a reagir entre si regenerando as substâncias reagentes, pelo processo inverso. Dessa forma, uma reação reversível é parcial e jamais se completa porque a regeneração é contínua, ou seja, nenhum dos

reagentes é totalmente transformado. A equação química que representa uma reação reversível é



Considere que certa quantidade de dióxido de carbono reage com hidrogênio, em um recipiente, como na seguinte reação



Assim que a reação começa, as concentrações dos reagentes dentro do recipiente diminuem e as concentrações dos produtos começam a aumentar. Com o tempo, isso continua acontecendo, só que com velocidades de troca cada vez menores. Após um determinado tempo, passa a não haver mais nenhuma variação das concentrações e a reação encontra-se em equilíbrio. Este processo pode ser observado na figura 5.7.

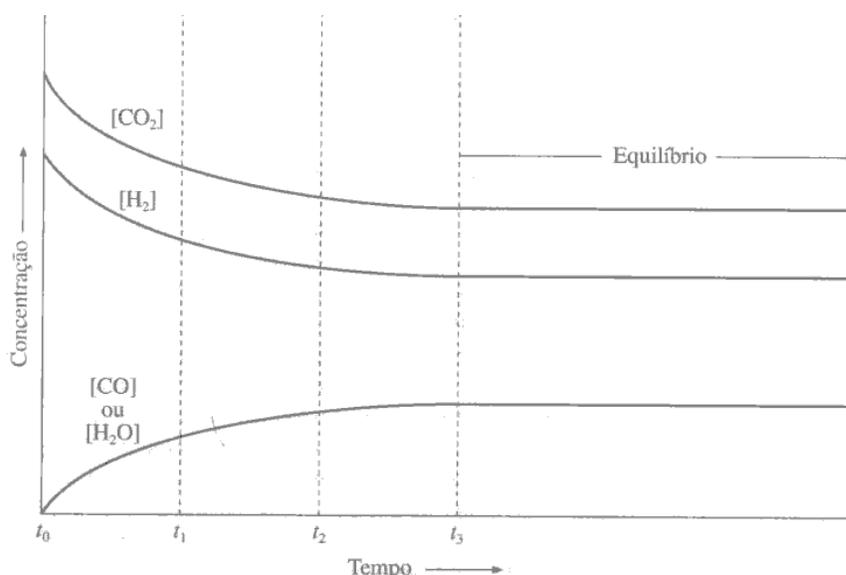
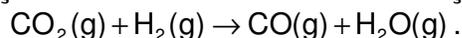
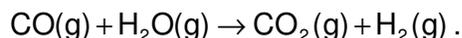


Figura 5.7 - Evolução de uma reação química até seu equilíbrio.

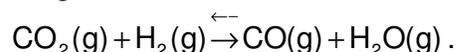
No tempo t_0 , a reação só ocorre no sentido de formação de produtos:



No instante t_1 , uma certa quantidade de CO e de H_2O foi formada e a reação no sentido inverso já pode ocorrer:



A velocidade da reação inicial vai diminuindo, devido à redução da concentração dos reagentes, enquanto que a velocidade da reação inversa aumenta, até que em t_3 , as velocidades das duas reações se igualam e a partir desse ponto não há mais variação nas concentrações, já que reagentes e produtos são formados e consumidos em velocidades iguais:



5.7.1 O princípio de Le Châtelier

O princípio de Le Châtelier preconiza que, quando um sistema que se encontra em equilíbrio sofre uma perturbação externa, o equilíbrio desloca-se em sentido contrário para minimizar esta perturbação. A posição de equilíbrio muda

conforme o sistema se ajusta. Após o equilíbrio ter sido restabelecido, mais produtos ou reagentes aparecem, dependendo do que foi formado durante a mudança. Considerando que numa equação, os reagentes estão do lado esquerdo e os produtos do lado direito, um deslocamento favorecendo a formação de mais produtos é chamado “deslocamento para a direita” e um deslocamento favorecendo a formação de mais reagentes é chamado “deslocamento para a esquerda”.

5.7.2 Lei do equilíbrio químico

Considere a seguinte reação genérica



Para esta reação, Q, que é a expressão da lei da ação das massas ou quociente de reação, é definida como:

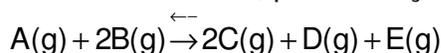
$$Q = \frac{[C]^2 [D][E]}{[A][B]^2} \quad (5.9)$$

ou seja, Q é o quociente de uma fração que tem como numerador o produto das concentrações dos produtos da reação, e como denominador, o produto das concentrações dos reagentes, sendo que cada concentração é elevada a uma potência igual ao seu coeficiente na equação balanceada.

A lei do equilíbrio químico diz que a uma dada temperatura, o valor de Q para uma determinada reação em equilíbrio é uma constante e esta constante é conhecida como constante de equilíbrio K.

$$Q = K$$

é a igualdade que descreve a condição de equilíbrio de um sistema. Utiliza-se o subíndice C, ou seja, K_C , quando são utilizadas concentrações (molaridades) na expressão da lei da ação das massas. Assim, para a reação em equilíbrio



tem-se

$$K_C = \frac{[C]^2 [D][E]}{[A][B]^2}. \quad (5.10)$$

Para gases, é comum escrever a expressão da lei da ação das massas em função das suas pressões parciais. Assim,

$$K_P = \frac{(P_C)^2 P_D P_E}{P_A (P_B)^2}, \quad (5.11)$$

onde os valores de P_X são as pressões parciais das cinco substâncias em equilíbrio.

5.7.3 Equilíbrio químico e velocidade de reação

Toda reação química é um processo dinâmico de transformação, que pode ser caracterizado pela grandeza velocidade. A velocidade da reação é a razão entre a parcela de massa transformada (Δm) e o intervalo de tempo (Δt) necessário para essa transformação, ou seja,

$$v = \frac{\Delta m}{\Delta t}. \quad (5.12)$$

A velocidade pode ser dada em função da variação do número de mols, da concentração molar, do volume (no caso de gases) etc. No caso de gases ideais, a pressão parcial P_A é dada por

$$P_A V = n_A RT, \quad (5.13)$$

onde V é o volume da mistura, T é a temperatura em kelvins, R é a constante do gás ideal, que vale $0,0820578 \text{ L.atm.K}^{-1}\text{mol}^{-1}$ (o valor de R depende das unidades utilizadas no seu cálculo através da eq. (5.13) e n_A é o número de mols de A . Como a concentração de A é dada por

$$[A] = \frac{n_A}{V}. \quad (5.14)$$

Substituindo eq. (5.14), temos

$$P_A = \frac{n_A}{V} RT \quad (5.15)$$

$$P_A = [A]RT, \quad (5.16)$$

verificando que a pressão parcial do gás A é proporcional a sua concentração molar, ou seja

$$P \propto [A].$$

Pela lei de Guldberg-Waage, temos que a velocidade de uma reação é dada por

$$v = k[A]^a[B]^b \quad (5.17)$$

sendo que k depende da temperatura, ou seja, a velocidade da reação é consideremos o tratamento matemático para o equilíbrio, para reações reversíveis se

$$v_1 = k_1[A]^a[B]^b \quad (5.18a)$$

$$v_2 = k_2[C]^c[D]^d. \quad (5.18b)$$

O equilíbrio se dá a partir do instante t em que qualquer transformação ponderal no sentido de v_1 é perfeitamente compensado por uma transformação igual no sentido de v_2 , em outras palavras, as concentrações de quaisquer dos participantes não mais se alteram. A concentração para sólidos é igual a 1; para gases:

$$P_A V = n_A RT \quad (5.13)$$

$$V = R[A][B] \quad (5.19)$$

$$V = R'[P_A]^A (P_B)^2 \quad (5.20)$$

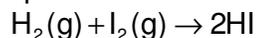
O equilíbrio químico implica em velocidades iguais $v_1=v_2$ e concentrações molares dos participantes iguais. Assim,

$$R_1[A]^a[B]^b = R_2[C]^c[D]^d \quad (5.21)$$

mas como o quociente de duas constantes é uma constante, temos que

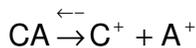
$$K_c = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \quad (5.22)$$

K_c é a constante de equilíbrio em termos de concentração. Vejamos como fica a fórmula da constante de equilíbrio para

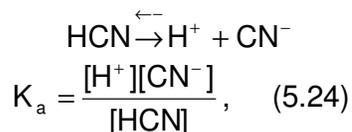


$$K_c = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2][\text{I}_2]}. \quad (5.23)$$

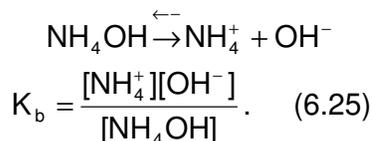
Para o equilíbrio iônico, analogamente, temos que



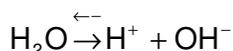
Por exemplo:



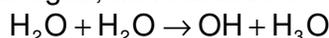
sendo K_a a constante ácida ou K_{HCN} .



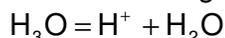
Vejamos a ionização da água



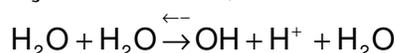
A equação real da ionização da água, na realidade é



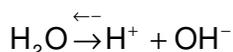
mas o H_3O^+ nada mais é que uma molécula de água que recebeu um próton,



Substituindo esta última equação na anterior, temos



Logo, temos a equação simplificada



cuja constante de ionização K_i é

$$K_i = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]}. \quad (5.26)$$

Visto que a ionização da água se dá com poucas moléculas, se considerarmos a concentração da água não-ionizada como constante

$$K_i[\text{H}_2\text{O}] = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$$

$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$$

K_w é a constante produto iônico da água. Examinada a equação simplificada da ionização da água, observa-se que para cada íon H^+ corresponde um íon OH^- . Estes íons estão presentes na proporção 1:1 e portanto suas concentrações são iguais.

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] \quad (5.27)$$

$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = [\text{H}^+][\text{H}^+] \quad (5.28)$$

$$K_w = [\text{H}^+]^2. \quad (5.29)$$

Por métodos experimentais para a determinação numérica de K_w a 20°C, foi estabelecido o valor 10^{-14} , ou seja,

$$K_w = 10^{-14} \quad (5.30)$$

$$10^{-14} = [\text{H}^+]^2 \quad (5.31)$$

sendo 10^{-7} íons g/l = $[\text{H}^+]$ e 10^{-7} íons g/l = $[\text{OH}^-]$. O critério da concentração de íons H^+ de solução constitui um critério bastante satisfatório para a determinação da acidez, basicidade ou neutralidade do meio. Porém, na prática, há um certo inconveniente em se trabalhar com valores tão pequenos. O sueco Sørensen sugeriu trabalhar com uma grandeza que denominou potencial

$$\text{potencial} = p = \log \frac{1}{[A]}. \quad (5.32)$$

Assim, se a concentração considerada for a de íons de H^+ , tem-se o potencial hidrogeniônico ou pH

$$\text{pH} = \log \frac{1}{[H^+]} \quad (5.33)$$

e se considerada a concentração de íons OH^- , teremos o potencial hidroxiliônico ou pOH

$$\text{pOH} = \log \frac{1}{[OH^-]}. \quad (5.34)$$

Calculamos, para um meio neutro:

$$[H^+] = 10^{-7} \quad (5.35)$$

$$\text{pH} = \log \frac{1}{10^{-7}} \quad (5.36)$$

$$\text{pH} = \text{pOH} = 7 \quad (5.37)$$

para um meio ácido

$$[H^+] > 10^{-7}$$

$$\text{pH} < 7 \text{ e } \text{pOH} > 7$$

e para um meio básico

$$[OH^-] > 10^{-7}$$

$$\text{pH} > 7 \text{ e } \text{pOH} < 7.$$

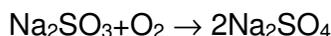
5.8 Referências bibliográficas do capítulo

- MAHAN, B. H; MYERS, R. J. **Química**: um curso universitário. 4. ed. São Paulo: E. Blucher, 1997.
- RUSSELL, J. B. **Química geral**. 2. ed. São Paulo: Makron Books, 1994. V. 2.

LISTA DE EXERCÍCIOS

REAÇÕES QUÍMICAS

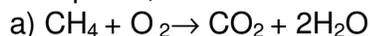
- 1.) Parathion é um composto tóxico usado como inseticida cuja fórmula molecular é $C_{10}H_{14}O_5$ NSP. Qual a massa molecular?
- 2.) Uma amostra de nitrogênio gasoso contém 4.63×10^{22} átomos de nitrogênio. Quantos mols de átomos de N estão presentes?
- 3.) Calcule massa em gramas de 0,2 mol de moléculas de CO_2 .
- 4.) $AgNO_3 + NaCl \rightarrow AgCl \downarrow + NaNO_3$.
 - a) Quantos g de $AgNO_3$ são necessários para reagir com 5g de NaCl?
 - b) Quantos g de $AgNO_3$ são necessários para precipitar 5g de AgCl?
 - c) Quantos g de NaCl são adicionados ao $AgNO_3$ para produzir 5g de AgCl?
- 5.) Calcular a massa de 1.00 mol de fórmulas unitário de KNO_3 (nitreto de potássio).
- 6.) A cafeína é o principal estimulante contido no café, pode analisar-se queimando este em uma corrente de oxigênio e pesando os óxidos formados. A análise por este método mostra que a cafeína consta de 49.48% (massa) de C, 5.19% de H, 28.85% de N e 16.48% de O. Qual a fórmula empírica?
- 7.) A fórmula molecular da cafeína é $C_8H_{10}O_2N_4$. Uma amostra contendo 0,150mol de moléculas de cafeína, quantos mols de átomos de C, H, O, N estão presentes?
- 8.)
 - a) Quantos gramas de O_2 reagem com 1g de cafeína?
 - b) Quantos gramas de NO_2 se produzirão ao queimar 1g de cafeína?
- 9.) Um grama de um composto gasoso de carbono e hidrogênio fornece após a combustão, 3.3g de CO_2 e 0.899g de H_2O . Qual a fórmula empírica do composto?.
- 10.) Uma amostra de cálcio metálico puro, pesando 1,35g, foi quantitativamente transformada em 1,88g de CaO puro. Se considerarmos a massa atômica do oxigênio igual a 16,0, qual a massa atômica do cálcio?.
- 11.) A corrosão causada nas tubulações das caldeiras pode ser evitada usando sulfito de sódio. Esta substância elimina o oxigênio da água segundo a seguinte reação:



Quantas libras de Na_2SO_3 são necessárias, teoricamente, para eliminar o O_2 de 83300000 lb de H_2O , cujo conteúdo é de 10ppm de oxigênio dissolvido, e ao mesmo tempo manter o excesso de sulfito de sódio equivalente a 35%?.

- 12.) 3.65g de H_2 e 26.7g O_2 são misturados e reagem. Quantos g H_2O são produzidos?
- 13.) A pirita (FeS_2) é utilizada para obter ácido sulfúrico segundo as reações:
 $FeS_2 + O_2 \rightarrow Fe_2O_3 + SO_2(g)$
 $SO_2 + O_2 \rightarrow SO_3(g)$
 $SO_3(g) + H_2O \rightarrow H_2SO_4(l)$
Balancear as reações e calcular o rendimento, sabendo-se que de 1ton de FeS_2 com 90% de riqueza são obtidos 1200 kg de H_2SO_4 .
- 14.) Quando um sulfeto de hidrogênio, H_2S , queima em excesso de oxigênio, os produtos são água e dióxido de enxofre. Se 16,0g de água são formados nessa reação, quantos a) mols de moléculas de O_2 , b) moléculas de O_2 , c) gramas de O_2 são consumidos e d) gramas de H_2S são consumidos?.

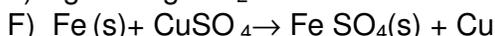
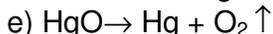
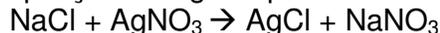
15.) Completar, balancear e classificar as seguintes reações:



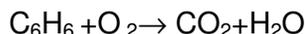
c) Formação de ácido nítrico a partir do óxido não metálico e água.



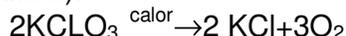
d) Precipitação do AgCl a partir de NaCl e AgNO₃.



16.) Da reação de combustão $\text{C}_6\text{H}_6 + \text{O}_2$ obtêm-se CO_2 e H_2O . Quantas moléculas de CO_2 são produzidas a partir de 10 moléculas de C_6H_6 ?



17) Um procedimento para a obtenção de oxigênio é a decomposição térmica do clorato de potássio, KClO_3 . Qual a massa de clorato de potássio comercial com riqueza de 95% necessária para obter 4 litros de O_2 medidos a 18°C e 749 mm Hg de pressão?. ($R=0,082\text{atm.l/K.mol}$).



18.) Calcular as massas que representam: a) 3 mols de nitrato de cálcio, b) 1,5 mols de sulfato ferroso heptahidratado; c) 4 mols de propano, d) 0,2 mols de NaOH.

a) 3 mols nitrato de cálcio ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$)

b) 1,5 mol de sulfato ferroso heptahidratado ($\text{Fe}(\text{SO}_4) \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)

c) 4 mols de propano

d) 0,2 mols de hidróxido de sódio (Na (OH))

19.) Calcular o número de : a) mols de nitrogênio, b) moléculas de nitrogênio, c) átomos de nitrogênio que estão contidos em 44,8l de gás em c. n.

a) mols de nitrogênio (g) ;

b) moléculas de nitrogênio (g);

c) átomos de nitrogênio (g);

20.) Calcular o tempo que demora em contar as moléculas de água que há em um copo de água com 200cm^3 , se fosse capaz de contar 10000 milhões de moléculas/seg. sem parar.

21.) Calcular o número de átomos de oxigênio em: a) 1l de água, b) 200g de HNO_3 ; c) 1 mg de óxido férrico, d) 32g de gás oxigênio.

22.) Uma gota de H_2SO_4 ($\rho=1,981\text{g/cm}^3$) ocupa um vol. de 0,025ml. Quantas moléculas de ácido há nessa gota e o número de átomos de oxigênio presentes na mesma. Qual é a massa de uma molécula de ácido sulfúrico?.

densidade ($\rho=1,98\text{g/cm}^3$; $\rho=m/V$, ou $m=1,98\text{g/cm}^3 \times 0,025\text{cm}^3 = 0,0495\text{g}$)

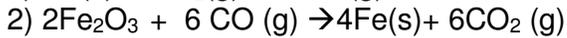
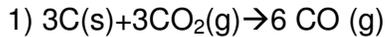
23. Uma mistura de 0,62 mols de metano (CH_4) e hidrogênio (H_2) tem uma massa de 6,84g. a) Calcular os moles da mistura de gases e b) moles de átomos de hidrogênio.

24. Um composto gasoso esta formado por 77,45% de Cl e o resto de fósforo. Qual a fórmula empírica? Uma amostra de 0,029g desse gás ocupam em c.n um volume de 4,72ml. Qual a fórmula molecular?.

25. Duas reações características do alto forno são:

(1) Formação de monóxido de carbono (gás) a partir do coque e CO_2 (g).

(2) Redução do óxido de Ferro III com o monóxido de carbono da reação (1) obtendo-se Fe(s) e dióxido de carbono. Escreva a equações balanceadas e calcule a massa de Carbono necessário para liberar o monóxido de carbono (segundo a eq.. (1) para reduzir 100kg de Fe III (segundo reação (2)).



26. A gasolina é uma mistura de diferentes hidrocarbonetos, cuja composição média é C_8H_{18} (sendo uma mistura complexa com aproximadamente 85% de C, 15% de H em peso) e densidade $\rho = 0,78 \text{ g/cm}^3$. Calcule o volume de ar (1 atm e 25°C) necessário para a combustão de 10 litros de gasolina. Considere o ar com 21% vol. de $O_2(g)$.

27.) Misturam-se 530g de Na_2CO_3 com 189,8 g de HCl. a) Calcule a massa de H_2O formada. b) Volume de CO_2 nas CNTP.



28.) O sulfato de alumínio pode preparar-se fazendo reagir o material bauxita triturado com H_2SO_4 .



Em uma fábrica de processamento foi utilizada bauxita de riqueza 55,4 de Al_2O_3 . E a solução de H_2SO_4 tinha 77%, sendo o restante H_2O . Foram obtidos 1798 lb de sulfato de alumínio puro utilizando 1080 lb de mineral e 510 lb de solução de H_2SO_4 .

a) identifique o reagente em excesso. b) Qual a porcentagem de reagente em excesso?

a) identifique o reagente em excesso:

b) calcule os moles do problema:

c) Qual a porcentagem do reagente em excesso?

29.) 300 mg de uma mistura de NaCl e KCl produzem pela adição de excesso de $AgNO_3$ 720mg de AgCl. Ache a composição de massa da mistura.

