

Ácidos e Bases

Gabriel Braun

Colégio e Curso Pensi, Coordenação de Química



Sumário

1 A natureza dos ácidos e bases	1
1.1 Os ácidos e bases de Arrhenius	1
1.2 Os ácidos e bases de Brønsted-Lowry	2
1.3 Os ácidos e bases de Lewis	3
1.4 Os óxidos ácidos, básicos e anfotéricos	4
2 Os compostos de coordenação	4
2.1 Os complexos de coordenação	5
2.2 As formas dos complexos	5
3 As reações ácido-base	6
3.1 A neutralização	6
3.2 A volumetria de neutralização	6
3.3 As reações de complexação	7
3.4 A volumetria de complexação	7

1 A natureza dos ácidos e bases

Quando os químicos percebem que as reações de muitas substâncias têm características comuns, eles tentam definir uma classe de substâncias que caracterize esse padrão. Quando uma substância pertence a essa classe, eles imediatamente inferem muito de seu comportamento. Classificações desse tipo abrem a porta para a compreensão, reduzindo a necessidade de memorizar propriedades de cada substância encontrada. As reações das substâncias chamadas de *ácidos* e *bases* são uma excelente ilustração dessa abordagem. O comportamento dessas reações foi inicialmente identificado nos estudos de soluções de ácidos e bases em água que levaram às definições de Arrhenius de ácidos e bases. Entretanto, como reações semelhantes ocorrem em soluções não aquosas e mesmo na ausência de um solvente, os químicos perceberam que as definições originais deveriam ser substituídas por definições mais gerais.

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:

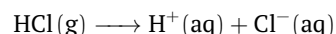
- Uma leitura de pH abaixo de 7 ($\text{pH} < 7$) é característica de uma **solução ácida**.
- Uma leitura de pH acima de 7 ($\text{pH} > 7$) é característica de uma **solução básica**.

1.1 Os ácidos e bases de Arrhenius

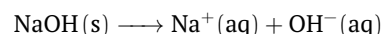
Os químicos debateram os conceitos de acidez e basicidade por muitos anos antes que definições precisas aparecessem. Dentre as primeiras definições úteis estava a que foi proposta pelo químico sueco Svante Arrhenius, por volta de 1884. A **definição de Arrhenius** para ácidos e bases é a seguinte:

- Um **ácido** é um composto que contém hidrogênio e reage com a água para formar íons hidrogênio.
- Uma **base** é um composto que gera íons hidróxido em água.

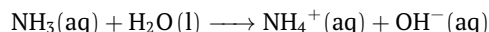
O HCl, por exemplo, é um ácido de Arrhenius, porque libera um íon hidrogênio, H^+ (um próton), quando se dissolve em água:



O hidróxido de sódio é uma base de Arrhenius, porque íons OH^- passam para a solução quando ele se dissolve:



A amônia também é uma base de Arrhenius, porque produz íons OH^- por reação com a água:



O metal sódio produz íons OH^- quando reage com a água, mas não é considerado uma base de Arrhenius, porque é um elemento, e não um composto, como requer a definição.

Como identificar um ácido a partir de sua fórmula? Um **átomo de hidrogênio ácido** muitas vezes é escrito como o primeiro elemento na fórmula molecular dos ácidos inorgânicos. Por exemplo, o cloreto de hidrogênio, HCl, e o ácido nítrico, HNO_3 , são ácidos. As moléculas dos dois compostos contêm átomos de hidrogênio que podem ser transferidos como prótons para outras substâncias. A fórmula de um ácido orgânico é diferente, já que o átomo de hidrogênio ácido é colocado no fim, como parte do grupo carboxila, COOH . O grupo carboxila, COOH , é escrito por extenso, o que facilita lembrar que um átomo de H neste grupo de átomos é ácido. O ácido acético, CH_3COOH , libera um íon hidrogênio (do átomo de hidrogênio do grupo carboxila) para a água e outras bases presentes na solução. Quando um íon carboxila perde um próton, ele se converte no **ânion carboxilato**. No ácido acético, o ânion formado é o acetato, CH_3CO_2^- . O metano, CH_4 , e a amônia, NH_3 , não são ácidos, já que normalmente não cedem prótons a outras substâncias, ainda que contenham hidrogênio.

Como o HCl e o HNO_3 , o ácido acético é um **ácido monoprótico**, um ácido que só pode transferir um próton de cada molécula. O ácido sulfúrico, H_2SO_4 , pode liberar seus dois hidrogênios como íons — um mais facilmente do que o outro — e é um exemplo de **ácido poliprótico**, um ácido que pode doar mais de um próton de cada molécula.

Ácidos de Arrhenius são moléculas doadores de prótons. As bases de Arrhenius são moléculas produzem íons hidróxido por reação com a água.

*Contato: gabriel.braunpensi.com.br, (21) 99848-4949

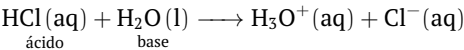
1.2 Os ácidos e bases de Brønsted-Lowry

O problema com as definições de Arrhenius é que se referem a um solvente particular, a água. Quando os químicos estudaram solventes diferentes da água, como a amônia líquida, encontraram algumas substâncias que mostraram o mesmo padrão de comportamento ácido-base. Um avanço importante no entendimento do conceito de ácidos e bases aconteceu em 1923, quando dois químicos trabalhando independentemente, Thomas Lowry, na Inglaterra, e Johannes Brønsted, na Dinamarca, tiveram a mesma ideia. Sua contribuição foi compreender que o processo fundamental, responsável pelas propriedades de ácidos e bases, era a transferência de um próton (um íon hidrogênio) de uma substância para outra. A **definição de Brønsted-Lowry** para ácidos e bases é a seguinte:

- Um **ácido** é um doador de prótons.
- Uma **base** é um aceitador de prótons.

O termo *próton* nessas definições refere-se ao íon hidrogênio, H^+ . Um ácido é uma espécie que contém um **átomo de hidrogênio ácido**, isto é, um átomo de hidrogênio que pode ser transferido na forma do núcleo, o próton, a outra espécie, que age como base. As mesmas definições foram propostas independentemente pelo químico inglês Thomas Lowry, e a teoria nelas baseada é chamada de **teoria de Brønsted-Lowry** de ácidos e bases. Um doador de prótons é conhecido como **ácido de Brønsted** e um aceitador de prótons, como **base de Brønsted**. Sempre que nos referirmos, aqui, a um *ácido* ou uma *base*, queremos dizer ácido de Brønsted ou base de Brønsted.

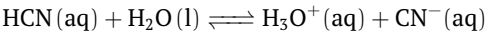
Uma substância só pode agir como um ácido na presença de uma base que possa aceitar os prótons ácidos. Um ácido não cede, simplesmente, seu hidrogênio ácido; o próton é transferido para a base. Na fase gás, a molécula de HCl permanece intacta. Quando, entretanto, a água dissolve o cloreto de hidrogênio, cada molécula de HCl transfere imediatamente um íon H^+ para uma molécula de H_2O vizinha, que, aqui, age como base.



Esse processo é uma **reação de transferência de próton**, uma reação em que um próton se transfere de uma molécula para outra. Dizemos que a molécula de HCl fica **desprotonada**. Como no equilíbrio praticamente todas as moléculas de HCl doam seus prótons para a água, o HCl é classificado como um ácido forte. Nesse caso, a reação de transferência de elétrons avança até se completar. O íon H_3O^+ é chamado de íon hidrônio.

NOTA DE BOA PRÁTICA O íon hidrônio é fortemente hidratado em solução, e existem algumas evidências de que a espécie é mais bem representada por $H_9O_4^+$ (ou mesmo *clusters* maiores com moléculas de água ligadas a um próton). Um íon hidrogênio em água é algumas vezes representado por $H^+(aq)$, mas você precisa lembrar sempre que H^+ livre não existe em água e que H_3O^+ é uma representação melhor porque indica que uma base de Brønsted (H_2O) aceitou um próton.

Outro exemplo de ácido é o cianeto de hidrogênio, HCN, que pode transferir seu próton para a água ao formar a solução conhecida como ácido cianídrico, $HCN(aq)$. Entretanto, somente uma pequena fração das moléculas de HCN doa seus prótons e, portanto, como vimos no Tópico 3F, o HCN é classificado como um ácido fraco em água. A reação de transferência de um próton é escrita como um equilíbrio:



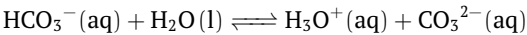
Como todos os equilíbrios químicos, esse é dinâmico, e deveríamos pensar que os prótons trocam incessantemente de posição

TABELA 1 Ácidos e bases fortes em água

Ácidos fortes	Bases fortes
Ácido bromídrico, HBr	Hidróxidos do Grupo 1
Ácido clorídrico, HCl	Hidróxidos do Grupo 2
Ácido iodídrico, HI	Óxidos do Grupo 1
Ácido nítrico, HNO ₃	Óxidos do Grupo 2
Ácido clórico, HClO ₃	
Ácido perclórico, HClO ₄	
Ácido sulfúrico, H ₂ SO ₄	

entre as moléculas de HCN e de H_2O , fornecendo uma concentração baixa, porém constante, de íons CN^- e H_3O^+ . A reação de transferência de próton de um ácido forte, como HCl, para a água também é dinâmica, mas o equilíbrio está tão próximo da formação dos produtos, que é representado somente pela reação direta, com uma seta simples.

Um ácido de Arrhenius foi definido como um composto que produz íons hidrônio em água e uma base de Arrhenius, como um composto que produz íons hidróxido em água. A definição de Brønsted é mais geral porque inclui a possibilidade de que um íon seja um ácido (uma opção não permitida pela definição de Arrhenius). Por exemplo, um íon hidrogenocarbonato, HCO_3^- , uma das espécies presentes em águas naturais, pode agir como um doador de prótons e doar um próton para uma molécula de H_2O :

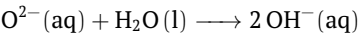


A distinção entre ácidos fortes e fracos pode ser sumariada como:

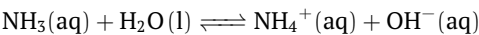
- Os **ácidos fortes** estão completamente desprotonados.
- Os **ácidos fracos** estão parcialmente desprotonados.

A força de um ácido depende do solvente, e um ácido que é forte em água pode ser fraco em outro solvente e vice-versa (Tópico 2G). Como, porém, praticamente todas as reações e organismos vivos e muitas reações de laboratório ocorrem em água, a menos que seja especificado o contrário, o solvente citado aqui é a água. A Tabela 1 lista todos os ácidos fortes comuns em água. Eles incluem três ácidos frequentemente encontrados como reagentes em laboratórios — ácido clorídrico, ácido nítrico e ácido sulfúrico (somente a perda de um próton de cada molécula de H_2SO_4). Os ácidos, em sua maior parte, são fracos em água. Todos os ácidos carboxílicos são fracos em água.

Uma base de Brønsted tem um par de elétrons livres a que o próton pode se ligar. Por exemplo, o íon óxido, O^{2-} , é uma base de Brønsted. Na dissolução de CaO em água, o forte campo elétrico do pequeno íon O^{2-} , com muita carga, retira um próton de uma molécula de H_2O vizinha. Nesse processo, uma ligação covalente coordenada se forma entre o próton e um par isolado de elétrons do íon óxido. Ao aceitar o próton, o íon óxido fica **protonado**. Cada íon óxido presente aceita um próton da água e, portanto, O^{2-} é um exemplo de uma base forte em água, uma espécie totalmente protonada. A seguinte reação ocorre quase completamente:



Outro exemplo de base de Brønsted é a amônia.



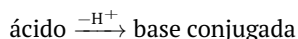
Como a molécula de NH_3 é eletricamente neutra, ela tem um poder de retirar elétrons muito menor do que o do íon óxido. Como resultado, somente uma pequena porção das moléculas de NH_3 converte-se em íons NH_4^+ . A amônia é, portanto, um exemplo de base fraca. Todas as aminas, derivados orgânicos da amônia, como a metilamina, CH_3NH_2 , são bases fracas em água. Como o equilíbrio de transferência de prótons em uma solução de amônia em água é dinâmico, os prótons são incessantemente trocados entre as moléculas de NH_3 e H_2O com uma pequena concentração constante de íons NH_4^+ e OH^- . A transferência de próton para a base forte O^{2-} também é dinâmica, mas como o equilíbrio está fortemente deslocado na direção dos produtos, como no caso do ácido forte, ele é representado pela reação direta, com uma única seta.

A distinção entre bases fortes e fracas pode ser sumariada como:

- As **bases fortes** estão completamente protonadas.
- As **bases fracos** estão parcialmente protonadas.

Como no caso dos ácidos, a força da base depende do solvente: uma base forte em água pode ser fraca em outro solvente e vice-versa.

O produto formado a partir da molécula de um ácido quando ela transfere um próton para a água também pode aceitar um próton dela e, com isso, ser classificado como base. Por exemplo, o íon CN^- , produzido quando HCN perde um próton, pode aceitar um próton de uma molécula vizinha de H_2O para formar HCN novamente. Assim, de acordo com a definição de Brønsted, CN^- é uma base. Ela é chamada de **base conjugada** do ácido HCN . Em geral, a base conjugada de um ácido é a espécie produzida quando ele doa um próton:



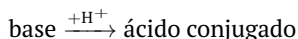
EXEMPLO 1 Determinação da fórmula da base conjugada de um ácido

Determine a fórmula da base conjugada dos ácidos: H_2O , NH_3 , OH^- , HCO_3^- e HPO_4^{2-}

Etapas 1. Remova um H^+ da fórmula da espécie para formar a base conjugada.

As bases conjugadas são: OH^- , NH_2^- , O^{2-} , CO_3^{2-} e PO_4^{3-} .

Como HCN é o ácido que se forma quando um próton se transfere para um íon cianeto, ele é **ácido conjugado** da base CN^- . Em geral, o ácido conjugado é a espécie produzida quando uma base aceita um próton:



EXEMPLO 2 Determinação da fórmula ácido conjugado de uma base

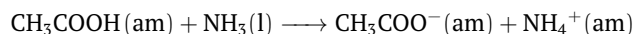
Determine a fórmula do ácido conjugado das bases: H_2O , NH_3 , OH^- , HCO_3^- e HPO_4^{2-}

Etapas 1. Adicione um H^+ à fórmula da espécie para formar o ácido conjugado.

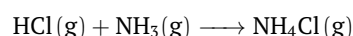
Os ácidos conjugados são: H_3O^+ , NH_4^+ , H_2O , H_2CO_3 e H_2PO_4^- .

ATENÇÃO Os óxidos e hidróxidos dos metais alcalinos e alcalino-terrosos não são bases de Brønsted: os íons óxido e hidróxido que os formam é que são as bases (os cátions são íons espectadores). Contudo, por conveniência os químicos normalmente se referem a esses compostos como bases.

As definições de Brønsted de ácidos e bases também se aplicam a espécies em outros solventes que não a água e mesmo à fase gás, em que não há solvente. Por exemplo, quando ácido acético puro é adicionado a amônia líquida, ocorre transferência de prótons e o seguinte equilíbrio é atingido:



(O símbolo am indica que a espécie está dissolvida em amônia líquida.) Um exemplo de transferência de próton em fase gás é a reação entre os gases cloreto de hidrogênio e amônia. Eles produzem um pó fino de cloreto de amônio, que é frequentemente encontrado cobrindo superfícies em laboratórios de química:



Um ácido de Brønsted é um doador de prótons e uma base de Brønsted é um aceitador de prótons. A base conjugada de um ácido é a base formada quando o ácido doou o próton. O ácido conjugado de uma base é o ácido que se formou quando a base aceitou o próton.

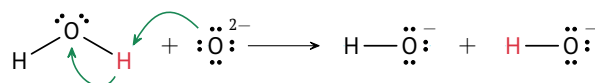
1.3 Os ácidos e bases de Lewis

A teoria de Brønsted-Lowry tem o foco na transferência de prótons de uma espécie para outra. Entretanto, os conceitos de ácido e base são mais amplos do que a simples transferência de prótons. Muitas outras substâncias podem ser classificadas como ácidos ou bases pela definição desenvolvida por G. N. Lewis:

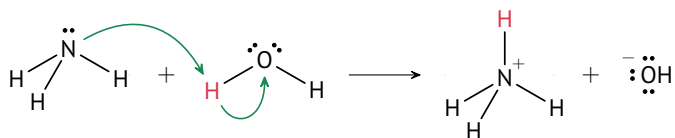
- Um **ácido de Lewis** é um aceitador de par de elétrons.
- Uma **base de Lewis** é um doador de par de elétrons.

Quando uma base de Lewis doa um par de elétrons a um ácido de Lewis, as duas espécies partilham um par de elétrons a partir de uma ligação covalente coordenada. Um próton (H^+) é um aceitador de par de elétrons. Portanto, ele é um ácido de Lewis, porque ele pode unir-se a (aceitar) um par de elétrons isolados de uma base de Lewis. Em outras palavras, um ácido de Brønsted é o fornecedor de um ácido de Lewis particular, o próton.

A teoria de Lewis é mais geral do que a teoria de Brønsted-Lowry. Por exemplo, átomos e íons de metais podem agir como ácidos de Lewis, como na formação de $\text{Ni}(\text{CO})_4$ a partir de átomos de níquel (o ácido de Lewis) e monóxido de carbono (a base de Lewis), mas eles não são ácidos de Brønsted. Contudo, toda base de Brønsted é um tipo especial de base de Lewis, uma substância que pode utilizar um par de elétrons isolado para formar uma ligação covalente com um próton. Por exemplo, o íon óxido é uma base de Lewis. Ele forma uma ligação covalente coordenada com o próton, um ácido de Lewis, fornecendo o par de elétrons da ligação:

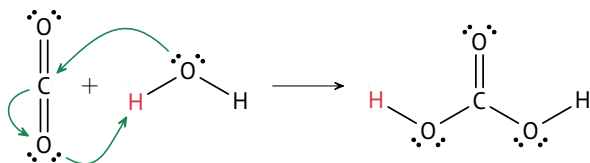


As setas curvas mostram a direção do fluxo imaginário de elétrons. De modo semelhante, quando a amônia, NH_3 , uma base de Lewis, dissolve em água, algumas das moléculas aceitam prótons das moléculas de água:



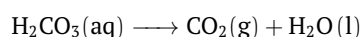
Um ponto importante é que as entidades consideradas ácidos e bases são diferentes dependendo da teoria. Na teoria de Lewis, o próton é um ácido; na teoria de Brønsted, a espécie que fornece o próton é o ácido. Em ambas as teorias, a espécie que aceita um próton é uma base; na teoria de Arrhenius, o composto que fornece o aceitador de prótons é a base.

Muitos óxidos de não metais são ácidos de Lewis que reagem com água para dar ácidos de Brønsted. Um exemplo é a reação de CO_2 com água:

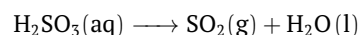


Nesta reação, o átomo de C de CO_2 , o ácido de Lewis, aceita um par de elétrons do átomo de O de uma molécula de água, a base de Lewis, e um próton migra de um átomo de oxigênio de H_2O para um átomo de oxigênio de CO_2 . O produto, a molécula de H_2CO_3 , é um ácido de Brønsted.

As bebidas carbonatadas são feitas usando-se pressões parciais elevadas de CO_2 para produzir altas concentrações de dióxido de carbono em água. Quando a pressão parcial de CO_2 é reduzida pela remoção da tampa ou do selo da garrafa, a reação inversa ocorre:



Quando uma solução contendo H_2CO_3 é aberta, o equilíbrio desloca-se de H_2CO_3 para CO_2 e o líquido entra em efervescência. O mesmo ocorre para soluções de ácido sulfuroso, H_2SO_3 :



Como a transferência de prótons tem um papel muito especial na química, as definições dadas por Brønsted são essenciais no estudo da maior parte dos tópicos deste foco. Contudo, as definições de Lewis desempenham um papel importante na química de íons dos metais do grupo d.

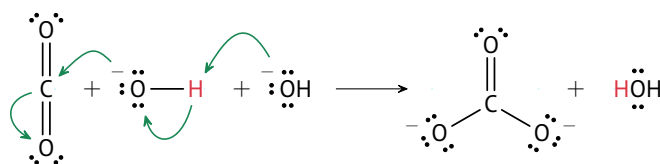
Um ácido de Lewis é um aceitador de par de elétrons. Uma base de Lewis é um doador de par de elétrons. Um próton atua como um ácido de Lewis que se liga a um par isolado de elétrons fornecido por uma base de Lewis.

1.4 Os óxidos ácidos, básicos e anfotéricos

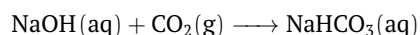
Um **óxido ácido** é um óxido que reage com água para formar uma solução de um ácido de Brønsted. Um exemplo é o CO_2 , que forma H_2CO_3 . Os óxidos ácidos são compostos moleculares, como o CO_2 , que atuam como ácidos de Lewis. O dióxido de carbono, por exemplo, reage com o OH^- presente nas soluções de hidróxido de sódio em água:



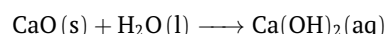
Você pode ter uma ideia da complexidade subjacente desta reação aparentemente simples observando que ela envolve o ataque do OH^- , que age como base de Lewis, ao CO_2 e a transferência de próton para outro íon OH^- que age como base de Brønsted (embora estes processos estejam sendo mostrados juntos aqui, eles não ocorrem em uma etapa):



A crosta branca que aparece, às vezes, nas pastilhas de hidróxido de sódio é uma mistura de carbonato de sódio formado dessa maneira e de hidrogenocarbonato de sódio formado em uma reação semelhante:



Um **óxido básico** é um óxido que aceita prótons da água para formar uma solução de íons hidróxido, como na reação:

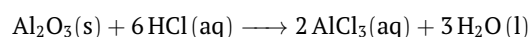


Os óxidos básicos são compostos iônicos que reagem com ácidos para dar um sal e água. Por exemplo, o óxido de magnésio, um óxido básico, reage com ácido clorídrico:

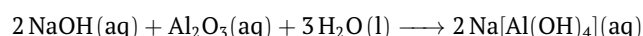


Nesta reação, a base O^{2-} aceita dois prótons dos íons hidrônio da solução de ácido clorídrico.

Os metais formam, em geral, óxidos básicos e os não metais formam óxidos ácidos, mas o que acontece com os elementos que ficam na fronteira diagonal entre os metais e os não metais? Nessa região, do berílio ao polônio, o caráter de metal funde-se com o caráter de não metal, e os óxidos desses elementos têm caráter ácido e caráter básico. Substâncias que reagem com ácidos e com bases são chamadas de **anfotéricas**, da palavra grega para *ambos*. O óxido de alumínio, Al_2O_3 , por exemplo, é anfotérico. Ele reage com ácidos:



e com bases:



O produto da segunda reação é o aluminato de sódio, que contém o íon aluminato, $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$. O caráter ácido, anfotérico ou básico dos óxidos dos metais do bloco d depende de seu estado de oxidação.

Os metais formam óxidos básicos e os não metais formam óxidos ácidos. Os elementos da linha diagonal, do berílio ao polônio, e vários metais do bloco d formam óxidos anfóteros.

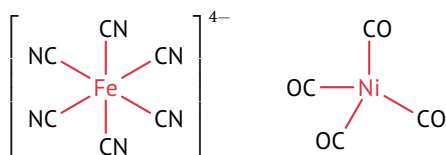
2 Os compostos de coordenação

Muitos dos elementos do bloco d formam soluções com cores características em água. Por exemplo, o cloreto de cobre(II) sólido é marrom e o brometo de cobre(II) é preto, mas suas soluções em água são azul-claras. A cor azul se deve aos íons cobre(II) hidratados, $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, formados quando o sólido se dissolve. Como a fórmula sugere, esses íons hidratados têm composição específica. Eles podem ser entendidos como provenientes de uma reação em que as moléculas de água gem como bases de Lewis e o íon Cu^{2+} , como ácido de Lewis. Esse tipo de reação ácido-base é característico de muitos cátions dos elementos do bloco d. Os elementos do grupo principal se comportam de forma semelhante, mas os elementos do bloco d demonstram esta propriedade de um modo muito especial.

Há grande interesse entre os pesquisadores em estruturas, propriedades e usos dos complexos formados entre os íons de metais d que agem como ácidos de Lewis e uma variedade de bases de Lewis, em parte porque eles participam de muitas reações biológicas. A hemoglobina e a vitamina B12, por exemplo, são complexos — o primeiro, de ferro; o segundo, de cobalto. Os complexos dos metais d são muitas vezes magnéticos e vivamente coloridos e são usados em química para a análise, na dissolução de íons, na eletrodeposição de metais e na catálise. Eles são também objeto de pesquisas na conversão de energia solar, na fixação do nitrogênio atmosférico e em novos fármacos.

2.1 Os complexos de coordenação

As bases de Lewis, íons ou moléculas, ligadas ao átomo ou íon central de metal, nos complexos de um metal d, são conhecidas como **ligantes**. Um exemplo de ligante iônico é o íon cianeto. No íon hexacianoferato(II), $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, os íons CN^- fornecem os pares de elétrons que formam ligações com o ácido de Lewis Fe^{2+} . No complexo neutro $\text{Ni}(\text{CO})_4$, o átomo de Ni age como ácido de Lewis e os ligantes são moléculas de CO, as quais atuam como bases de Lewis.



O íon hidratado $\text{Cu}(\text{OH}_2)_6^{2+}$ é um exemplo de **complexo**, isto é, uma espécie formada por um átomo ou íon central de metal ao qual se ligam outros íons ou moléculas por ligações coordenadas. A fórmula química de um íon complexo (mas não de um complexo neutro) normalmente é mostrada entre colchetes. Logo, este íon seria representado por $[\text{Cu}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$. Um **composto de coordenação** é um composto eletricamente neutro em que pelo menos um dos íons presentes é um complexo. Entretanto, os termos composto de coordenação (o composto total neutro) e complexo (um ou mais de um dos íons ou espécies neutras presentes no composto) são muitas vezes usados um pelo outro. Os compostos de coordenação incluem os complexos nos quais o átomo central de metal é eletricamente neutro, como $\text{Ni}(\text{CO})_4$, e os compostos iônicos, como $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

Cada ligante, em um complexo, tem pelo menos um par de elétrons livres com o qual ele se liga ao íon ou átomo central por covalência coordenada. Dizemos que os ligantes se **coordenam** com o metal ao formarem complexos dessa maneira. Esses ligantes fazem parte da **esfera de coordenação** do íon central. O número de pontos aos quais os ligantes se prendem ao átomo central de metal é chamado de **número de coordenação** do complexo. O número de coordenação é 4 em $\text{Ni}(\text{CO})_4$ e 6 em $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$.

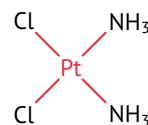
Forma-se um complexo entre um ácido de Lewis (o átomo ou íon de metal) e um certo número de bases de Lewis (os ligantes).

2.2 As formas dos complexos

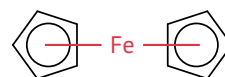
A riqueza da química de coordenação é aumentada pela variedade de formas que seus complexos podem adotar. Os complexos mais comuns têm número de coordenação 6. Quase todas essas espécies têm seus ligantes nos vértices de um octaedro regular, com o íon metálico no centro, e são chamadas de complexos octaédricos. Um exemplo de complexo octaédrico é o íon $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$.

Os próximos complexos mais comuns têm número de coordenação 4. Existem duas formas típicas com esse número de coordenação. Em um complexo tetraédrico, os quatro ligantes

localizam-se nos vértices de um tetraedro regular, como no íon $[\text{CoCl}_4]^{2-}$. Um arranjo alternativo, mais frequente no caso de átomos e íons com configuração eletrônica d^8 , como Pt^{2+} e Au^{3+} , tem os ligantes nos vértices de um quadrado, originando os complexos **quadrado-planares**, como a cisplatina, $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$:

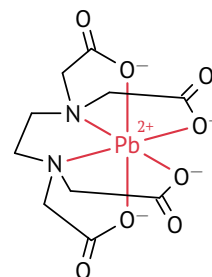


Muitas outras formas são possíveis para os complexos. As mais simples são as lineares, com número de coordenação 2. Um exemplo é o dimetil-mercúrio, $[\text{Hg}(\text{CH}_3)_2]$, que é um composto tóxico formado pela ação de bactérias em soluções de íons Hg^{2+} em água. Números de coordenação superiores a 12 são encontrados para os membros do bloco f, mas são raros para os do bloco d. Um tipo interessante de composto do bloco d é o ferroceno, $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]$. O ferroceno é muito propriamente chamado de *composto sanduíche*, com os dois ligantes ciclopentadienila sendo o *pão* e o átomo de metal o *recheio*. O nome formal dos compostos sanduíche é **metaloceno**.



Alguns ligantes são **polidentados** e podem ocupar simultaneamente mais de um sítio de ligação. Em cada lado da molécula de dois dentes (isto é, bidentada) de etilenodiamina, $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$, existe um átomo de nitrogênio com um par isolado de elétrons. Esse ligante é amplamente utilizado na química de coordenação e é abreviado como en, como, por exemplo, no $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$. O átomo de metal fica no centro dos três ligantes, como se estivesse preso pelas garras das três moléculas.

Esse é um exemplo de um **quelato** (a palavra grega para *garra*), isto é, um complexo que contém um ou mais ligantes, que formam um anel de átomos que inclui o átomo central de metal. Existem poucos ligantes hexadentados, mas um exemplo comum é o íon etilenodiaminatetraacetato, EDTA. Esse ligante forma complexos com muitos íons de metais, inclusive com Pb^{2+} e, por isso, é usado como antídoto para envenenamento por chumbo.



Os ligantes quelantes são bastante comuns na natureza. Musgos e líquens secretam ligantes quelantes para capturar íons de metais essenciais das rochas sobre as quais eles crescem. A formação de quelatos também é a base da estratégia do corpo na produção da febre quando infectado por uma bactéria. A temperatura alta mata a bactéria pela diminuição de sua capacidade de sintetizar um determinado ligante que é quelante de ferro.

Os complexos com número de coordenação 6 normalmente são octaédricos. Os complexos de número de coordenação 4 podem ser tetraédricos ou quadrado-planares. Os ligantes polidentados formam quelatos.

3 As reações ácido-base

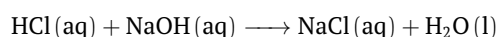
Os ácidos e as bases são muito importantes no meio ambiente, em nosso organismo e em muitos outros sistemas. No meio ambiente, a chuva ácida que cai na superfície das águas de lagos e rios pode fazer estas se tornarem ácidas. Muitos lagos, porém, não apresentam problemas com a acidificação por apresentarem rochas ricas em carbonatos, que reagem com os compostos responsáveis pela chuva ácida. A reação entre um ácido e uma base é denominada **reação de neutralização**, e o composto iônico produzido na reação é chamado de **sal**.

3.1 A neutralização

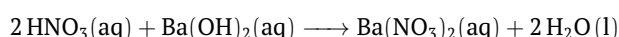
A forma geral de uma reação de neutralização de um ácido forte e um hidróxido de metal que gera um íon hidróxido, uma base forte, em água, é



O nome *sal* vem do sal comum de cozinha, cloreto de sódio, o produto iônico da reação entre o ácido clorídrico e o hidróxido de sódio:

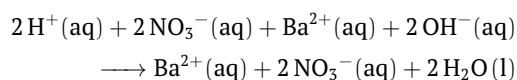


Na reação de neutralização entre um ácido e um hidróxido de metal, o cátion do sal vem do hidróxido de metal, como o Na^+ do NaOH, e o ânion é fornecido pelo ácido, como o Cl^- do HCl. Outro exemplo é a reação entre ácido nítrico e hidróxido de bário:

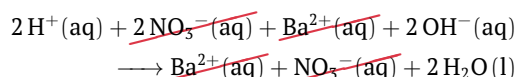


O nitrato de bário permanece em solução como íons Ba^{2+} e NO_3^- .

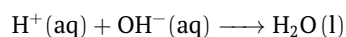
A carga química líquida de uma reação de neutralização fica mais clara quando se escreve sua equação iônica simplificada (Tópico 3E). Por exemplo, a equação iônica completa da reação de neutralização entre o ácido nítrico e o hidróxido de bário em água é



Os íons comuns aos dois lados se cancelam,

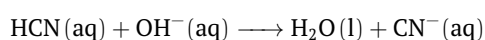


e a reação iônica simplificada é:

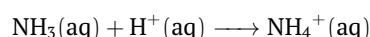


O mesmo resultado é obtido para qualquer reação de neutralização entre um ácido e uma base fortes em água: a água é formada a partir dos íons hidrogênio e hidróxido.

Quando se escreve a equação iônica simplificada da neutralização de um ácido fraco ou de uma base fraca, usa-se a forma molecular do ácido ou base fracos porque as moléculas intactas do ácido são a espécie dominante em solução. Por exemplo, a equação iônica simplificada da reação entre o ácido fraco HCN e a base forte NaOH em água é escrita como



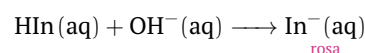
De forma semelhante, a equação iônica simplificada da reação da base fraca amônia com o ácido forte HCl é



Em uma reação de neutralização em água, um ácido reage com uma base para produzir um sal.

3.2 A volumetria de neutralização

Em uma **titulação ácido-base**, o analito é uma solução de uma base, e o titulante, a solução de um ácido, ou vice-versa. Um indicador, um corante solúvel em água, ajuda a detectar o ponto estequiométrico, isto é, a situação em que o volume de titulante adicionado é exatamente igual ao requerido pela relação estequiométrica entre titulante e analito. Por exemplo, se ácido clorídrico contendo algumas gotas do indicador fenolftaleína, In, está sendo titulado, a solução é inicialmente incolor. Após o ponto estequiométrico, quando ocorre excesso de base, a solução do frasco fica básica e o indicador se torna cor-de-rosa:



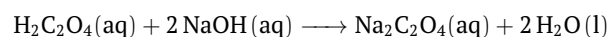
A mudança de cor do indicador é repentina e, então, é fácil detectar o ponto estequiométrico.

EXEMPLO 3 Cálculo da concentração por titulação ácido-base

Uma alíquota de 25 mL de uma solução de ácido oxálico, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, foi titulada com 40 mL de uma solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de NaOH.

Calcule a concentração de ácido oxálico na solução.

Etapa 1. Escreva a equação da reação ácido base.



Etapa 2. Calcule a quantidade adicionada de NaOH.

$$n_{\text{NaOH}} = (0,1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}) \times (40 \text{ mL}) = 4 \text{ mmol}$$

Etapa 3. Use a relação estequiométrica para converter a quantidade de NaOH na quantidade de $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$.

$$n_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} = \frac{1}{2} \times 4 \text{ mmol} = 2 \text{ mmol}$$

Etapa 4. Calcule a concentração de $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ em solução.

De $c = n/V$

$$c_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} = \frac{2 \text{ mmol}}{25 \text{ mL}} = \boxed{0,08 \text{ mol L}^{-1}}$$

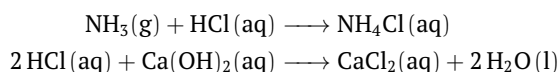
A técnica de retrotitulação (Tópico 3E) também é comumente empregada em titulações ácido-base.

EXEMPLO 4 Cálculo de concentração por titulação ácido-base com retrotitulação

O nitrogênio em uma amostra de 10 g de farinha de trigo foi integralmente convertido em amônia pela adição de uma base concentrada após digestão com H_2SO_4 . A amônia foi coletada em 30 mL de HCl $0,4 \text{ mol L}^{-1}$. O excesso de HCl foi retrotitulado com 5 mL de hidróxido de cálcio, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $0,2 \text{ mol L}^{-1}$.

Calcule a fração mássica de nitrogênio na farinha.

Etapla 1. Escreva as equações das reações ácido base.



Etapla 2. Calcule a quantidade adicionada de HCl e $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

De $n = cV$

$$\begin{aligned}n_{\text{HCl}} &= (0,4 \frac{\text{mol}}{\text{L}}) \times (30 \text{ mL}) = 12 \text{ mmol} \\ n_{\text{Ca}(\text{OH})_2} &= (0,2 \frac{\text{mol}}{\text{L}}) \times (5 \text{ mL}) = 1 \text{ mmol}\end{aligned}$$

Etapla 3. Use as relações estequiométricas para converter a quantidade de HCl nas quantidades de NH_3 e $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

$$\begin{aligned}n_{\text{HCl}} &= n_{\text{NH}_3} + 2n_{\text{Ca}(\text{OH})_2} \\ \text{logo,} \\ n_{\text{NH}_3} &= 12 \text{ mmol} - 2 \times 1 \text{ mmol} = 10 \text{ mmol}\end{aligned}$$

Etapla 4. Converta a quantidade de NH_3 na quantidade de N.

$$\begin{aligned}\text{Como cada molécula de } \text{NH}_3 \text{ contém um átomo de N} \\ n_{\text{N}} &= 10 \text{ mmol}\end{aligned}$$

Etapla 5. Converta a quantidade de N em massa.

$$\begin{aligned}\text{De } m &= nM \\ m_{\text{N}} &= (10 \text{ mmol}) \times (14 \frac{\text{g}}{\text{mol}}) = 140 \text{ mg}\end{aligned}$$

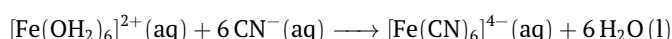
Etapla 6. Calcule a fração mássica de N na amostra.

$$\begin{aligned}\text{De } f_{\text{N}} &= m_{\text{N}}/m \\ f_{\text{N}} &= \frac{140 \text{ mg}}{10 \text{ g}} = \boxed{1,4\%}\end{aligned}$$

A relação estequiométrica entre as espécies de analito e titulante, junto com a molaridade do titulante, é usada nas titulações para determinar a molaridade do analito.

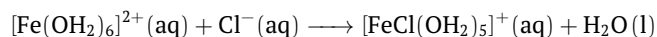
3.3 As reações de complexação

Como a água é uma base de Lewis, ela forma complexos com a maior parte dos íons do bloco d em solução. As soluções de íons dos metais d em água são, normalmente, soluções de seus complexos com H_2O : Fe^{2+} , por exemplo, é, na verdade, $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$. Muitos complexos são preparados pela mistura de soluções de íons de um metal d em água com a base de Lewis apropriada. Por exemplo,



Esse é um exemplo de uma **reação de substituição**, isto é, uma reação em que uma base de Lewis toma o lugar de outra. Aqui, os íons CN^- deslocam as moléculas de H_2O da esfera de coordenação

do complexo $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$. Uma substituição menos completa ocorre quando outros íons, como Cl^- , são adicionados a uma solução de ferro(II):



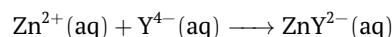
Como a cor dos complexos dos metais d depende das identidades dos ligantes e do metal, mudanças expressivas de cor sempre acompanham as reações de substituição.

Ligantes quelatos **sequestram** cátions metálicos ligando-se a eles e removendo-os de solução. Esses ligantes podem ser usados para solucionar problemas ambientais e para determinar a concentração de cátions metálicos em solução.

As reações de complexação normalmente envolvem a substituição dos ligantes em um complexo.

3.4 A volumetria de complexação

As reações de formação de complexos apresentam diversas utilidades em química analítica, mas sua aplicação clássica está nas **titulações de complexação**. Nessas titulações um íon metálico reage com um ligante adequado para formar um complexo. O EDTA é o titulante complexométrico mais utilizado. Cada molécula de EDTA, Y^{4-} , forma um complexo com exatamente um cátion do metal, por exemplo:



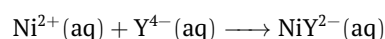
O Negro de Eriocromo T é um indicador típico de íons metálicos que é utilizado na titulação de diversos cátions comuns por formar complexos vermelhos na presença desses íons.

EXEMPLO 5 Cálculo da concentração por titulação de complexação

Uma alíquota de 50 mL de uma solução contendo nitrato de níquel, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, foi titulada com 10 mL de uma solução $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ de EDTA.

Calcule a concentração de cátions níquel na solução.

Etapla 1. Escreva a equação iônica simplificada da reação de complexação.



Etapla 2. Calcule a quantidade adicionada de EDTA.

$$n_{\text{EDTA}} = (0,05 \frac{\text{mol}}{\text{L}}) \times (10 \text{ mL}) = 0,5 \text{ mmol}$$

Etapla 3. Use a relação estequiométrica para converter a quantidade de EDTA na quantidade de Ni^{2+} .

$$n_{\text{Ni}^{2+}} = \frac{1}{1} \times 0,5 \text{ mmol} = 0,5 \text{ mmol}$$

Etapla 4. Calcule a concentração de Ni^{2+} em solução.

De $c = n/V$

$$c_{\text{Ni}^{2+}} = \frac{0,5 \text{ mmol}}{50 \text{ mL}} = \boxed{0,01 \text{ mol L}^{-1}}$$

Em uma titulação de complexação, o analito normalmente é um cátion metálico e o titulante é uma base de Lewis.

Problemas

PROBLEMA 1

Considere os compostos: NH_3 , HBr , KOH , H_2SO_3 e $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Assinale a alternativa com o caráter ácido-base de cada composto, respectivamente.

- A** ácido; ácido; base; base; base.
- B** base; base; ácido; ácido; base.
- C** base; ácido; ácido; base; base.
- D** base; ácido; base; ácido; base.
- E** base; base; base; ácido; ácido.

PROBLEMA 2

Considere os compostos: H_2SeO_4 , PH_3 , HCOOH , CsOH e HIO_4 .

Assinale a alternativa com o caráter ácido-base de cada composto, respectivamente.

- A** ácido; ácido; ácido; base; base.
- B** base; ácido; ácido; ácido; base.
- C** base; ácido; ácido; base; ácido.
- D** base; base; ácido; ácido; ácido.
- E** ácido; base; ácido; base; ácido.

PROBLEMA 3

Considere os óxidos: BaO , SO_3 , As_2O_3 , Bi_2O_3 .

Assinale a alternativa com o caráter ácido-base de cada óxido, respectivamente.

- A** básico; anfotérico; ácido; anfotérico.
- B** ácido; básico; anfotérico; anfotérico.
- C** básico; ácido; anfotérico; anfotérico.
- D** ácido; anfotérico; básico; anfotérico.
- E** anfotérico; ácido; anfotérico; básico.

PROBLEMA 4

Considere os óxidos: SO_2 , CaO , P_4O_{10} , Al_2O_3 .

Assinale a alternativa com o caráter ácido-base de cada óxido, respectivamente.

- A** ácido; anfotérico; ácido; básico.
- B** anfotérico; ácido; básico; ácido.
- C** ácido; básico; ácido; anfotérico.
- D** básico; ácido; ácido; anfotérico.
- E** anfotérico; ácido; ácido; básico.

PROBLEMA 5

Um técnico preparou uma solução de um composto em água, mas esqueceu de rotulá-la. A solução permaneceu incolor após a adição de fenolftaleína, e tem baixa condutividade comparada com uma solução padrão de NaCl .

Assinale a alternativa com um possível composto na solução.

- A** HCl **B** KOH **C** Glicose
- D** CH_3COOH **E** NH_3

PROBLEMA 6

Um técnico preparou uma solução de um composto em água, mas esqueceu de rotulá-la. A solução ficou rosa após a adição de fenolftaleína, e conduz tanta eletricidade quanto uma solução padrão de NaCl .

Assinale a alternativa com um possível composto na solução.

- A** HNO_3 **B** NaOH **C** CH_3OH
- D** HCOOH **E** CH_3NH_3

PROBLEMA 7

Considere as reações.

1. $\text{NH}_4\text{I}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \longrightarrow \text{NH}_3(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + \text{I}^-(\text{aq})$
2. $\text{NH}_4\text{I}(\text{s}) \longrightarrow \text{NH}_3(\text{g}) + \text{HI}(\text{g})$
3. $\text{CH}_3\text{COOH}(\text{aq}) + \text{NH}_3(\text{aq}) \longrightarrow \text{CH}_3\text{CONH}_2(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$
4. $\text{NH}_4\text{I}(\text{am}) + \text{KHNH}_2(\text{am}) \longrightarrow \text{KI}(\text{am}) + 2\text{NH}_3(\text{l})$

Assinale a alternativa que relaciona as reações ácido-base de Brønsted-Lowry.

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

PROBLEMA 8

Considere as reações.

1. $\text{KOH}(\text{aq}) + \text{CH}_3\text{I}(\text{aq}) \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH}(\text{aq}) + \text{KI}(\text{aq})$
2. $\text{AgNO}_3(\text{aq}) + \text{HCl}(\text{aq}) \longrightarrow \text{AgCl}(\text{s}) + \text{HNO}_3(\text{aq})$
3. $2\text{NaHCO}_3(\text{am}) + 2\text{NH}_3(\text{l}) \longrightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3(\text{s}) + (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3(\text{am})$
4. $\text{H}_2\text{S}(\text{aq}) + \text{Na}_2\text{S}(\text{s}) \longrightarrow 2\text{NaHS}(\text{aq})$

Assinale a alternativa que relaciona as reações ácido-base de Brønsted-Lowry.

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

PROBLEMA 9

Assinale a alternativa com a base conjugada de OH^- .

- A** O^{2-} **B** OH^- **C** H_2O
- D** H_3O^+ **E** H_2O_2

PROBLEMA 10

Assinale a alternativa com o ácido conjugado de HPO_4^{2-} .

- A** PO_4^{3-} **B** HPO_4^{2-} **C** H_2PO_4^-
D H_3PO_4 **E** H_4PO_4^+

PROBLEMA 11

Assinale a alternativa com a base conjugada de NH_3 .

- A** NH_2^- **B** NH_2^- **C** NH_4
D NH_4^+ **E** N_2H_4

PROBLEMA 12

Assinale a alternativa com o ácido conjugado de H_2SO_3 .

- A** SO_3^{2-} **B** HSO_3^- **C** H_2SO_3
D H_3SO_3^+ **E** $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_5$

PROBLEMA 13

Considere os compostos: NH_3 , BF_3 , Ag^+ , F^- , H^- .

Assinale a alternativa com o caráter ácido-base de Lewis de cada composto, respectivamente.

- A** base; base; ácido; ácido; base.
B ácido; base; ácido; base; base.
C base; ácido; ácido; base; base.
D ácido; ácido; base; base; base.
E base; ácido; base; base; ácido.

PROBLEMA 14

Considere os compostos: SO_2 , I^- , CH_3S^- , NH_2^- , NO_2 .

Assinale a alternativa com o caráter ácido-base de Lewis de cada composto, respectivamente.

- A** ácido; base; base; ácido; base.
B base; base; base; ácido; ácido.
C base; ácido; ácido; base; base.
D ácido; base; base; base; ácido.
E base; ácido; base; base; ácido.

PROBLEMA 15

Uma alíquota de 15 mL de uma solução de HCl foi titulada com 13,3 mL de KOH $0,015 \text{ mol L}^{-1}$.

Assinale a alternativa que mais se aproxima da concentração da solução de HCl .

- A** $0,02 \text{ mol L}^{-1}$ **B** $0,031 \text{ mol L}^{-1}$ **C** $0,047 \text{ mol L}^{-1}$
D $0,073 \text{ mol L}^{-1}$ **E** $0,11 \text{ mol L}^{-1}$

PROBLEMA 16

Uma alíquota de 15 mL de uma solução de NaOH foi titulada com 17,4 mL de KOH $0,23 \text{ mol L}^{-1}$.

Assinale a alternativa que mais se aproxima da concentração da solução de NaOH .

- A** $0,091 \text{ mol L}^{-1}$ **B** $0,12 \text{ mol L}^{-1}$ **C** $0,16 \text{ mol L}^{-1}$
D $0,21 \text{ mol L}^{-1}$ **E** $0,27 \text{ mol L}^{-1}$

PROBLEMA 17

Uma alíquota de 25 mL de uma solução de Ca(OH)_2 foi titulada com 12 mL de HClO_4 $0,15 \text{ mol L}^{-1}$.

Assinale a alternativa que mais se aproxima da concentração da solução de Ca(OH)_2 .

- A** 24 mmol L^{-1} **B** 36 mmol L^{-1} **C** 54 mmol L^{-1}
D 82 mmol L^{-1} **E** 120 mmol L^{-1}

PROBLEMA 18

Uma alíquota de 25 mL de uma solução do ácido oxálico, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, foi titulada com 30 mL de NaOH $0,3 \text{ mol L}^{-1}$.

Assinale a alternativa que mais se aproxima da concentração da solução de ácido oxálico.

- A** $0,18 \text{ mol L}^{-1}$ **B** $0,24 \text{ mol L}^{-1}$ **C** $0,33 \text{ mol L}^{-1}$
D $0,44 \text{ mol L}^{-1}$ **E** $0,60 \text{ mol L}^{-1}$

PROBLEMA 19

Uma amostra de 9,7 g de hidróxido de bário foi dissolvida e diluída até a marca de 250 mL em um balão volumétrico. Foram necessários 11,56 mL dessa solução para titular 25 mL de uma solução de ácido nítrico.

Assinale a alternativa que mais se aproxima da concentração da solução de HNO_3 .

- A** $0,21 \text{ mol L}^{-1}$ **B** $0,28 \text{ mol L}^{-1}$ **C** $0,37 \text{ mol L}^{-1}$
D $0,50 \text{ mol L}^{-1}$ **E** $0,67 \text{ mol L}^{-1}$

PROBLEMA 20

Um alíquota de 10 mL de uma solução 3 mol L^{-1} de KOH foi transferida para um balão volumétrico de 250 mL e diluída até a marca. Foram necessários 38,5 mL da solução diluída para titular 10 mL de uma solução de ácido fosfórico, H_3PO_4 .

Assinale a alternativa que mais se aproxima da concentração da solução de H_3PO_4 .

- A** $0,088 \text{ mol L}^{-1}$ **B** $0,12 \text{ mol L}^{-1}$ **C** $0,16 \text{ mol L}^{-1}$
D $0,21 \text{ mol L}^{-1}$ **E** $0,28 \text{ mol L}^{-1}$

PROBLEMA 21

Uma solução de ácido clorídrico foi preparada colocando-se 10 mL do ácido concentrado em um balão volumétrico de 1 L e adicionando-se água até a marca. Outra solução foi preparada colocando-se 0,832 g de carbonato de sódio anidro em um balão volumétrico de 100 mL e adicionando-se água até a marca. Então, 25 mL desta última solução de carbonato foram pipetados para outro balão e titulados com o ácido diluído. O ponto estequiométrico foi atingido quando 31,25 mL do ácido foram adicionados.

Assinale a alternativa que mais se aproxima da concentração da solução de ácido clorídrico concentrado.

- A** 4,4 mol L⁻¹ **B** 6,2 mol L⁻¹ **C** 8,9 mol L⁻¹
D 13 mol L⁻¹ **E** 18 mol L⁻¹

PROBLEMA 22

O enxofre é uma impureza indesejável no carvão e no petróleo usados como combustível. A percentagem em massa de enxofre em um combustível pode ser determinada pela queima do combustível em oxigênio e dissolução em água do SO₃ produzido para formar ácido sulfúrico diluído. Em um experimento, 8,54 g de um combustível foram queimados, e o ácido sulfúrico resultante foi titulado com 17,54 mL de uma solução 0,1 mol L⁻¹ de NaOH.

Assinale a alternativa que mais se aproxima da fração mássica de enxofre no combustível.

- A** 0,20 % **B** 0,25 % **C** 0,33 %
D 0,43 % **E** 0,55 %

PROBLEMA 23

Uma amostra de 3,25 g de um ácido foi diluída em água e titulada com 68,8 mL de uma solução 0,75 mol L⁻¹ de NaOH.

Assinale a alternativa que mais se aproxima da massa molar do ácido.

- A** 11 g mol⁻¹ **B** 17 g mol⁻¹ **C** 26 g mol⁻¹
D 40 g mol⁻¹ **E** 63 g mol⁻¹

PROBLEMA 24

Uma amostra de 0,204 g de um ácido diprótico foi diluída em água e titulada com 29 mL de uma solução 0,115 mol L⁻¹ de NaOH.

Assinale a alternativa que mais se aproxima da massa molar do ácido.

- A** 47 g mol⁻¹ **B** 75 g mol⁻¹ **C** 120 g mol⁻¹
D 200 g mol⁻¹ **E** 320 g mol⁻¹

PROBLEMA 25

Uma amostra de 125 mg de carbonato foi dissolvida em 50 mL de HCl 0,1 mol L⁻¹. O excesso de ácido foi retrotitulado com 25 mL de NaOH 0,1 mol L⁻¹.

Assinale a alternativa com a fórmula unitária do carbonato.

- A** Na₂CO₃ **B** MgCO₃ **C** K₂CO₃
D CaCO₃ **E** BaCO₃

PROBLEMA 26

Um frasco de 500 mL de uma solução de ácido sulfúrico foi analisada tomando uma alíquota de 100 mL e adicionando 50 mL de uma solução 0,2 mol L⁻¹ de NaOH. O excesso de base foi retrotitulado com 12 mL de HCl 0,1 mol L⁻¹.

- A** 12 mmol L⁻¹ **B** 19 mmol L⁻¹ **C** 29 mmol L⁻¹
D 44 mmol L⁻¹ **E** 67 mmol L⁻¹

PROBLEMA 27

Uma alíquota de 30 mL de uma solução 0,1 mol L⁻¹ de Mg(NO₃)₂ foi titulada com EDTA 0,05 mol L⁻¹.

Assinale a alternativa que mais se aproxima do volume da solução de EDTA necessário para atingir o ponto estequiométrico.

- A** 60 mL **B** 93 mL **C** 150 mL
D 230 mL **E** 350 mL

PROBLEMA 28

Os cátions zinco em uma amostra de 0,7 g talco foi titulado com 22 mL de EDTA 0,016 mol L⁻¹.

Assinale a alternativa que mais se aproxima da fração mássica de zinco no talco.

- A** 2,5 % **B** 3,3 % **C** 4,3 % **D** 5,6 % **E** 7,3 %

Problemas cumulativos

PROBLEMA 29

Apresente a equação balanceada para as reações.

- a. CO₂(g) + H₂O(l) →
b. SO₃(g) + H₂O(l) →
c. P₄O₁₀(s) + H₂O(l) →
d. BaO(s) + H₂O(l) →
e. Li₂O(s) + H₂O(l) →

PROBLEMA 30

Apresente a equação balanceada para as reações.

- a. NaOH(aq) + HCl(aq) →
b. NH₄Cl(aq) + KOH(aq) →
c. NaHCO₃(aq) + HBr(aq) →
d. Na₂CO₃(aq) + HCl(aq) →
e. Na₂SO₃(aq) + HCl(aq) →

PROBLEMA 31

Considere os ácidos: H₂SO₄, C₆H₅NH₃⁺, H₂PO₄⁻, HCOOH e NH₂NH₃⁺

- a. **Apresente** o equilíbrio de transferência de prótons dos ácidos com água.
b. **Identifique** os pares ácido-base conjugados na transferência de prótons dos ácidos com água.

PROBLEMA 32

Considere as bases: CN^- , NH_2NH_2 , CO_3^{2-} , HPO_4^{2-} e $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$

- Apresente** o equilíbrio de transferência de prótons das bases com água.
- Identifique** os pares ácido-base conjugados na transferência de prótons das bases com água.

PROBLEMA 33

Apresente a estrutura de Lewis do produto das reações.

- $\text{PF}_5(\text{g}) + \text{F}^-(\text{g}) \longrightarrow$
- $\text{Cl}^-(\text{g}) + \text{SO}_2(\text{g}) \longrightarrow$

PROBLEMA 34

Apresente a estrutura de Lewis do produto das reações.

- $\text{BrF}_3(\text{g}) + \text{F}^-(\text{g}) \longrightarrow$
- $\text{Cl}^-(\text{g}) + \text{FeCl}_3(\text{g}) \longrightarrow$

PROBLEMA 35

Um ácido diprótico desconhecido é composto de carbono, hidrogênio e oxigênio. Quando uma amostra de 10 g do ácido é queimada, são formados 4,03 g de água e 9,79 g de dióxido de carbono.

Em outro experimento, uma amostra de 0,09 g do ácido foi dissolvida em 30 mL de água e titulada com 50 mL de uma solução 0,04 mol L⁻¹ de NaOH.

- Determine** a fórmula empírica do ácido.
- Determine** a massa molar do ácido.
- Determine** a fórmula molecular do ácido.

PROBLEMA 36

O ácido cítrico é composto de carbono, hidrogênio e oxigênio e tem massa molar 192 g mol⁻¹. Quando uma amostra de 3,84 g do ácido é queimada, são formados 1,44 g de água e 5,28 g de dióxido de carbono.

Em outro experimento, uma amostra de 0,25 g de ácido cítrico foi dissolvida em 25 mL de água e titulada com 39 mL de uma solução 0,1 mol L⁻¹ de KOH.

- Determine** a fórmula molecular do ácido cítrico.
- Determine** o número de hidrogênios ionizáveis na molécula de ácido cítrico.

PROBLEMA 37

Uma substância desconhecida é composta de carbono, hidrogênio, oxigênio e nitrogênio. Quando uma amostra de 1,77 g dessa substância é queimada, são formados 1,35 g de água e 2,64 g de dióxido de carbono.

Em outro experimento, todo nitrogênio de uma amostra de 0,885 g da substância foi convertido em amônia e dissolvido em 50 mL de água. Foram necessários 15 mL de uma solução 0,5 mol L⁻¹ de H₂SO₄ para titular a solução de amônia.

Determine a fórmula empírica da substância

PROBLEMA 38

Uma substância desconhecida é composta de carbono, hidrogênio, oxigênio e nitrogênio. Quando uma amostra de 1,57 g dessa substância é queimada, são formados 0,31 g de água e 2,13 g de dióxido de carbono.

Em outro experimento, todo nitrogênio de uma amostra de 1,03 g da substância foi convertido em amônia e dissolvido em 50 mL de água. Foram necessários 27 mL de uma solução 0,5 mol L⁻¹ de HCl para titular a solução de amônia.

Determine a fórmula empírica da substância

PROBLEMA 39

Um frasco contendo 1 L de uma solução de NaOH 0,15 mol L⁻¹ não foi protegido do ar após a padronização e absorveu 528 mg de CO₂. Uma alíquota de 100 mL dessa solução foi titulada com uma solução 1 mol L⁻¹ de HCl.

- Apresente** a reação de absorção do CO₂ pela solução.
- Determine** o volume da solução de HCl utilizado.

PROBLEMA 40

Um frasco contendo 500 L de uma solução de NaOH 0,1 mol L⁻¹ não foi protegido do ar após a padronização e absorveu 616 mg de CO₂. Foram necessários 50 mL dessa solução para titular 100 mL de uma solução de ácido acético.

- Determine** a concentração da solução de ácido acético
- Determine** o erro relativo na determinação da concentração se a absorção de CO₂ não for considerada.

PROBLEMA 41

Uma amostra de 700 mg de farinha de trigo foi analisada pelo método Kjeldahl. Neste método, a amostra é decomposta em meio de ácido sulfúrico concentrado a quente para converter o nitrogênio das proteínas em íons amônio. A amônia formada pela adição de uma base concentrada após a digestão com H₂SO₄ foi destilada em 25 mL de uma solução 0,05 mol dm⁻³ de HCl. O excesso de HCl foi retrotitulado com 5 mL de uma solução 0,05 mol L⁻¹ de NaOH. O nitrogênio representa 20% da massa das proteínas do trigo.

- Apresente** a reação que ocorre entre a amônia e o ácido clorídrico.
- Determine** fração de proteína na farinha.

PROBLEMA 42

O *Index Merck* indica que 10 mg de guanidina, CH₅N₃, pode ser administrada para cada quilograma de peso corporal no tratamento da miastenia grave. O nitrogênio em uma amostra de quatro tabletas, que pesou um total de 7,5 g, foi convertido em amônia, seguida por destilação em 100 mL de uma solução 0,175 mol L⁻¹ em HCl. O excesso de ácido foi retrotitulado com 12 mL de uma solução 0,1 mol L⁻¹ em hidróxido de sódio.

Determine o número de tabletas que representam uma dose apropriada para um paciente de 70 kg.

PROBLEMA 43

O ingrediente ativo na Antabuse, uma droga usada no tratamento de alcoolismo crônico, é o dissulfeto de tetraetiltiuram, $C_{10}H_{20}N_2S_4$. O enxofre em 600 mg de uma amostra para preparação de Antabuse foi oxidado a SO_2 , o qual foi absorvido em H_2O_2 para gerar H_2SO_4 . O ácido foi titulado com 20 mL de hidróxido de sódio $0,04 \text{ mol L}^{-1}$.

Determine a fração mássica do princípio ativo na preparação.

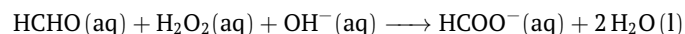
PROBLEMA 44

Foi borbulhado ar em CNTP a 30 L min^{-1} por uma solução com 75 mL de uma solução a 1% de peróxido de hidrogênio. O H_2O_2 converte o SO_2 do ar em ácido sulfúrico. Após dez minutos o H_2SO_4 foi titulado com 10 mL de uma solução $0,002 \text{ mol L}^{-1}$ em hidróxido de sódio.

Determine a concentração de SO_2 no ar em partes por milhão.

PROBLEMA 45

O teor de formaldeído, $HCHO$, em um pesticida foi determinado pela pesagem de 0,3 g de uma amostra líquida em um frasco contendo 50 mL de $NaOH$ $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e 50 mL de H_2O_2 a 3%. Por aquecimento, ocorre a reação:

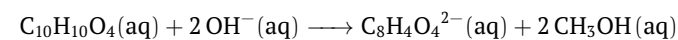


Após esfriar, o excesso de base foi titulado com 24 mL de H_2SO_4 $0,05 \text{ mol L}^{-1}$.

Determine a fração mássica de formaldeído na amostra.

PROBLEMA 46

Uma amostra de 200 mg de dimetilftalato, $C_{10}H_{10}O_4$, é colocada em refluxo com 50 mL de $NaOH$ $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ para hidrolisar os grupos éster:



Após o final da reação, o excesso de base foi retrotitulado com 32 mL de HCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

Determine a pureza da amostra de dimetilftalato.

PROBLEMA 47

Uma mistura sólida é composta de carbonato de sódio e bicarbonato de sódio. Uma amostra de 20 g foi diluída a 200 mL em um balão volumétrico. Uma alíquota de 20 mL da solução foi titulada com 60 mL de uma solução aquosa $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de ácido clorídrico.

Determine a fração mássica de carbonato de sódio na amostra.

PROBLEMA 48

Uma amostra de 1,2 g de uma mistura contendo $(NH_4)_2SO_4$, NH_4NO_3 e substâncias inertes foi diluída a 200 mL em um balão volumétrico. Um alíquota de 50 mL foi alcalinizada com base forte e a amônia liberada foi destilada e coletada em 30 mL de HCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. O excesso de ácido foi retrotitulado com 10 mL de $NaOH$ $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

Em outro experimento, uma alíquota de 25 mL foi tratada com liga de Dervada, reduzindo os íons NO_3^- a NH_4^+ , e alcalinizada com base forte. A amônia liberada foi destilada e coletada em 30 mL da mesma solução de HCl , sendo o excesso de ácido retrotitulado com 15 mL da base.

- Determine** a fração mássica de $(NH_4)_2SO_4$ na mistura.
- Determine** a fração mássica de NH_3NO_3 na mistura.

PROBLEMA 49

A mistura de 50 mL uma solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de HCl com 50 mL de uma solução de $NaOH$ de mesma concentração em um calorímetro adiabático aumenta a temperatura da solução em $0,685^\circ C$.

Em outro experimento, 10 mL de uma solução 3 mol L^{-1} de HNO_3 são adicionados em 1 L de KOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em $25^\circ C$.

- Determine** a entalpia de neutralização.
- Determine** a variação de temperatura no segundo experimento.

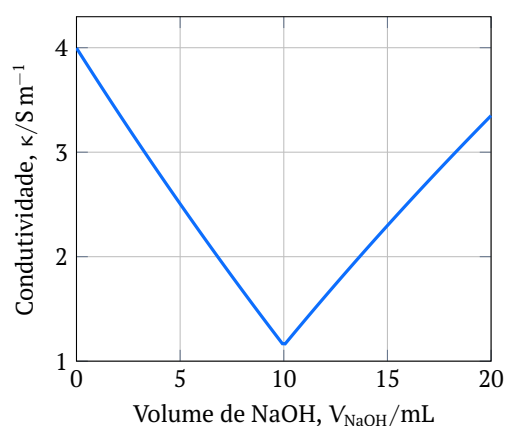
PROBLEMA 50

Uma amostra de 50 g de uma solução 4% em hidróxido de sódio é misturada com 50 g de uma solução 1,82% em ácido clorídrico em um calorímetro adiabático a $20^\circ C$. A temperatura da solução aumenta para $23,4^\circ C$. Em seguida, 70 g de uma solução 3,5% em ácido sulfúrico são adicionados à solução.

Determine a temperatura final da solução.

PROBLEMA 51

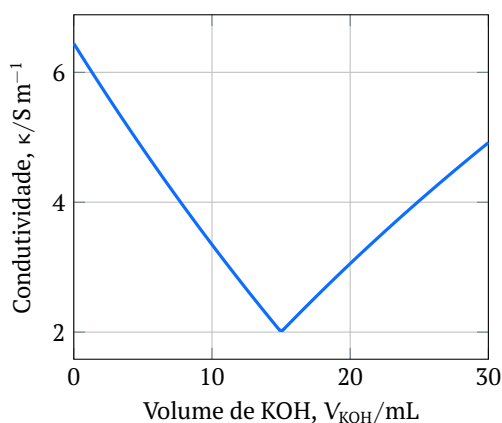
Uma alíquota de uma solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de ácido clorídrico foi titulada com uma solução 1 mol L^{-1} de hidróxido de sódio, $NaOH$. A condutividade da solução foi monitorada ao longo da reação.



- Apresente** a equação iônica para a reação de titulação.
- Determine** o volume de hidróxido de sódio necessário para atingir o ponto de equivalência.
- Identifique** os íons responsáveis pela condutividade da solução ao longo da titulação.
- Explique** porque a condutividade da solução é maior após a adição de 5 mL de base do que após a adição de 15 mL de base.

PROBLEMA 52

Uma alíquota de 100 mL de uma solução de ácido sulfúrico foi titulada com uma solução 1 mol L^{-1} de hidróxido de potássio, KOH . A condutividade da solução foi monitorada ao longo da reação.



- a. **Apresente** a equação iônica para a reação de titulação.
 b. **Determine** a concentração da solução de ácido sulfúrico.

Gabarito

Problemas

- | | | | | | |
|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| 1. D | 2. E | 3. C | 4. C | 5. D | 6. B |
| 7. D | 8. C | 9. A | 10. C | 11. B | 12. D |
| 13. C | 14. D | 15. A | 16. E | 17. B | 18. A |
| 19. A | 20. D | 21. D | 22. C | 23. E | 24. C |
| 25. B | 26. D | 27. A | 28. B | | |

Problemas cumulativos

29. a. $\text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \longrightarrow \text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq})$
 b. $\text{SO}_3(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \longrightarrow \text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq})$
 c. $\text{P}_4\text{O}_{10}(\text{s}) + 6\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \longrightarrow 4\text{H}_3\text{PO}_4(\text{aq})$
 d. $\text{BaO}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \longrightarrow \text{Ba}(\text{OH})_2(\text{aq})$
 e. $\text{Li}_2\text{O}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \longrightarrow 2\text{LiOH}(\text{aq})$
30. a. $\text{NaOH}(\text{aq}) + \text{HCl}(\text{aq}) \longrightarrow \text{NaCl}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$
 b. $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{aq}) + \text{KOH}(\text{aq}) \longrightarrow \text{NH}_3(\text{g}) + \text{KCl}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$
 c. $\text{NaHCO}_3(\text{aq}) + \text{HBr}(\text{aq}) \longrightarrow \text{NaBr}(\text{aq}) + \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$
 d. $\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{aq}) + 2\text{HCl}(\text{aq}) \longrightarrow 2\text{NaCl}(\text{aq}) + \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$
 e. $\text{Na}_2\text{SO}_3(\text{aq}) + 2\text{HCl}(\text{aq}) \longrightarrow 2\text{NaCl}(\text{aq}) + \text{SO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$
31. a. $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{HSO}_4^-(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$
 b. $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$
 c. $\text{H}_2\text{PO}_4^-(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{PO}_4^{2-}(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$
 d. $\text{HCOOH}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{HCOO}^-(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$
 e. $\text{NH}_2\text{NH}_3^+(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{NH}_2\text{NH}_2(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$
32. a. $\text{CN}^-(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{HCN}(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq})$
 b. $\text{NH}_2\text{NH}_2(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{NH}_2\text{NH}_3^+(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq})$
 c. $\text{CO}_3^{2-}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{HCO}_3^-(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq})$
 d. $\text{HPO}_4^{2-}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{HPO}_4^-(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq})$
 e. $\text{CO}(\text{NH}_2)_2(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{NH}_2\text{CONH}_3^+(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq})$
33. a. PF_6^-
 b. SO_2Cl^-
34. a. BrF_4^-
 b. FeCl_4^-
35. a. CH_2O
 b. 90 g mol^{-1}
 c. $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$
36. a. $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$

- b. 3
37. $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}$
38. $\text{C}_7\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_6$
39. a. $\text{CO}_2(\text{g}) + \text{NaOH}(\text{aq}) \longrightarrow \text{NaHCO}_3(\text{aq})$
 b. 13,8 mL
40. a. 36 mmol L^{-1}
 b. 39 %
41. a. $\text{NH}_3(\text{aq}) + \text{HCl}(\text{aq}) \longrightarrow \text{NH}_4\text{Cl}(\text{aq})$
 b. 10 %
42. 9 tabletes
43. 10 %
44. 0,75 ppm
45. 4 %
46. 85 %
47. 45 %
48. a. 22 %
 b. 26 %
49. a. $13,7 \text{ cal mol}^{-1}$
 b. 28°C
50. 24°C
51. a. $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq}) \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$
 b. 10 mL
 c. Antes do ponto de equivalência, Na^+ , Cl^- e H^+ . No ponto de equivalência, Na^+ e Cl^- . Após o ponto de equivalência, Na^+ , H_3O^+ e Cl^- .
52. a. $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq}) \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$
 b. 75 mmol L^{-1}