Neutralização

Gabriel Braun

Colégio e Curso Pensi, Coordenação de Química

[FALAR DE ÁCIDOS QUE SE DECOMPÕE EM GASES: H2CO3, H2SO3, H2S2O3]

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, CH₃COOH. 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:

- a. Uma leitura de pH abaixo de 7 (pH < 7) é característica de uma **solução ácida**.
- b. Uma leitura acima de 7 (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 bure- ta dá o volume de titulante utilizado. A determinação da concentração ou

Nível I

PROBLEMA 2.1

3F01

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

$$NO + Br_2 \xrightarrow{k_1} NOBr_2$$
 lenta
 $NOBr_2 + NO \xrightarrow{k_2} NOBr + NOBr$ rápida

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

$$\mathbf{B}$$
 $\mathbf{v} = \mathbf{k}[\mathbf{Br}_2]$

$$v = k[NO]^2$$

$$\mathbf{E}$$
 $\mathbf{v} = \mathbf{k}[NO][NOBr_2]$

PROBLEMA 2.2

3F02

O seguinte mecanismo foi proposto.

$$\mathbf{A}^{4+} + \mathbf{B}^{2+} \longrightarrow \mathbf{A}^{3+} + \mathbf{B}^{3+}$$
 lenta
$$\mathbf{A}^{4+} + \mathbf{B}^{3+} \longrightarrow \mathbf{A}^{3+} + \mathbf{B}^{4+}$$
 rápida
$$\mathbf{C}^{+} + \mathbf{B}^{4+} \longrightarrow \mathbf{C}^{3+} + \mathbf{B}^{2+}$$
 rápida

Assinale a alternativa incorreta.

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

PROBLEMA 2.3

3F03

Considere as proposições.

- 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:

$$2 \text{ NO} \xrightarrow{k_1} N_2 O_2$$
 rápida

$$N_2O_2 + O_2 \xrightarrow{k_2} 2 NO_2$$
 lenta

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

$$\mathbf{B} \quad \mathbf{v} = \frac{\mathbf{k}_1}{\mathbf{k}_2} [\mathbf{O}_2]$$

$$\mathbf{D} \quad v = \frac{k_1 k_2}{k_1'} [O_2] [NO]$$

PROBLEMA 2.5

3F06

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

$$O_3 \stackrel{k_1}{\underset{k'_1}{\longleftarrow}} O + O_2$$
 rápida

$$O + O_3 \xrightarrow{k_2} 2 O_2$$
 lenta

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

$$\boxed{\textbf{c}} \quad \nu = k_1[O_3]^2$$

PROBLEMA 2.6

3F07

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

$$ClO^- + H_2O \xrightarrow[k_1']{k_1} HClO + OH^- \quad r\'{a}pida$$

$$I^- + HClO \xrightarrow{k_2} HIO + Cl^- \qquad lenta$$

$$HIO + OH^{-} \xrightarrow{k_3} 2 O_2$$
 rápida

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

$$\mathbf{A} \quad \mathbf{v} = \mathbf{k}_1[\mathbf{C}\mathbf{I}\mathbf{O}^-][\mathbf{H}_2\mathbf{O}]$$

B
$$v = \frac{k_1}{k_2}[ClO^-][I^-]$$

$$\mathbf{D} \quad \nu = \frac{k_1 k_2}{k_1'} \frac{[I^-][ClO^-]}{[OH^-]}$$

$$\label{eq:varphi} \text{E} \quad \nu = \frac{k_1 k_2}{k_1'} \frac{[I^-][ClO^-][H_2O]}{[OH^-]}$$

PROBLEMA 2.7

3F08

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

$$Fe^{2+} + Pb^{4+} \xrightarrow[k'_1]{k_1} Fe^{3+} + Pb^{3+}$$

$$Fe^{2+} + Pb^{3+} \xrightarrow{k_2} Fe^{3+} + Pb^{2+}$$

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

A
$$v = 2k_1[Fe^{2+}]^2[Pb^{4+}]$$

$$\begin{array}{|c|c|} \hline \textbf{C} & \nu = \frac{2k_1k_2[Fe^{2+}]^2[Pb^{4+}]}{k_1'[Fe^{3+}] + k_2[Fe^{2+}]} \end{array}$$

PROBLEMA 2.8

3F09

O seguinte mecanismo foi proposto para a reação de dicianometano com bromo molecular:

$$CH_2(CN)_2 \xrightarrow{k_1 \atop k'_1} CH(CN)_2^- + H^+$$

$$CH(CN)_2{}^- + Br_2 \xrightarrow{\ k_2 \ } CH(CN)_2Br + Br^-$$

Assinale a alternativa com a lei de velocidade da reação.

A
$$v = k_1[CH_2(CN)_2]$$

$$\label{eq:varphi} \textbf{B} \ \ \nu = \frac{k_1 k_2}{k_1'} \frac{[C H_2 (C N)_2] [B r_2]}{[H^+]}$$

PROBLEMA 2.9

3F10

Considere a reação de decomposição da nitramida em solução aquosa:

$$NH_2NO_2(aq) \longrightarrow N_2O(g) + H_2O(l)$$

Essa reação possui lei de velocidade:

$$\nu=k\frac{[NH_2NO_2]}{[H_3O^+]}$$

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

Mecanismo 1

$$NH_2NO_2 + H_2O \Longrightarrow NHNO_2^- + H_3O^+$$
 rápida
 $NHNO_2 \longrightarrow N_2O + OH$ lenta
 $H_3O^+ + OH^- \longrightarrow 2H_2O$ rápida

Mecanismo 2

$$NH_2NO_2 \longrightarrow N_2O + H_2O$$

Mecanismo 3

$$NH_2NO_2 + H_3O^+ \Longrightarrow NH_2NO_2^+ + H_2O$$
 rápida
 $NH_2NO_2^+ \longrightarrow N_2O + H_3O^+$ lenta

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.

PROBLEMA 2.10

3F11

Considere a reação de oxidação do óxido nítrico:

$$2\,NO\left(g\right) + O_2(g) \longrightarrow 2\,NO_2(g)$$

Essa reação possui lei de velocidade:

$$\nu = k[NO]^2[O_2]$$

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

Mecanismo 1

$$\begin{array}{ccc} 2\,\text{NO} & \Longrightarrow N_2O_2 & \text{ rápida} \\ N_2O_2 + O_2 & \longrightarrow 2\,\text{NO}_2 & \text{ lenta} \end{array}$$

Mecanismo 2

$$NO + O_2 \Longrightarrow NO_3$$
 rápida
 $NO + NO_3 \longrightarrow 2 NO_2$ lenta

Mecanismo 3

$$NO + \frac{1}{2}O_2 \longrightarrow NO_2$$
 rápida
 $NO_2 + \frac{1}{2}O_2 \longrightarrow NO_3$ lenta
 $NO + NO_3 \Longrightarrow N_2O_4$ rápida
 $N_2O_4 \longrightarrow 2NO_2$ lenta

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.

PROBLEMA 2.11

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
- Princípio de Le Chatelier
- E Energia de ativação

Nível II

PROBLEMA 2.12

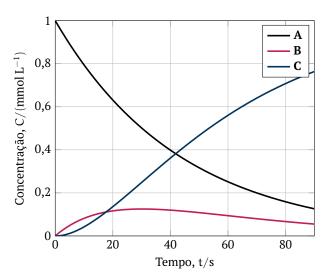
3F15

3F14

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

$$\mathbf{A} \xrightarrow{\mathbf{k}_1} \mathbf{B} \xrightarrow{\mathbf{k}_1} \mathbf{C}$$

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 consuo de A é 30 min.
- **B** A constante de velocidade para a transformação de **A** em **B** é 0,023min⁻1.
- 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 .
- O valor máximo para a fração molar de **B** é atingido quando sua velocidade de formação é igual à velocidade de formação de **C**.

3F17

Considere a reação de oxidação do óxido nítrico:

$$2 H_2(g) + 2 NO(g) \longrightarrow N_2(g) + 2 H_2O(g)$$

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

() #	P _{H2} /Torr	P _{NO} /Torr	$\nu_{N_2} \ / (Torr s^{-1})$
() 1	289	400	1,60
$\check{2}$	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**

 $H_2 + NO + NO \xrightarrow{\ k_1 \ } N_2O + H_2O$

$$H_2 + NO + NO \xrightarrow{\kappa_1} N_2O + H_2O$$

$$H_2 + N_2O \xrightarrow{k_2} N_2 + H_2O$$

Mecanismo 2

$$NO + NO \xrightarrow[k_1]{k_1'} N_2O_2$$
 rápida $H_2 + N_2O_2 \xrightarrow{k_2} N_2O + H_2O$ lenta $H_2 + N_2O \xrightarrow{k_3} N_2 + H_2O$ lenta

- 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.

$$\begin{aligned} \text{ROH} + \text{H}_3\text{O}^+ &\xrightarrow{\frac{k_1}{k_1'}} \text{ROH}_2^+ + \text{H}_2\text{O} \\ \\ \text{ROH}^+ &\xrightarrow{\frac{k_2}{k_2'}} \text{R}^+ + \text{H}_2\text{O} \\ \\ \text{R}^+ + \text{Cl}^- &\xrightarrow{k_3} \text{RCl} \end{aligned}$$

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.

$$\begin{array}{ccc} iniciação & Cl_2 \xrightarrow{k_1} 2 \ Cl \\ propagaçã & Cl + O_3 \xrightarrow{k_2} ClO + O_2 \\ & ClO + O_3 \xrightarrow{k_3} Cl + 2 \ O_2 \\ término & Cl + Cl \xrightarrow{k_5} Cl_2 \end{array}$$

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.

$$\begin{array}{ll} iniciação & Br_2 \xrightarrow{k_1} 2 \ Br \\ propagaçã & Br + H_2 \xrightarrow{k_2} HBr + H \\ & H + Br_2 \xrightarrow{k_3} HBr + Br \\ inibição & H + HBr \xrightarrow{k_4} H_2 + Br \\ término & Br + Br \xrightarrow{k_5} Br_2 \end{array}$$

Determine a lei de velocidade para essa reação.

PROBLEMA 2.17

3F22

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

$$\begin{array}{ccc} \text{CH}_3\text{CHO} & \xrightarrow{k_1} \text{CH}_3 + \text{CHO} & \text{E}_{a,1} = 320\,\text{kJ}\,\text{mol}^{-1} \\ \text{CH}_3 + \text{CH}_3\text{O} & \xrightarrow{k_2} \text{CH}_4 + \text{CH}_2\text{CHO} & \text{E}_{a,2} = 40\,\text{kJ}\,\text{mol}^{-1} \\ \text{CH}_2\text{CHO} & \xrightarrow{k_3} \text{CO} + \text{CH}_3 & \text{E}_{a,3} = 45\,\text{kJ}\,\text{mol}^{-1} \\ \text{CH}_3 + \text{CH}_3 & \xrightarrow{k_4} \text{C}_2\text{H}_6 & \text{E}_{a,4} \approx 0 \end{array}$$

- a. **Determine** a lei de velocidade para essa reação.
- b. **Determine** a energia de ativação efetiva dessa reação.

PROBLEMA 2.18

3F26

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

$$\mathbf{A} \xrightarrow{k_1} \mathbf{B} \quad k_1 = 3,0 \, \text{min}^{-1}$$

$$\mathbf{B} \xrightarrow{k_2} \mathbf{C} \quad k_2 = 1,0 \, \text{min}^{-1}$$

$$\mathbf{C} \xrightarrow{k_3} \mathbf{A} \quad k_3 = 2,7 \, \text{min}^{-1}$$

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

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

PROBLEMA 2.19

3F2

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

- 1. Dissociação do iodo molecular.
- 2. 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.

- **3.** 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.
- **4.** 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.
- 5. Formação do iodo molecular, liberando $75\,\mathrm{kJ}\,\mathrm{mol}^{-1}$ de energia.

Baseado nessas informações:

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

Gabarito

Nível I

- 1. D
- 2. D
- 3.
- . E

- 6. E
- 7. **C**
- 8. C
- 9. A
- 10. D

11. B

Nível II

- 1. D
- **2.** a. $v = k[H_2]^2[NO]$
 - b. 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.
- 3. $\nu = \frac{k_{\alpha} [ROH] [H_3 O^+] [I^-]}{k_b [ROH] + k_c [I^-]}$
- **4.** $\nu = 2k_2[O_3]\sqrt{\frac{k_1[Cl_2]}{k_4}}$
- 5. $\nu = \frac{k_{\alpha}[H_2][Br_2]^{3/2}}{[Br_2] + k_{b}[HBr]}$
- **6.** a. $\nu = k_2 \sqrt{\frac{k_1}{k_4}} [\text{CH}_3 \text{CHO}]^{3/2}$
 - b. $200 \, \text{kJ} \, \text{mol}^{-1}$
- 7. a. $P_A = 27 \text{ kPa}$, $P_B = 81 \text{ kPa}$, $P_C = 30 \text{ kPa}$
 - b. $P_A = 36 \, \text{kPa}$, $P_B = 40 \, \text{kPa}$, $P_C = 108 \, \text{kPa}$
- 8. -