

Neutralização

Gabriel Braun

Colégio e Curso Pensí, Coordenação de Química



[FALAR DE ÁCIDOS QUE SE DECOMPÕE EM GASES: H_2CO_3 , H_2SO_3 , $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$]

1 Os ácidos e as bases

Os primeiros químicos aplicavam o termo *ácido* a substâncias que tinham sabor azedo acentuado. O vinagre, por exemplo, contém ácido acético, CH_3COOH . As soluções em água das substâncias que eram chamadas de *bases* ou **álcalis** eram reconhecidas pelo gosto de sabão. Felizmente, existem maneiras menos perigosas de reconhecer ácidos e bases. Os ácidos e as bases, por exemplo, mudam a cor de certos corantes conhecidos como indicadores. Um dos indicadores mais conhecidos é o tornassol, um corante vegetal obtido de um líquen. Soluções de ácidos em água deixam o tornassol vermelho, e as soluções de bases em água o deixam azul. Um instrumento eletrônico conhecido como *medidor de pH* permite identificar rapidamente uma solução como ácida ou básica:

- Uma leitura de pH abaixo de 7 ($\text{pH} < 7$) é característica de uma **solução ácida**.
- Uma leitura acima de 7 ($\text{pH} > 7$) é característica de uma **solução básica**.

1.1 Os ácidos e as bases em solução em água

1.2 Os ácidos e bases fortes e fracos

1.3 A neutralização

2 A análise volumétrica

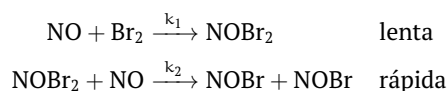
Uma das técnicas de laboratório mais comuns de determinação da concentração de um soluto é a **titulação**. As titulações normalmente são **titulações ácido-base**, nas quais um ácido reage com uma base, ou titulações redox, nas quais ocorre reação entre um agente redutor e um oxidante. As titulações são muito usadas no controle da pureza da água, na determinação da composição do sangue e no controle de qualidade das indústrias de alimentos.

Em uma titulação, uma solução é adicionada gradativamente a outra, até a reação se completar. Um volume conhecido da solução a ser analisada, que é chamada de analito, é transferido para um frasco. Então, uma solução de concentração conhecida de reagente é vertida no frasco por uma bureta até que todo o analito tenha reagido. A solução contida na bureta é chamada de titulante, e a diferença das leituras dos volumes inicial e final na bureta dá o volume de titulante utilizado. A determinação da concentração ou

PROBLEMA 2.1

3F01

O seguinte mecanismo foi proposto para a reação entre o óxido nítrico e o bromo:



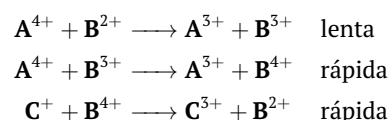
Assinale a alternativa com a lei de velocidade para essa reação.

- | | |
|--|--|
| A $v = k[\text{NO}]$ | B $v = k[\text{Br}_2]$ |
| C $v = k[\text{NO}]^2$ | D $v = k[\text{NO}][\text{Br}_2]$ |
| E $v = k[\text{NO}][\text{NOBr}_2]$ | |

PROBLEMA 2.2

3F02

O seguinte mecanismo foi proposto.



Assinale a alternativa *incorreta*.

- A reação global é $\text{C}^{+} + 2\text{A}^{4+} \longrightarrow \text{C}^{3+} + 2\text{A}^{3+}$.
- O cátion B^{2+} é catalisador da reação.
- Os cátions B^{3+} e B^{4+} são intermediários da reação.
- A lei de velocidade é $v = k[\text{C}^{+}][\text{A}^{4+}]$.
- A reação possui cinética de segunda ordem.

Nível I

PROBLEMA 2.3
3F03

Considere as proposições.

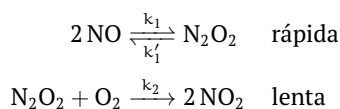
1. No equilíbrio, as constantes de velocidade das reações direta e inversa são iguais.
2. A constante de equilíbrio de uma reação é igual à constante de velocidade da reação direta dividida pela constante de velocidade da reação inversa.
3. Em uma reação que é uma série de etapas de equilíbrio, a constante de equilíbrio total é igual ao produto de todas as constantes de velocidade das reações diretas dividido pelo produto de todas as constantes de velocidade das reações inversas.
4. O aumento da concentração de um produto aumenta a velocidade da reação inversa e, por isso, a velocidade da reação direta também tem de aumentar.

Assinale a alternativa que relaciona as proposições *corretas*.

- | | |
|-------------------|-------------------|
| A 2 | B 3 |
| C 2 e 3 | D 1, 2 e 3 |
| E 2, 3 e 4 | |

PROBLEMA 2.4
3F05

O seguinte mecanismo foi proposto para a reação entre o óxido nítrico e o oxigênio:

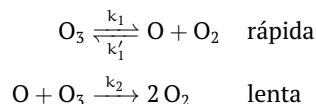


Assinale a alternativa com a lei de velocidade para essa reação.

- | | |
|--|--|
| A $v = k_1[\text{NO}]$ | B $v = \frac{k_1}{k_2}[\text{O}_2]$ |
| C $v = k_1[\text{NO}]^2$ | D $v = \frac{k_1 k_2}{k_1'}[\text{O}_2][\text{NO}]$ |
| E $v = \frac{k_1 k_2}{k_1'}[\text{O}_2][\text{NO}]^2$ | |

PROBLEMA 2.5
3F06

O seguinte mecanismo foi proposto para a reação de decomposição do ozônio:

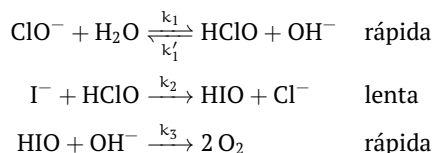


Assinale a alternativa com a lei de velocidade para essa reação.

- | | |
|---|---|
| A $v = k_1[\text{O}_3]$ | B $v = \frac{k_1}{k_2}[\text{O}_2]$ |
| C $v = k_1[\text{O}_3]^2$ | D $v = \frac{k_1 k_2}{k_1'}[\text{O}_3]$ |
| E $v = \frac{k_1 k_2}{k_1'} \frac{[\text{O}_3]^2}{[\text{O}_2]}$ | |

PROBLEMA 2.6
3F07

O seguinte mecanismo foi proposto para a reação de decomposição do ozônio:



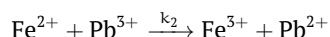
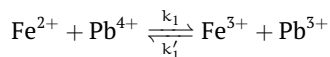
Assinale a alternativa com a lei de velocidade de formação do HIO.

- | |
|--|
| A $v = k_1[\text{ClO}^-][\text{H}_2\text{O}]$ |
| B $v = \frac{k_1}{k_2}[\text{ClO}^-][\text{I}^-]$ |
| C $v = \frac{k_1 k_2}{k_1'}[\text{ClO}^-][\text{I}^-]$ |
| D $v = \frac{k_1 k_2}{k_1'} \frac{[\text{I}^-][\text{ClO}^-]}{[\text{OH}^-]}$ |
| E $v = \frac{k_1 k_2}{k_1'} \frac{[\text{I}^-][\text{ClO}^-][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{OH}^-]}$ |

PROBLEMA 2.7

3F08

O seguinte mecanismo foi proposto para a reação de decomposição do ozônio:



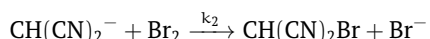
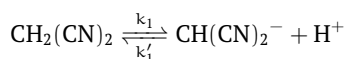
Assinale a alternativa com a lei de velocidade de formação do Fe^{3+} .

- A** $v = 2k_1[\text{Fe}^{2+}]^2[\text{Pb}^{4+}]$
- B** $v = \frac{2k_1k_2}{k_1'} \frac{[\text{Fe}^{2+}]^2[\text{Pb}^{4+}]}{[\text{Fe}^{3+}]}$
- C** $v = \frac{2k_1k_2[\text{Fe}^{2+}]^2[\text{Pb}^{4+}]}{k_1'[\text{Fe}^{3+}] + k_2[\text{Fe}^{2+}]}$
- D** $v = \frac{2k_1k_2[\text{Fe}^{2+}][\text{Pb}^{4+}]^2}{k_1'[\text{Fe}^{3+}] + k_2[\text{Fe}^{2+}]}$
- E** $v = \frac{2k_1k_2[\text{Fe}^{2+}]^2[\text{Pb}^{4+}]}{k_2[\text{Fe}^{3+}] + k_1'[\text{Fe}^{2+}]}$

PROBLEMA 2.8

3F09

O seguinte mecanismo foi proposto para a reação de diciano-metano com bromo molecular:



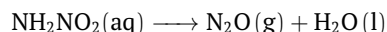
Assinale a alternativa com a lei de velocidade da reação.

- A** $v = k_1[\text{CH}_2(\text{CN})_2]$
- B** $v = \frac{k_1k_2}{k_1'} \frac{[\text{CH}_2(\text{CN})_2][\text{Br}_2]}{[\text{H}^+]}$
- C** $v = \frac{k_1k_2[\text{CH}_2(\text{CN})_2][\text{Br}_2]}{k_2[\text{Br}_2] + k_1'[\text{H}^+]}$
- D** $v = \frac{k_1k_2[\text{CH}_2(\text{CN})_2]^2[\text{Br}_2]}{k_2[\text{Br}_2] + k_1'[\text{H}^+]}$
- E** $v = \frac{k_1k_2[\text{CH}_2(\text{CN})_2][\text{Br}_2]}{k_1'[\text{Br}_2] + k_2[\text{H}^+]}$

PROBLEMA 2.9

3F10

Considere a reação de decomposição da nitramida em solução aquosa:

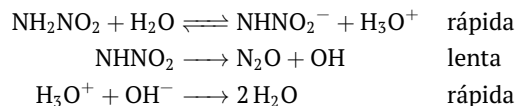


Essa reação possui lei de velocidade:

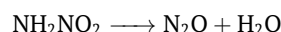
$$v = k \frac{[\text{NH}_2\text{NO}_2]}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$$

Três mecanismos foram propostos para a reação de decomposição da nitramida em solução aquosa.

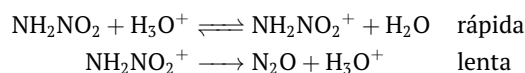
Mecanismo 1



Mecanismo 2



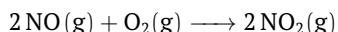
Mecanismo 3



Assinale a alternativa que relaciona os mecanismos compatíveis com a lei de velocidade experimental.

- A** 1, apenas. **B** 2, apenas.
- C** 3, apenas. **D** 1 e 2, apenas.
- E** 1 e 3, apenas.

Considere a reação de oxidação do óxido nítrico:

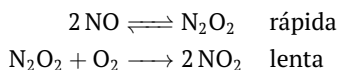


Essa reação possui lei de velocidade:

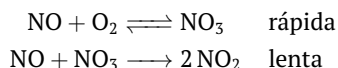
$$v = k[\text{NO}]^2[\text{O}_2]$$

Três mecanismos foram propostos para a reação de decomposição da nitramida em solução aquosa.

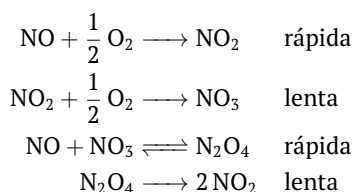
Mecanismo 1



Mecanismo 2



Mecanismo 3



Assinale a alternativa que relaciona os mecanismos compatíveis com a lei de velocidade experimental.

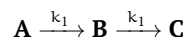
- A** 1, apenas. **B** 2, apenas.
C 3, apenas. **D** 1 e 2, apenas.
E 1 e 3, apenas.

Computadores químicos são sistemas desenvolvidos para resolver diversos problemas de ciência e engenharia, por reações químicas. Um exemplo de aplicação desses computadores é o desenvolvimento de circuitos de controle molecular e procedimentos terapêuticos inteligentes utilizando um conjunto de velocidades de reações químicas como linguagem de programação para controlar a síntese de DNA.

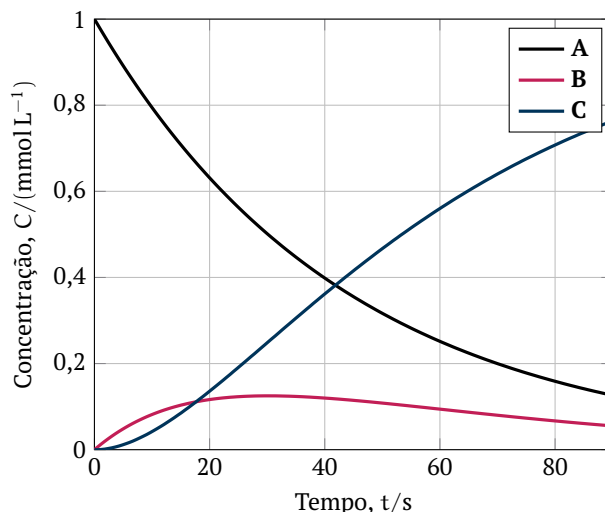
Assinale a alternativa com o conceito que melhor descreve o princípio de funcionamento do computador químico exemplificado.

- A** Primeira lei da termodinâmica
B Mecanismos reacionais
C Entalpia de formação
D Princípio de Le Chatelier
E Energia de ativação

Uma amostra contendo inicialmente apenas a espécie **A** sofre uma seqüência de reações,



A reação é realizada sob temperatura constante em um reator de volume fixo.



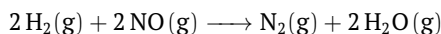
Assinale a alternativa *incorreta*.

- A** O tempo de meia-vida para o consumo de **A** é 30 min.
B A constante de velocidade para a transformação de **A** em **B** é $0,023\text{min}^{-1}$.
C A velocidade de formação de **C** é a mesma que a de decomposição de **B**.
D A constante k_1 é menor que a constante k_2 .
E O valor máximo para a fração molar de **B** é atingido quando sua velocidade de formação é igual à velocidade de formação de **C**.

PROBLEMA 2.13

3F17

Considere a reação de oxidação do óxido nítrico:

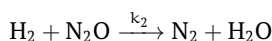
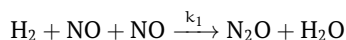


Os resultados a seguir foram obtidos no estudo da cinética dessa reação:

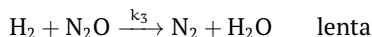
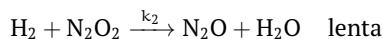
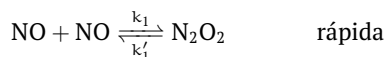
() #	P_{H_2} /Torr	P_{NO} /Torr	v_{N_2} /(Torr s ⁻¹)
1	289	400	1,60
2	147	400	0,77
3	400	300	1,03
4	400	152	0,25

Dois mecanismos foram propostos para a reação de decomposição da nitramida em solução aquosa.

Mecanismo 1



Mecanismo 2



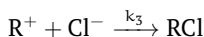
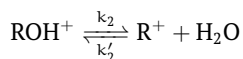
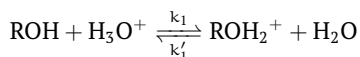
a. **Determine** a lei de velocidade experimental para a reação.

b. **Determine** qual dos mecanismos é mais plausível.

PROBLEMA 2.14

3F19

O seguinte mecanismo foi proposto para a reação de substituição entre 2-metilpropan-2-ol, ROH e cloreto formando 2-cloro-2-metilpropano RCl.

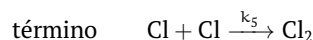
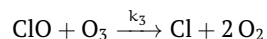
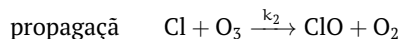


Determine a lei de velocidade para essa reação.

PROBLEMA 2.15

3F20

O seguinte mecanismo foi proposto para a reação entre gás cloro e ozônio.

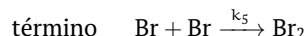
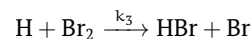
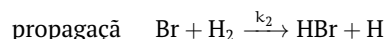


Determine a lei de velocidade para essa reação.

PROBLEMA 2.16

3F21

O seguinte mecanismo foi proposto para a reação entre gás hidrogênio e bromo.

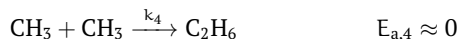
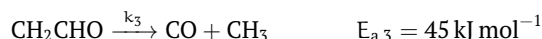
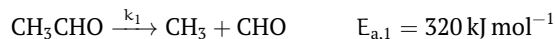


Determine a lei de velocidade para essa reação.

PROBLEMA 2.17

3F22

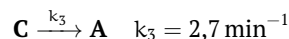
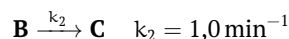
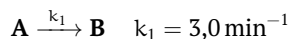
O mecanismo de Rice-Herzfeld para a decomposição térmica do acetaldeído é:



a. **Determine** a lei de velocidade para essa reação.

b. **Determine** a energia de ativação efetiva dessa reação.

Em fase gasosa uma reação ocorre conforme o seguinte mecanismo a 300 K:



A energia de ativação para a formação de **C** é 10 kJ mol^{-1} maior que a energia de ativação para a formação de **B** e que a energia de ativação para a formação de **A** é 10 kJ mol^{-1} menor que a energia de ativação para a formação de **B**. Em um experimento, as pressões de **A**, **B** e **C** são 50 kPa, 80 kPa e 8 kPa, respectivamente. Após o equilíbrio ser atingido o sistema é aquecido até 400 K.

- Determine a composição do equilíbrio a 300 K.
- Determine a composição do equilíbrio a 400 K.

A reação de isomerização do cis-but-2-eno formando trans-but-2-eno, mais estável por 4 kJ mol^{-1} , ocorre em fase gasosa em uma única etapa com energia de ativação de 264 kJ mol^{-1} . O mecanismo proposto para a reação catalisada é baseado em cinco etapas:

- Dissociação do iodo molecular.
- Um dos átomos de iodo é adicionado a um dos átomos de carbono com ligação dupla. O sistema molecular formado encontra-se a 118 kJ mol^{-1} acima dos reagentes.
- Uma das extremidades da molécula sofre torção livre em relação à outra extremidade. A energia do sistema molecular após a torção continua a 118 kJ mol^{-1} acima dos reagentes.
- O átomo de iodo ligado ao carbono dissocia-se do sistema molecular intermediário e a ligação dupla é formada novamente no isômero trans. Esse processo libera 47 kJ mol^{-1} de energia.
- Formação do iodo molecular, liberando 75 kJ mol^{-1} de energia.

Baseado nessas informações:

- Apresente as reações químicas que ocorrem em cada etapa da reação catalisada para formar a reação global.
- Esboce os perfis de energia para a reação de isomerização com e sem a presença de catalisador.
- Apresente a lei de velocidade para a reação catalisada.

Gabarito

Nível I

- D
- D
- C
- E
- E
- E
- C
- C
- A
- D
- B

Nível II

- D
- $v = k[\text{H}_2]^2[\text{NO}]$
 - Percebe-se com base na molecularidade das etapas elementares que o mecanismo 2 é mais plausível, visto que todas as etapas desse mecanismo são bimoleculares. A primeira etapa do mecanismo 1 supõe uma colisão termolecular, tornando essa proposta menos provável.
- $v = \frac{k_a[\text{ROH}][\text{H}_3\text{O}^+][\text{I}^-]}{k_b[\text{ROH}] + k_c[\text{I}^-]}$
- $v = 2k_2[\text{O}_3]\sqrt{\frac{k_1[\text{Cl}_2]}{k_4}}$
- $v = \frac{k_a[\text{H}_2][\text{Br}_2]^{3/2}}{[\text{Br}_2] + k_b[\text{HBr}]}$
- $v = k_2\sqrt{\frac{k_1}{k_4}}[\text{CH}_3\text{CHO}]^{3/2}$
 - 200 kJ mol^{-1}
- $P_A = 27 \text{ kPa}$, $P_B = 81 \text{ kPa}$, $P_C = 30 \text{ kPa}$
 - $P_A = 36 \text{ kPa}$, $P_B = 40 \text{ kPa}$, $P_C = 108 \text{ kPa}$
-