

CURSO: "QUALIDADE DAS ÁGUAS E POLUIÇÃO: ASPECTOS FÍSICO-QUÍMICOS"

AULA 2

**REVISÃO DE QUÍMICA: CINÉTICA E EQUILÍBRIO
QUÍMICO APLICADOS AOS ESTUDOS DE CONTROLE DE
QUALIDADE DAS ÁGUAS**

Prof. Dr Roque Passos Piveli

AULA 2 – REVISÃO DE QUÍMICA: CINÉTICA E EQUILÍBRIO QUÍMICO APLICADOS AOS ESTUDOS DE CONTROLE DE QUALIDADE DAS ÁGUAS

1. Cinética Química

1.1. Considerações iniciais

A cinética química é o estudo da velocidade das reações. A identificação das leis que regem as variações das concentrações das várias espécies químicas em função do tempo é particularmente importante nos sistemas onde ocorrem reações lentas. No campo do saneamento básico e ambiental, são várias as aplicações nos estudos sobre o tratamento de águas para abastecimento: cinética da floculação, cinética da redução do índice de coliformes através da cloração; nos estudos sobre o tratamento de esgotos: cinética da biodegradação de esgotos sanitários e de efluentes industriais, cinética da remoção de outros poluentes; nos estudos de controle da poluição das águas naturais: cinética de remoção de DBO e de outros constituintes.

1.2. Conceito

As concentrações das diversas espécies químicas que tomam parte de uma reação, variam com o tempo. A temperatura, a pressão, a presença de catalisadores, são fatores que alteram a velocidade da reação.

Em geral, podemos escrever para a reação $A \rightarrow B + C$:

$$v = \frac{-\partial [A]}{\partial t} = \frac{+\partial [B]}{\partial t} = \frac{+\partial [C]}{\partial t}$$

Em um caso mais geral, a velocidade relativa de variação da concentração de cada espécie é influenciada pelo coeficiente estequiométrico da equação química. Por exemplo, na equação: $\text{NH}_4^+ + \frac{3}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{NO}_3^- + 4\text{H}^+$, o íon hidrogênio está sendo formado quatro vezes mais depressa do que a amônia está desaparecendo. Assim, o valor numérico da velocidade depende de ser expressa em termos de amônia, oxigênio, nitrato ou hidrogênio. Por isso, as pesquisas demonstram que a velocidade global da reação química pode ser definida através das relações entre

as variações das concentrações em função do tempo e os coeficientes estequiométricos. Assim, para o sistema:

$aA + bB \rightarrow cC + dD$, podemos escrever:

$$v = \frac{-1}{a} \frac{\partial[A]}{\partial t} = \frac{-1}{b} \frac{\partial[B]}{\partial t} = \frac{+1}{c} \frac{\partial[C]}{\partial t} = \frac{+1}{d} \frac{\partial[D]}{\partial t}$$

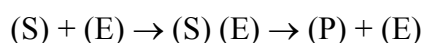
Para cada reação, a determinação experimental das concentrações em função do tempo permite traduzir completamente sua evolução.

1.3. Reações irreversíveis

São aquelas que se completam, levando a uma completa transformação dos reagentes em produtos: ex: $\text{NaOH} + \text{HCl} \rightarrow \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$.

Quanto à duração, as reações podem ser classificadas em:

- 1) Instantâneas: apresentam durações da ordem de micro-segundos. São reações iônicas, algumas inclusive são explosivas. ex: $\text{AgNO}_3 + \text{Cl}^- \rightarrow \text{AgCl} + \text{NO}_3^-$.
- 2) Momentâneas: apresentam durações entre milésimos de segundos e segundos. São reações de óxido-redução. ex: $\text{Mn(OH)}_2 + 1/2 \text{O}_2 \rightarrow \text{MnO}_2 + \text{H}_2\text{O}$.
- 3) Lentas: apresentam durações da ordem de minutos ou mais. Geralmente são reações moleculares (orgânicas). ex:



Esta equação representa a metabolização de um substrato (S) através das enzimas (E) produzidas pelos microrganismos, formando um complexo intermediário e, posteriormente, os produtos (P), ocorrendo também a regeneração da enzima.

1.4. Ocorrência das reações

Para que uma reação se verifique, é necessário:

A) Afinidade entre os reagentes. Este conceito está ligado ao conceito de espontaneidade da termodinâmica química. É uma lei fundamental da natureza que um sistema químico tende a dirigir-se a uma transformação irreversível a partir de um estado inicial, desequilibrado, a um estado final de equilíbrio. Uma vez que o equilíbrio tenha sido atingido, nenhuma transformação adicional ocorrerá, a menos que o sistema seja sobrecarregado de alguma forma. Considerando-se a reação hipotética $aA + bB \leftrightarrow$

cC + dD, para determinar se esta reação é possível, as substâncias A e B devem ser misturadas e as concentrações de A e B (desaparecimento) e C e D (aparecimento) devem ser monitoradas. Se a posição do equilíbrio desloca-se para a direita, então a reação acima é dita espontânea. Quando os reagentes apresentam grandes quantidades de energia relativamente aos produtos, a reação ocorrerá espontaneamente. Desta forma, uma reação espontânea é um processo em que a matéria move-se em direção a um estado mais estável. Para se descrever o equilíbrio em termos termodinâmicos, é necessário definir uma propriedade dos sistemas químicos, que relaciona o estudo de equilíbrio com as concentrações das diversas espécies presentes no instante em que ele ocorre. Para a identificação deste parâmetro, considere-se que a variação de quantidade de calor durante uma reação química é proporcional à variação de entalpia (ΔH). Quando uma reação libera uma grande quantidade de calor (isto é, apresenta uma variação de entalpia grandemente negativa), é dita fortemente exotérmica. Por outro lado, quando uma reação absorve grande quantidade de energia, é dita endotérmica. As reações fortemente exotérmicas ocorrem espontaneamente e as fortemente endotérmicas não. Contudo, algumas reações levemente endotérmicas ocorrem espontaneamente e algumas reações levemente exotérmicas não. Isto implica que a variação de entalpia não pode ser usada isoladamente para julgar a espontaneidade da reação. Tem sido notado que uma variação no grau de desordem (variação de entropia) está envolvida na ocorrência das reações. Quando uma dada espécie química encontra-se no estado gasoso (onde as moléculas estão altamente desordenadas, umas em relação às outras), a entropia desta espécie é muito maior do que quando se encontram no estado sólido (onde as moléculas estão altamente ordenadas). Para um dado estado, a entropia depende de fatores tais como os movimentos de translação, vibração e rotação e das forças de atração entre átomos e moléculas. A força real que governa uma reação química é uma combinação das variações de entalpia e entropia. Esta força é chamada variação de energia livre ou de Gibbs (ΔG da reação). A expressão de ΔG que inclui entalpia e entropia pode ser derivada da segunda lei da termodinâmica:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S, \text{ onde:}$$

ΔG = variação de energia livre

ΔH = variação de entalpia

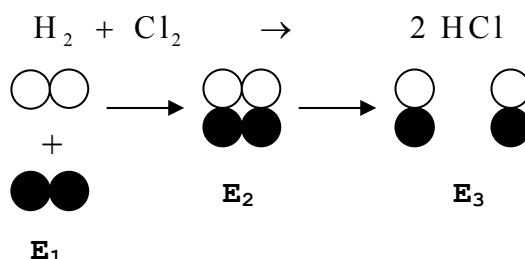
ΔS = variação de entropia

T = temperatura absoluta

As observações experimentais mostram que o decréscimo na energia livre está associado com reações que ocorrem espontaneamente, enquanto que uma reação com variação de energia livre positiva ocorrerá apenas se for introduzida energia no sistema. Se $\Delta G > 0$ a reação é chamada endergônica. No equilíbrio: $\Delta G = 0$.

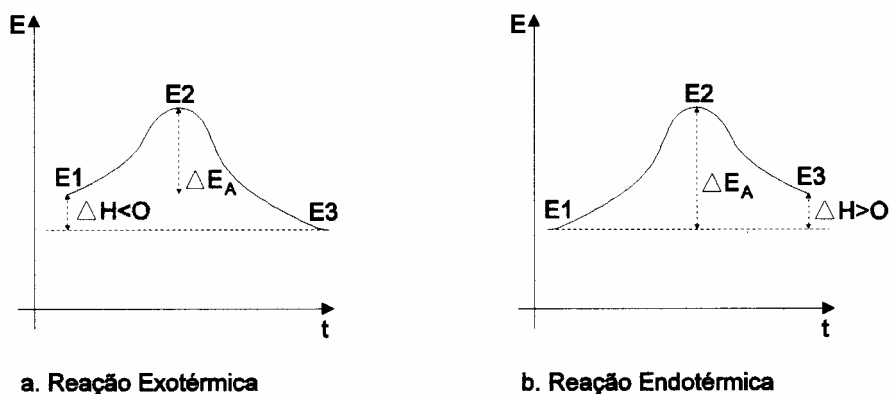
B) Contato entre os reagentes

Havendo afinidade termodinâmica entre os reagentes, o passo seguinte é o fornecimento de energia para promover as colisões entre as partículas e, conseqüentemente, a ocorrência das reações. Mas os choques deverão ocorrer com efetividade, isto é, as partículas podem colidir e não reagirem. De acordo com o conceito de Arrhenius, as partículas que colidem reagem somente quando apresentam uma quantidade de energia pelo menos igual a um certo nível mínimo exigido para cada reação. Essa energia é a energia de ativação. Isto porque as reações químicas passam por um estágio intermediário de formação de complexo ativado, cujo nível de energia é maior do que o dos reagentes, configurando uma barreira energética contra o desenvolvimento da reação. Assim, por exemplo, a reação da formação do ácido clorídrico a partir do hidrogênio e do cloro, pode ser esquematizada e interpretada da seguinte forma:



Nota-se a formação do complexo ativado com o nível energético E_2 , que é maior do que E_1 .

Para que a reação ocorra é necessário introduzir-se uma quantidade de energia maior do que $\Delta E_A = E_2 - E_1$. O fluxo energético que ocorre nas reações pode ser representado pelos gráficos:



1.5. Concentração ativa (atividade)

Na expressão da velocidade da reação, $\nu = \frac{\partial[A]}{\partial t}$, o termo $[A]$ deve representar as concentrações ativas e não simplesmente as concentrações molares, isto porque, quanto mais concentrado em íons for o meio, maior será sua força iônica ou as interações eletrostáticas que fazem com que nem toda a quantidade de reagente introduzida para uma reação específica esteja de fato totalmente disponível para essa finalidade. Desta forma, deverá ser introduzido o coeficiente de atividade $\gamma \leq 1,0$, de modo que:

$$[A] = \gamma \cdot [C]$$

$[A]$ = concentração “ativa”

$[C]$ = concentração molar

γ = coeficiente de atividade

Para soluções não eletrolíticas e soluções eletrolíticas muito diluídas, o que é o caso da maioria das águas utilizadas para abastecimento, $\gamma = 1,0$. Para soluções de eletrólitos com a força iônica do meio $I < 0,1M$ e $0 < T < 40^\circ C$, o valor de γ pode ser calculado por:

$$\log \gamma = -AZ^2 \left(\frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} \right), \text{ onde:}$$

I : força iônica do meio

$$I = 0,5 \sum_{i=1}^n C_i Z_i^2, \text{ onde:}$$

C_i : concentração molar da i-ésima espécie iônica

Z_i : carga elétrica da i-ésima espécie iônica

Para águas com teores de sólidos dissolvidos $C_S < 500\text{mg/L}$, a força iônica pode também ser calculada através de: $I = 2,5 \times 10^{-5} C_S$

A constante A, pode ser determinada através de:

$$A = 1,82 \times 10^6 (DT)^{-3/2}, \text{ onde:}$$

T = temperatura da solução (°K)

D = constante dielétrica da água = 78,3

Para 25°C $\Rightarrow A = 0,51$

Para soluções de eletrólitos com $I < 0,005\text{M}$, o coeficiente γ pode ser calculado através de:

$$\log \gamma = -AZ^2\sqrt{I}$$

Exemplo: Calcular as atividades dos íons em uma solução 0,01M de CaSO_4 e 0,015M de MgCl_2 .

ÍON	C	Z	CZ^2	LOG γ	γ	[A]
Ca	0,010	+2	0,04	-0,451	0,35	0,0035
SO_4	0,010	-2	0,04	-0,451	0,35	0,0035
Mg	0,015	+2	0,06	-0,451	0,35	0,0053
Cl	0,030	-1	0,03	-0,113	0,77	0,0231
$\Sigma=0,17 \Rightarrow I=0,5 \times 0,17= 0,085 < 0,1\text{M}$						

Exercício Proposto:

1. Calcular as atividades dos íons em solução quando são misturadas 212,5 mg de NaNO_3 com 131 mg de ZnCl_2 .

Resposta:

	Na	NO_3	Zn	Cl
Conc. Ativa (moles/L)	0,0045	0,0045	0,0013	0,0036

1.6. Fatores que influem na velocidade das reações

1.6.1. Concentrações dos reagentes

Aumentando-se o número de partículas, aumenta-se o número de choques. O efeito da concentração dos reagentes pode ser analisado através da Lei de Guldberg Waage ou lei da ação das massas: “Em um sistema homogêneo, a velocidade de uma reação é, a cada instante, proporcional ao produto das concentrações ativas dos reagentes presentes naquele instante”. Assim, para o sistema hipotético: $aA + bB \rightarrow cC + dD$, podemos escrever: $v = k [A]^a[B]^b$.

Este conceito está ligado ao conceito de ordem de uma reação com relação a determinado reagente. A velocidade de uma reação com relação ao reagente A pode ser expressa através de: $v = \pm k [A]^n$, onde n é a ordem da reação e k é a constante da velocidade da reação. A determinação das constantes k e n constitui-se em problema prático muito importante na interpretação das transformações lentas que ocorrem nas águas naturais, como por exemplo a decomposição biológica dos compostos orgânicos. Obtidas as constantes da reação, o fenômeno encontra-se equacionado, podendo-se obter os valores das concentrações residuais após qualquer intervalo de tempo.

Nos estudos em escala de laboratório para a determinação da ordem de uma reação e da constante da velocidade, são obtidos diversos pares de valores de concentração em função do tempo. Para que a reação seja de ordem zero, é necessário que, plotando-se os dados de concentração em função do tempo, obtenha-se uma reta. A inclinação desta reta é a constante da velocidade da reação. Isto pode ser demonstrado através de: $\frac{\partial[A]}{\partial t} = -k[A]^0$, onde o sinal negativo representa que o reagente A está desaparecendo ao longo do curso da reação.

$$\therefore \partial[A] = -k \cdot \partial t$$

$$\int_{[A]_0}^{[A]} \partial[A] = -k \int_0^t \partial t$$

$$\therefore [A] - [A]_0 = k \cdot t \Rightarrow [A] = [A]_0 - kt, \text{ onde}$$

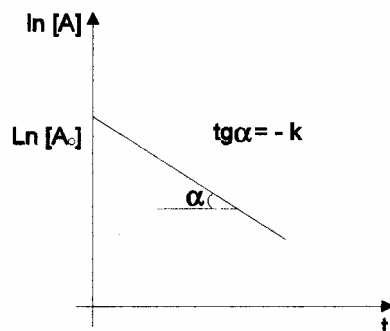
[A] = concentração do reagente A para qualquer valor de t

[A]₀ = concentração inicial do reagente A

k = constante da velocidade da reação [massa/tempo x volume]

t = tempo

Esta reação pode ser representada pelo seguinte gráfico:



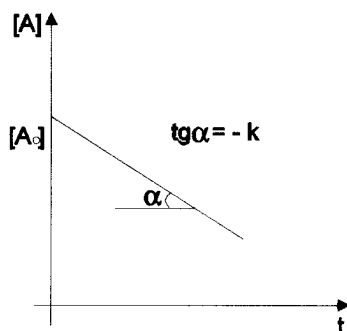
Por outro lado, para que uma reação seja de primeira ordem é necessário que ao se lançar em gráfico os dados de logaritmo natural de concentração em função do tempo, obtenha-se uma reta. A inclinação desta reta representa a constante da velocidade da reação que tem, neste caso, a dimensão 1/tempo ou tempo^{-1} .

$$\begin{aligned} \frac{\partial [A]}{\partial t} &= -k[A] \\ \frac{\partial [A]}{[A]} &= -k \cdot dt \\ \text{Demonstração: } \int_{[A]_0}^{[A]} \frac{\partial [A]}{[A]} &= -k \int_0^t dt \\ \therefore \ln \frac{[A]}{[A]_0} &= -k \cdot t \Rightarrow [A] = [A]_0 \cdot e^{-k \cdot t}, \end{aligned}$$

que é a equação de uma reação de primeira ordem. Da equação anterior podemos ainda escrever que:

$$\ln[A] - \ln[A]_0 = -kt \text{ ou}$$

$\ln[A] = \ln[A]_0 - k \cdot t$, o que demonstra que ao se lançar em gráfico os valores de $\ln[A]$ contra os valores de tempo obtém-se uma reta, cuja declividade é igual a $-k$. Graficamente, tem-se:



Por sua vez, para que uma reação seja de segunda ordem, é necessário que se obtenha uma reta quando se lança em gráfico os valores do inverso das concentrações com o tempo, pois:

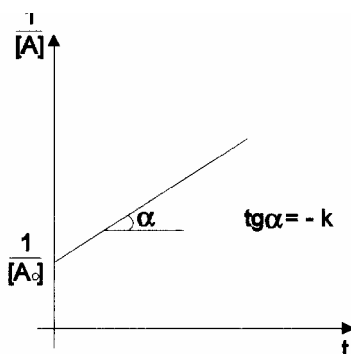
$$\frac{\partial[A]}{\partial t} = -k[A]^2$$

$$\frac{\partial[A]}{[A]^2} = k \cdot \partial t$$

$$\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{\partial[A]}{[A]^2} = -k \int_0^t \partial t$$

$$\left[-\frac{1}{[A]} \right]_{[A]_0}^{[A]} = -k \cdot t \Rightarrow \frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + k \cdot t, \text{ que é a equação de uma reação de segunda}$$

ordem, que graficamente pode ser representada através de:



Exercício proposto: Determinar a equação de uma reação de ordem 0,5.

Exemplo de aplicação: Adicionou-se glicose a um meio de cultura de microrganismos e a sua remoção foi monitorada. Os seguintes resultados foram obtidos:

Tempo (minutos)	Concentração de Glicose (mg/L)
0	180
5	155
12	95
22	68
31	42
40	26

Determinar a ordem da reação

Solução: construindo-se a tabela:

t	[A]	ln[A]	1/[A]
0	180	5,2	0,00550
5	155	5,0	0,00645
12	95	4,6	0,01050
22	68	4,2	0,01470
31	42	3,7	0,02380
40	26	3,3	0,03846

E lançando-se em gráfico $[A] \times t$, $\ln [A] \times t$ e $1/[A] \times t$, obtém-se que a curva $\ln[A] \times t$ aproxima-se de uma reta, o que indica que a reação em questão é de 1ª ordem.

Pesquisar-se uma a uma as diversas ordens de reação pode ser um procedimento muito exaustivo. Pode-se determinar aproximadamente a ordem de uma reação, tendo como ponto de partida a reação de ordem n , genérica, através do seguinte desenvolvimento:

$$\frac{\partial [A]}{\partial t} = -k[A]^n$$

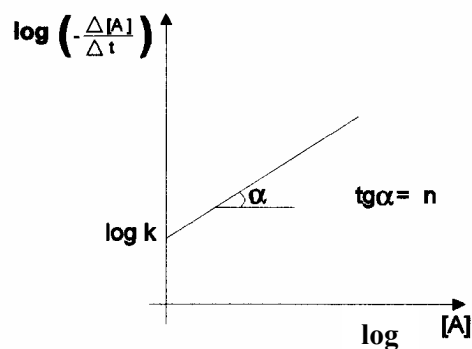
$$\frac{-\partial [A]}{\partial t} = k.[A]^n$$

aproximando-se os diferenciais em intervalos, temos:

$\frac{-\Delta [A]}{\Delta t} = k \left[\bar{A} \right]^n$, onde $\left[\bar{A} \right]$ representa a concentração média do reagente no intervalo considerado.

$$\therefore \log\left(\frac{-\Delta[A]}{\Delta t}\right) = \log\left(k\left[\frac{-}{A}\right]^n\right)$$

$\therefore \log\left(\frac{-\Delta[A]}{\Delta t}\right) = \log k + n \log\left[\frac{-}{A}\right]$, de onde se observa que lançando-se em gráfico os valores de $\log\left(\frac{-\Delta[A]}{\Delta t}\right)$ contra $\log\left[\frac{-}{A}\right]$ a curva resultante deverá ser aproximadamente uma reta, cuja inclinação é a ordem da reação. Graficamente temos:



No exemplo anterior, construindo-se a seguinte tabela:

t	[A]	Δ[A]	Δt	$\frac{\Delta[A]}{\Delta t}$	$\log\left(\frac{\Delta[A]}{\Delta t}\right)$	$\log\left[\frac{-}{A}\right]$
0	180					
		-25	5	-5,00	0,70	2,22
5	155					
		-60	7	-8,57	0,93	2,10
12	95					
		-27	10	-2,70	0,43	1,91
22	68					
		-26	9	-2,89	0,46	1,74
31	42					
		-16	9	-1,78	0,25	1,53
40	26					

E lançando-se em gráfico os valores de $\left(\frac{-\Delta[A]}{\Delta t}\right)$ contra os valores de $\log \left[\frac{-}{A}\right]$, observa-se que a reta resultante apresenta inclinação aproximada de 45° , o que demonstra que a reação é de primeira ordem, em que pese o baixo coeficiente de correlação da reta ajustada a partir dos resultados experimentais.

1.6.2. Temperatura

De uma maneira geral, aumentando-se a temperatura do sistema, aumenta-se a energia das moléculas que participam de uma determinada reação que tem a sua velocidade aumentada. O efeito da temperatura sobre a velocidade das reações pode ser preliminarmente avaliado através da regra experimental de Van't Hoff: “As velocidades das reações dobram ou triplicam para um aumento de 10°C no valor da temperatura”. Embora não se deva esperar que esta regra se aplique a todos os casos e para todas as faixas de temperatura, um exemplo típico em que este comportamento se verifica são os digestores anaeróbios de lodos, onde o rendimento praticamente duplica quando se eleva a temperatura do lodo de 25°C para 35°C .

Para se estimar de forma mais precisa o efeito da temperatura, pode-se utilizar a lei de Van't Hoff-Arrhenius. Influir na velocidade da reação significa alterar o valor da constante da velocidade k . A citada lei prevê a seguinte expressão para a variação de k :

$$\frac{\partial \ln k}{\partial T} = \frac{E}{R \cdot T^2}, \text{ onde:}$$

k : constante da velocidade da reação

T : temperatura absoluta

E : energia de ativação, varia de 2.000 a 20.000 cal./g.mol

R : constante dos gases

Integrando-se a equação acima entre dois limites de temperatura, temos:

$$\int_{k_1}^{k_2} \partial \ln k = \frac{E}{R} \int_{T_1}^{T_2} \frac{\partial T}{T^2}$$

$$\therefore \ln \frac{k_2}{k_1} = \left[E(T_2 - T_1) \right] / R \cdot T_1 \cdot T_2$$

e fazendo-se $\frac{E}{R T_1 T_2} = C$, temos:

$$\frac{k_2}{k_1} = \ell^{C(T_2 - T_1)}$$

e fazendo-se $\ell^C = \theta$, temos: $k_2 = k_1 \cdot \theta^{(T_2 - T_1)}$, onde:

k_1 e k_2 : constantes da velocidade da reação às temperaturas T_1 e T_2 .

θ : coeficiente de temperatura

De uma maneira geral, pode-se atribuir os seguintes valores para o coeficiente θ :

θ : 1,136 (4 a 20°C)

θ : 1.056 (20 a 30°C)

Na equação de Streeter-Phelps (autodepuração dos cursos d'água) utiliza-se $\theta = 1,047$ e em reatores para o tratamento de esgotos atribuem-se valores específicos. Por exemplo, em sistemas de lodos ativados e de filtros biológicos costuma-se utilizar $\theta = 1,08$.

1.7. Exercícios Resolvidos

1. Um resíduo apresenta uma taxa de decomposição $k = 0,1 \text{ d}^{-1}$ a 20°C. Quanto tempo levaria para decompor 90% deste resíduo de concentração total igual a 1200 mg/L. A temperatura ambiente é de 30°C.

Solução:

A) Correção do valor da constante k , para a temperatura de 30°C:

$$k_{30^\circ\text{C}} = k_{20^\circ\text{C}} \cdot 1056^{(30-20)}$$

$$\therefore k_{30^\circ\text{C}} = 0,1 \times 1,056^{10} = 0,17 \text{ d}^{-1}$$

B) Cálculo do tempo para decompor 90%:

Como a dimensão da taxa k apresentada é d^{-1} , subentende-se que a reação em questão é de primeira ordem. Portanto:

$$[A] = [A]_0 \cdot e^{-k \cdot t}$$

$$[A]_0 = 1200 \text{ mg/L}$$

$$k = 0,17 d^{-1}$$

$$[A] = 0,1 \times 1200 = 120 \text{ mg/L (90\% de decomposição)}$$

$$\therefore 120 = 1.200 \cdot e^{-0,17 \times t} \Rightarrow t = 13,5 \text{ dias}$$

2. Através dos seguintes dados experimentais procedentes de um reator “batch”, determinar o coeficiente de temperatura.

T°C	k(d ⁻¹)
15,0	0,53
20,5	0,99
25,5	1,37
31,5	2,80
39,5	5,40

Solução: partindo-se da equação diferencial do efeito da temperatura sobre k ,

$$\frac{\partial(\ln k)}{\partial T} = \frac{E}{R} \frac{1}{T^2}, \text{ integrando-se temos:}$$

$$\ln k = \frac{-E}{R} \frac{1}{T} + \underbrace{\ln B}_{\text{constante}}$$

Portanto, lançando-se em gráfico os valores de $\ln k$ contra $\frac{1}{T}$ (lembrar que T é a temperatura absoluta, em °K), os pontos alinhar-se-ão aproximadamente e a inclinação da reta é numericamente igual ao valor de $-E/R$ (o sinal negativo indica que a reta é descendente).

Lnk	1/T (1/°K)
-0,634	$3,472 \times 10^{-3}$
-0,010	$3,407 \times 10^{-3}$
+0,315	$3,350 \times 10^{-3}$
+1,030	$3,284 \times 10^{-3}$
+1,686	$3,200 \times 10^{-3}$

Lançando-se em gráfico estes dados, encontrou-se $E/R = 8593$ portanto, para $T_1 = 15^\circ\text{C} = 288^\circ\text{K}$ e

$$T_2 = 40^\circ\text{C} = 313^\circ\text{K}$$

$$\theta = e^{8593/(288)(313)} = 1,100$$

1.8. Exercícios propostos

1. Um rio recebe descarga contínua de um poluente em determinado ponto, a partir do qual sua concentração foi monitorada no trecho de jusante, tendo-se obtido os seguintes resultados:

Distância (m)	0	1080	2160	3240	4320	5400	6480	8640
Conc. (mg/L)	40	30	22	16	12	9	6,5	3,5

Sabendo-se que a velocidade das águas do rio é 0,1 m/s qual (a) a ordem e (b) a taxa da reação que leva à redução progressiva na concentração deste poluente ao longo do rio? (c) Qual o tempo necessário para a redução em 90 % da concentração deste poluente e a que distância do ponto de lançamento ocorrerá?

Resposta: (a) 1ª ordem ; (b) $0,1 \text{ h}^{-1}$ e (c) 23 horas

2. Em um ensaio de desinfecção de águas obteve-se os seguintes resultados:

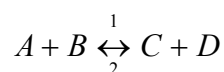
Tempo (minuto)	00	03	06	09	12	15	18	21	24	27
Conc. Remanes. Escherichia Coli (org./100mL)	13494	4537	1808	713	276	109	43	16	06	03

Determinar a ordem e a taxa da reação, e tempo necessário para reduzir em 99 % a contagem bacteriana após o tratamento.

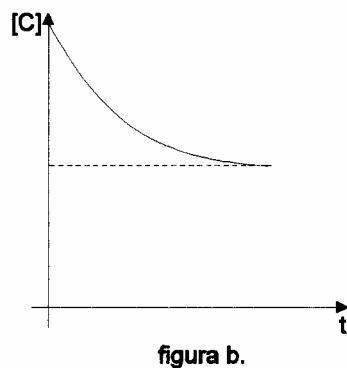
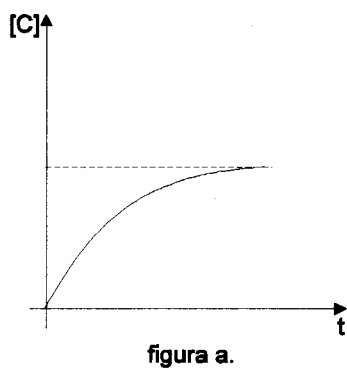
2. Equilíbrio Químico

2.1. Conceito

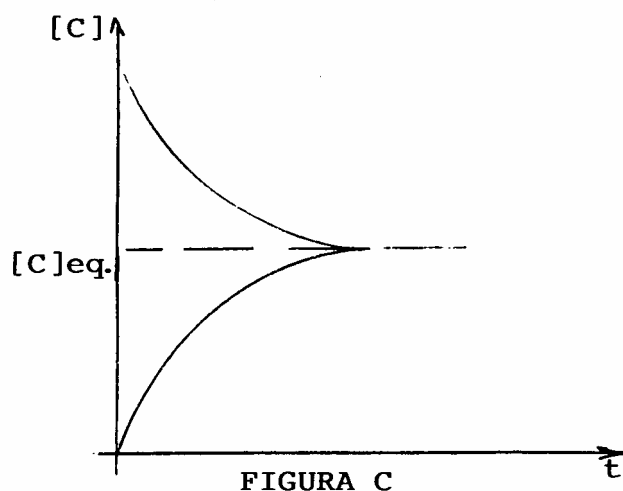
Para se introduzir os princípios do equilíbrio químico, uma reação química será analisada quantitativamente, de modo a se mostrar que o estado de equilíbrio realmente ocorre. Consideremos a seguinte reação química que se supõe ocorrer em uma solução aquosa:



O sentido duplo da seta indica que tanto a reação da esquerda para a direita como a inversa podem ocorrer. Suponhamos que as espécies A e B sejam misturadas em uma solução aquosa e que se monitorem as concentrações de C em função do tempo, conforme mostrado na figura a:

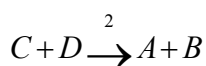
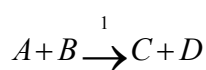
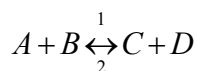


Esta figura indica que depois de um período de tempo a concentração de $\underline{C}$ torna-se constante. Uma vez que se considera que o estado de equilíbrio existe quando $v_1 = v_2$, somos induzidos a considerar que o equilíbrio foi atingido quando a concentração de $\underline{C}$ não varia mais com o tempo. Isto pode não ser verdadeiro. Na realidade, o equilíbrio só pode ser assumido se a mesma concentração de $\underline{C}$ for desenvolvida na reação inversa, para a mesma concentração total de $\underline{C}$ na solução. Portanto, para se verificar o estabelecimento do equilíbrio do sistema, deve-se misturar $\underline{C}$ e $\underline{D}$ em uma solução aquosa e monitorar a concentração de $\underline{C}$ em função do tempo. Se uma resposta similar à apresentada na figura b for obtida, pode-se admitir que o estado de equilíbrio foi alcançado. As figuras a e b podem ser superpostas, produzindo a figura c:



2.2. Cinética do equilíbrio

Todas as reações químicas se processam segundo uma velocidade ou taxa característica que depende da concentração dos reagentes, da temperatura da solução e da presença de catalisadores, etc.. Considerando-se novamente a reação hipotética:



Se o mecanismo da reação é tal que a colisão entre uma única partícula de A e uma única partícula de B é necessária para que a reação ocorra no sentido 1 e que a colisão entre uma única partícula de C e uma única partícula de D é necessária para que a reação ocorra no sentido 2, então, no início, a velocidade da reação no sentido 1 será maior do que no sentido 2 porque as concentrações iniciais de A e B são maiores do que as de C e D e portanto a frequência de colisões é maior. Assim, se a concentração de A ou B for dobrada, o número de colisões entre A e B por unidade de tempo deverá dobrar e portanto a velocidade de reação no sentido 1 também deverá dobrar. Por outro lado, se as concentrações de A e B forem dobradas, o número de colisões entre A e B será quadruplicado, o que também ocorrerá com a reação no sentido 1. Esta linha de raciocínio sugere que para uma reação do tipo $A + B \xrightleftharpoons[2]{1} C + D$, as velocidades das reações nos sentidos 1 e 2 podem ser expressas matematicamente através de:

$$v_1 = k_1 [A] \cdot [B]$$

$$v_2 = k_2 [C] \cdot [D] \text{ onde:}$$

v_1 : velocidade da reação no sentido 1

v_2 : velocidade da reação no sentido 2

k_1 k_2 : constantes de velocidade, que consideram todos os fatores que afetam a velocidade, exceto as concentrações dos reagentes.

$[A]$, $[B]$, $[C]$, $[D]$: concentrações dos reagentes, em moles/litro

As variações das velocidades nos sentidos 1 e 2 são ilustradas na figura d.

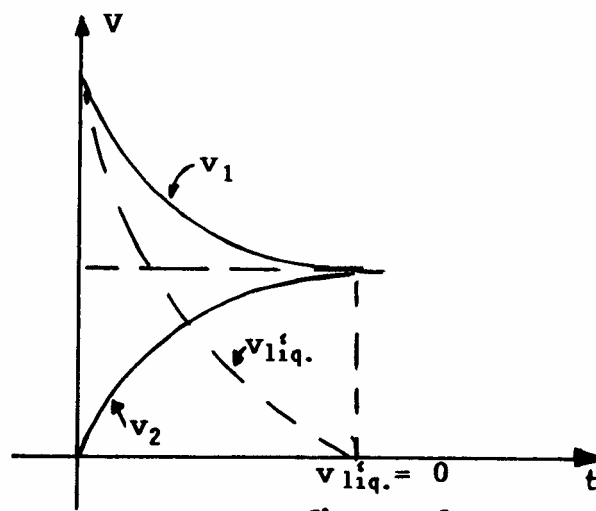


figura d

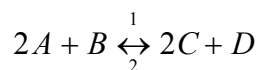
Nesta figura, o ponto em que $v_1 = v_2$ (velocidade líquida igual a zero) é o ponto de equilíbrio. Assim, o equilíbrio químico representa um estado dinâmico em que duas ou mais reações opostas tomam lugar ao mesmo tempo e à mesma velocidade. No equilíbrio, a seguinte relação é válida para o sistema hipotético considerado:

$$v_1 = v_2 \Rightarrow k_1[A][B] = k_2[C][D]$$

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{[C].[D]}{[A].[B]} \Rightarrow (K)_{eq} = \frac{[C][D]}{[A][B]}, \text{ onde}$$

$(K)_{eq}$ é denominada constante de equilíbrio de concentração ou constante de equilíbrio aparente.

Neste caso, foi considerado que o mecanismo da reação é tal que é necessária a colisão de uma única partícula de A com uma única de B para que a reação ocorra (sentido 1) e idem para C e D (sentido 2). Considerando-se agora um mecanismo em que é necessária a colisão simultânea de duas partículas de A com uma de B (sentido 1) e de duas de C com uma de D (sentido 2), ou seja:



seguindo o mesmo raciocínio:

$$v_1 = k_1[A]^2[B]$$

$$v_2 = k_2[C]^2[D]$$

$$\text{no equilíbrio } v_1 = v_2 \text{ e } (K)_{eq} = \frac{[C]^2.[D]}{[A]^2.[B]}$$

E generalizando-se para: $aA + bB \leftrightarrow cC + dD$, onde a, b, c e d representam os coeficientes estequiométricos de partículas de A, B, C e D, envolvidos na reação balanceada, a constante de equilíbrio pode ser calculada por:

$$(K)_{eq} = \frac{[C]^c.[D]^d}{[A]^a.[B]^b}$$

Esta é a representação matemática da lei do equilíbrio químico cuja forma geral pode ser aplicada em muitos tipos de reações de interesse no campo do saneamento, tais como as de dissociação, ionização, precipitação (solubilidade) e formação de complexos. Notar que o mecanismo real da reação pode diferir consideravelmente da estequiometria geral. Contudo, as propriedades do equilíbrio de

um sistema não dependem da intensidade (nível) em que é alcançado e que a equação acima só pode ser aplicada para o estado de equilíbrio. Deve ser notado também que o uso de concentrações ativas é mais correto do que o uso da concentração analítica real (concentração molar). Há três pontos na equação acima que devem ser compreendidos:

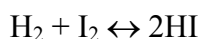
1. As concentrações de A, B, C e D são concentrações no equilíbrio. No entanto, existem infinitas combinações que correspondem ao estado de equilíbrio.
2. A convenção é a de que o valor numérico de $(k)_{eq}$ é a relação entre os produtos das concentrações das espécies químicas que se encontram no lado direito da equação química e as do lado esquerdo. Assim, um pequeno valor de k significa que o equilíbrio é alcançado depois que apenas uma pequena fração dos reagentes é convertida em produtos, e vice-versa.
3. As concentrações iniciais dos reagentes e produtos são importantes para se determinar a direção em que a reação irá ocorrer até que o equilíbrio se estabeleça.

Por exemplo, mesmo que K seja elevado, uma reação poderá ocorrer da direita para a esquerda, se as concentrações iniciais dos produtos forem grandes em relação às dos reagentes.

Deve ser notado que o conceito de equilíbrio químico não providencia informação sobre a velocidade em que o mesmo foi atingido em um sistema químico, nem estabelece a direção em que foi atingido.

2.3. Exercícios Resolvidos

1. Em uma experiência, mediu-se a concentração dos componentes da reação a 490°C , no equilíbrio:



$[\text{H}_2] = 0,000862$ moles/litro

$[\text{I}_2] = 0,00263$ moles/litro

$[\text{HI}] = 0,0102$ moles/litro

Qual o valor da constante de equilíbrio desta reação a 490°C ?

Solução:

$$K = \frac{[HI]^2}{[H_2] \cdot [I_2]} = \frac{(0,0102)^2}{0,000862 \times 0,00263} = 45,9$$

2. Um mol de H_2 e um mol de I_2 são introduzidos em um frasco de 1,0 litro de $490^\circ C$.

Quais as concentrações finais quando se estabelece o equilíbrio?

Solução:

Concentrações Iniciais:

$$[H_2] = 1 \text{ mol/litro}$$

$$[I_2] = 1 \text{ mol/litro}$$

$$[HI] = 0$$

Concentrações no equilíbrio:

$$[H_2] = (1-n) \text{ moles/litro}$$

$$[I_2] = (1-n) \text{ moles/litro}$$

$$[HI] = 2n$$

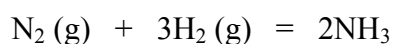
$$\therefore K = 45,9 = \frac{(2n)^2}{(1-n)(1-n)} \Rightarrow n = 0,772$$

$\therefore$ as concentrações no equilíbrio serão:

$$[HI] = 2 \times 0,772 = 1,544 \text{ moles/litro}$$

$$[H_2] = [I_2] = 1 - 0,772 = 0,228 \text{ moles/litro}$$

3. Calcular a constante de equilíbrio para a reação abaixo, a $700^\circ C$, sabendo-se que nesta temperatura existem em equilíbrio 1,02 moles/L de N_2 ; 1,60 moles/L de H_2 e 0,10 moles/L de NH_3 .



$$K = [NH_3]^2 / [N_2] \cdot [H_2]^3$$

$$K = (0,10)^2 / (1,02) \cdot (1,60)^3 = 2,4 \times 10^{-3}$$

4. Aqueceram-se duas moléculas grama de cloreto de fósforo V em um recipiente com capacidade de 2,0 L. Atingido o equilíbrio, o composto se encontrava 40 % dissociado em cloreto de fósforo III e cloro. Calcular a constante de equilíbrio àquela temperatura.

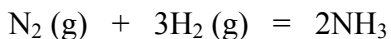


Solução:

	PCl_5	PCl_3	Cl_2
Quantidades iniciais (moles)	2	0	0
Quantidades que reagiram ou foram produzidas (moles)	0,80	0,80	0,80
Quantidades no equilíbrio (moles)	$2 - 0,80$	0,80	0,80
Conc. Molar no equilíbrio p/ V = 2 L	0,60	0,40	0,40

Cálculo da constante de equilíbrio: $K = [\text{PCl}_3].[\text{Cl}_2] / [\text{PCl}_5] = (0,40 \times 0,40) / 0,60 = 0,26$

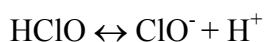
5. Calcular a constante de equilíbrio para a reação abaixo, a 700°C , sabendo-se que nesta temperatura existem em equilíbrio 1,02 moles/L de N_2 ; 1,60 moles/L de H_2 e 0,10 moles/L de NH_3 .



$$K = [\text{NH}_3]^2 / [\text{N}_2] \cdot [\text{H}_2]^3$$

$$K = (0,10)^2 / (1,02) \cdot (1,60)^3 = 2,4 \times 10^{-3}$$

6. A equação da dissociação do ácido hipocloroso, HClO , agente desinfetante que resulta da aplicação do cloro na água, é:



Portanto, estabelece-se um equilíbrio químico dependente do pH entre o ácido hipocloroso não dissociado e o íon hipoclorito ClO^- . O íon hipoclorito também é agente desinfetante, porém seu poder de desinfecção é menor do que o do ácido hipocloroso. Com base na constante de equilíbrio da reação, estudar o efeito do pH no processo de desinfecção das águas através da aplicação de cloro.

Valores de K_a (Constante de equilíbrio da dissociação do ácido):

temp.(°C)	0	5	10	15	20	25
Ka	$1,5 \times 10^{-8}$	$1,7 \times 10^{-8}$	$2,0 \times 10^{-8}$	$2,2 \times 10^{-8}$	$2,5 \times 10^{-8}$	$2,7 \times 10^{-8}$

Solução:

Considerando-se a temperatura do estudo igual a 20°, $K_a = 2,5 \times 10^{-8}$

$$K_a = \frac{[H^+] \cdot [ClO^-]}{[HClO]}$$

$$\therefore \frac{K_a}{[H^+]} = \frac{[ClO^-]}{[HClO]}$$

expressando-se as concentrações de HCl e de ClO em porcentagens, temos:

$$\frac{K_a}{[H^+]} = \frac{100 - \% HClO}{\% HCl}$$

E lembrando-se que $[H^+] = 10^{-pH}$ pode-se construir a seguinte tabela, arbitrando-se valores de pH e calculando-se as porcentagens de HClO:

pH	$[H^+]$	% HClO
3,0	$10^{-3,0}$	99,99
4,0	$10^{-4,0}$	99,98
5,0	$10^{-5,0}$	99,75
5,5	$10^{-5,5}$	99,22
6,0	$10^{-6,0}$	97,56
6,5	$10^{-6,5}$	92,67
7,0	$10^{-7,0}$	80,00
7,5	$10^{-7,5}$	55,85
8,0	$10^{-8,0}$	28,57
8,5	$10^{-8,5}$	11,29
9,0	$10^{-9,0}$	3,85
9,5	$10^{-9,5}$	1,25
10,0	$10^{-10,0}$	0,40

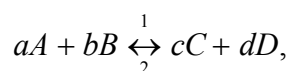
De onde se observa que quanto menor for o pH, maior será a porcentagem de ácido hipocloroso não dissociado, o que é interessante sob o ponto de vista da desinfecção. No entanto, observa-se que para valores de pH ligeiramente inferiores a 7,0, as porcentagens de HClO são bastante elevadas, representando uma situação satisfatória.

2.4. Fatores que afetam o equilíbrio (deslocamento do equilíbrio)

O princípio de Le Chatelier estabelece que se uma carga é aplicada a um sistema em equilíbrio, este reagirá no sentido de aliviar a carga e restabelecer o equilíbrio sob novas condições. Considerando-se o equilíbrio hipotético: $aA + bB \xrightleftharpoons[2]{1} cC + dD$, de acordo com o princípio de Le Chatelier, se a concentração de A ou B for aumentada, o equilíbrio se deslocará para a direita (aumentando a velocidade da reação no sentido 1), enquanto que se forem aumentadas as concentrações de C ou D, o equilíbrio desloca-se para a esquerda. O equilíbrio se desloca sempre na direção que reduz a concentração da espécie química adicionada. Em outras palavras, quando as concentrações de uma ou mais espécies químicas existentes em um sistema em equilíbrio são alteradas, as concentrações de todas as espécies químicas irão variar e uma nova composição do equilíbrio será estabelecida. A posição do equilíbrio é também afetada pela presença de catalisadores e pelas variações na pressão e na temperatura.

2.4.1. Efeito da concentração

Na derivação da lei do equilíbrio químico usando a cinética, foi demonstrado que: a) as velocidades das reações nos sentidos 1 e 2 são dependentes das concentrações dos reagentes e b) quando o equilíbrio é estabelecido, as velocidades v_1 e v_2 são iguais. Para a reação hipotética:



$$v_1 = k_1 \cdot [A]^a \cdot [B]^b$$

$$v_2 = k_2 [C]^c \cdot [D]^d$$

No equilíbrio, $v_1 = v_2$ e as concentrações de A, B, C e D são as concentrações de equilíbrio. Depois que o equilíbrio foi alcançado, se a concentração de uma das espécies for alterada, a velocidade da reação em um sentido irá variar de acordo com a equação química e o sistema não se encontrará mais em equilíbrio. Por exemplo, se a concentração de A for aumentada, a velocidade da reação no sentido 1 irá aumentar. O sistema tenderá a um novo estado de equilíbrio, onde as concentrações de equilíbrio dos reagentes serão diferentes das observadas no estado de equilíbrio anterior.

Contudo, a relação entre as concentrações dada por $(K)_{eq} = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$ permanecerá

inalterada. Uma vez que as concentrações de equilíbrio são diferentes para o novo

estado, as velocidades nos sentidos 1 e 2 serão diferentes de seus valores anteriores, mas iguais entre si no equilíbrio.

Resumindo-se através de um exemplo, dada a reação $AB \leftrightarrow A + B$, se aumentarmos a concentração de AB, o que acontecerá? O problema pode ser abordado através de:

- 1º) Constante de equilíbrio: Como a constante deverá permanecer inalterada, as concentrações de A e B deverão aumentar para a manutenção do equilíbrio.
- 2º) Princípio de Le Chatelier. Qualquer sistema em equilíbrio quando submetido a uma força externa tende a se alterar para fugir a esta força.
- 3º) Cinética: aumentando-se a concentração aumenta-se a probabilidade de choques e a velocidade aumenta (teoria das colisões).

2.4.2. Efeito da temperatura

Na maioria dos casos, as reações de interesse nos processos químicos são desenvolvidas em temperaturas diferentes de 25°C. Além disso, para se computar a posição do equilíbrio de uma reação ou sistema de reações, é necessário ajustar as constantes de equilíbrio para as condições de temperatura não padronizadas. Van't Hoff propôs a seguinte relação para a variação da constante de equilíbrio com a temperatura absoluta:

$$\frac{\partial \ln(K)_{eq}}{\partial T} = \frac{\Delta H_{REAÇÃO}^0}{RT^2}$$

que integrada resulta:

$$\ln(K)_{eq} = const. - \frac{\Delta H_{REAÇÃO}^0}{RT}$$

onde R é a constante dos gases e ΔH^0 é a variação de entalpia da reação.

Se a reação no sentido 1 for endotérmica, então a reação no sentido 2 é exotérmica. O princípio de Le Chatelier estabelece que a posição do equilíbrio varia no sentido de aliviar a carga imposta. Isto significa que se é adicionado calor em um sistema químico em equilíbrio, a posição deste irá variar de modo que uma parte da energia térmica adicionada ao sistema possa ser utilizada. Assim, se é adicionado calor ao sistema mencionado, a posição do equilíbrio é deslocada para a direita (favorecendo a reação endotérmica), o que significa que o valor da constante aumenta. O efeito da temperatura sobre a constante de equilíbrio é ilustrado na figura a seguir.

2. Determinação de k a 10°C

$$\log k_{10^{\circ}\text{C}} = \frac{\Delta H^{\circ}\text{reação}}{2,303 R} \frac{(T_2 - T_1)}{T_1 T_2} + \log k_{25^{\circ}\text{C}}$$

$$\therefore \log k_{10^{\circ}\text{C}} = \frac{-2950(283 - 298)}{(2,303)(1,98)(283)(298)} + \log 10^{-8,34}$$

$$\therefore k_{10^{\circ}\text{C}} = 10^{-8,22}$$

2.4.3. Presença de catalisadores

Foi visto que quando os reagentes apresentam maiores quantidades de energia em relação aos produtos, a reação química deverá ocorrer espontaneamente, e que a força que leva à reação é uma combinação das variações de entalpia e entropia do sistema (variação de energia livre ou de Gibbs). As observações experimentais têm demonstrado que o decréscimo de energia livre ($\Delta G < 0$) está associado com reações que ocorrem espontaneamente. Apesar disso, a velocidade de algumas reações espontâneas é tal que pode levar anos para que seja detectada alguma alteração nas concentrações dos reagentes. Este comportamento pode ser explicado com base na teoria da velocidade absoluta de reação. Esta teoria propõe que, antes que as moléculas reajam, passam por uma configuração de transição (complexo ativado), que apresenta um nível de energia maior do que os dos reagentes e dos produtos. Para que a reação possa ocorrer, deve ser adicionada energia ao sistema. A energia adicionada tem que ser suficiente para elevar o nível de energia dos reagentes ao nível do complexo ativado (energia de ativação). Existe uma relação inversa entre a energia de ativação e a velocidade da reação. De acordo com a teoria da velocidade absoluta, a velocidade da reação é função da concentração do complexo ativado, significando que a cinética representa a estequiometria do estado de transição e não dos reagentes. Contudo, para a maioria das reações químicas, a concentração do complexo ativado pode ser expressa em função da concentração dos reagentes.

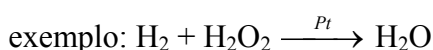
Um catalisador pode ser definido como uma substância que aumenta a velocidade de uma reação química, mas que não aparece na equação química balanceada. Sob o ponto de vista termodinâmico, o catalisador aumenta a velocidade da reação química baixando a energia de ativação. Isto ocorre através do aumento do

número de moléculas ativadas e reativas. A reação catalisada e a não catalisada apresentam o mesmo ΔG da reação, indicando que o catalisador não altera o estado final da reação, mas reduz a energia de ativação e aumenta a velocidade com que o estado final é obtido.

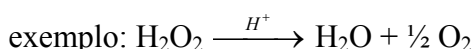
A catálise através de ácidos e bases é comumente utilizada nos processos químicos (exemplo: uso de ácido sulfúrico, na análise de DQO). As seguintes regras básicas governam o uso de catalisadores:

- a) não há criadores de reações
- b) os catalisadores permanecem inalterados ao final da reação
- c) os catalisadores agem em pequenas quantidades em relação ao sistema
- d) os catalisadores não alteram o estado de equilíbrio

- catalisador positivo: aumenta a velocidade da reação



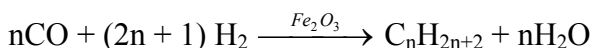
- catalisador negativo: diminuem a velocidade da reação



- catálise homogênea: reagentes e catalisador na mesma fase

- catálise heterogênea: mais de uma fase: Pode ocorrer uma adsorção prévia dos reagentes na superfície de um catalisador sólido, seguida pela formação de compostos superficiais intermediários e produtos finais conforme o esquema geral do processo. Exemplo: hidrogenação catalítica: $\text{C}_n\text{H}_{2n} + \text{H}_2 \xrightarrow{\text{Pt}} \text{C}_n\text{H}_{2n+2}$

- promotores: catalisadores de catalisadores; exemplo:



promotores: potássio (K), tungstênio (W), molibdênio (Mo), etc..

- inibidores: inibem a reação; exemplo:

$\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}_2 \xrightarrow{\text{V}_2\text{O}_5} \text{SO}_3$. Se entrar H_2S o processo pára por envenenamento do V_2O_5 . Em saneamento, são comuns os efeitos de toxicidade de substâncias químicas sobre os processos biológicos de decomposição da matéria orgânica.

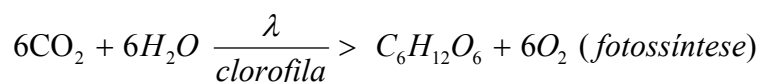
2.4.4. Pressão

Aumentando-se a pressão, diminuem-se as distâncias, possibilitando a ocorrência de maior número de colisões.

2.4.5. Energia luminosa (radiante) e elétrica.

Exemplos:

luminosa: $\text{AgCl} \rightarrow \text{Ag}^0 + \text{H}_2\text{Cl}_2$ (fotografia)



elétrica: $3\text{O}_2 \xrightarrow{\text{eflúvios}} 2\text{O}_3$ (eflúvios: descargas silenciosas na atmosfera)

2.4.6. Estado físico e estado nascente

Estado físico: maior superfície de contato: gases apresentam reações mais rápidas do que líquidos e líquidos do que sólidos.

estado nascente: $\text{O}_3 \rightarrow \text{O}_2 + [\text{O}]$ (agente desinfetante)

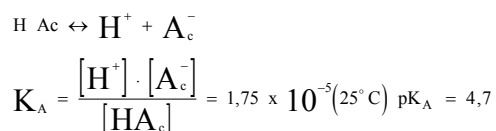
2.5. Exemplos de equilíbrios químicos de interesse em saneamento

Segundo Arrhenius, todos ácidos, sais e bases se dissociam formando íons quando em solução aquosa. Ele observou também que soluções equivalentes de compostos diferentes variam grandemente na condutividade, isto é, no seu grau de ionização.

a) Ionização de ácidos e bases fracas

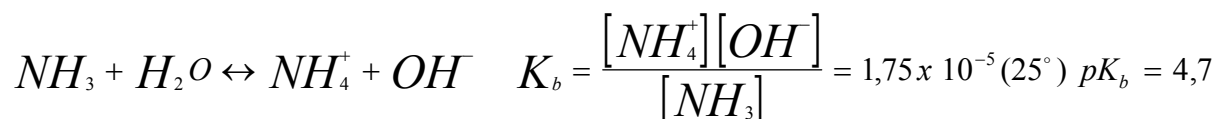
A teoria da ionização de Arrhenius explica a diferença de comportamento que ocorre entre ácidos e bases fortes e fracos dissolvidos na água. Todos os ácidos e bases fortes ionizam-se 100% em solução diluída. Os fracos, contudo, ionizam-se muito pouco, não sendo possível expressar-se em porcentagens. Exemplos:

a.1. monoácido (ácido acético)



A concentração de ácido acético é um parâmetro importante no controle de reatores anaeróbios para o tratamento de esgotos. Se o reator encontra-se equilibrado, esta concentração deve ser baixa, indicando que os mesmos estão sendo utilizados pelas bactérias metanogênicas, a medida que são produzidos pelas bactérias formadoras de ácidos.

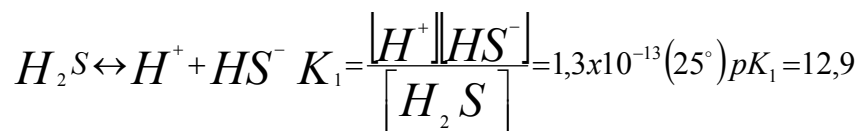
a.2. base típica (amônia)



O estudo do equilíbrio entre as formas molecular (NH_3) e iônica (NH_4^+) em que a amônia se apresenta na água é importante nos estudos de toxicidade aos organismos aquáticos (a amônia molecular é mais tóxica) e nos sistemas de separação de amônia gasosa da água através de arraste com ar (com elevação prévia do pH para converter o íon amoníaco em amônia molecular).

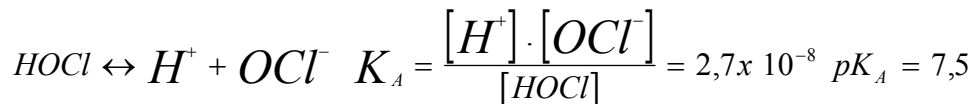
a.3. Outros

- gás sulfídrico



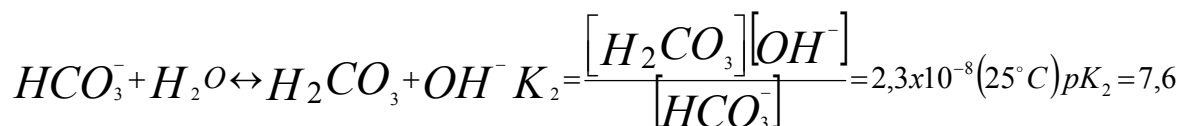
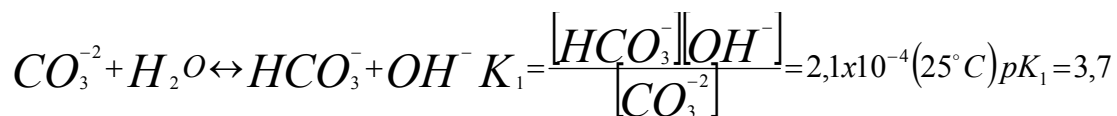
O gás sulfídrico decorrente da decomposição anaeróbia da matéria orgânica relaciona-se com problemas de exalação de maus odores, de toxicidade e de corrosão.

- ácido hipocloroso



O ácido hipocloroso ($HOCl$) é o agente desinfetante que resulta da aplicação do cloro puro na água. Este equilíbrio é importante, porque o poder de desinfecção do íon hipoclorito (OCl^-) é menor que o do ácido hipocloroso não dissociado.

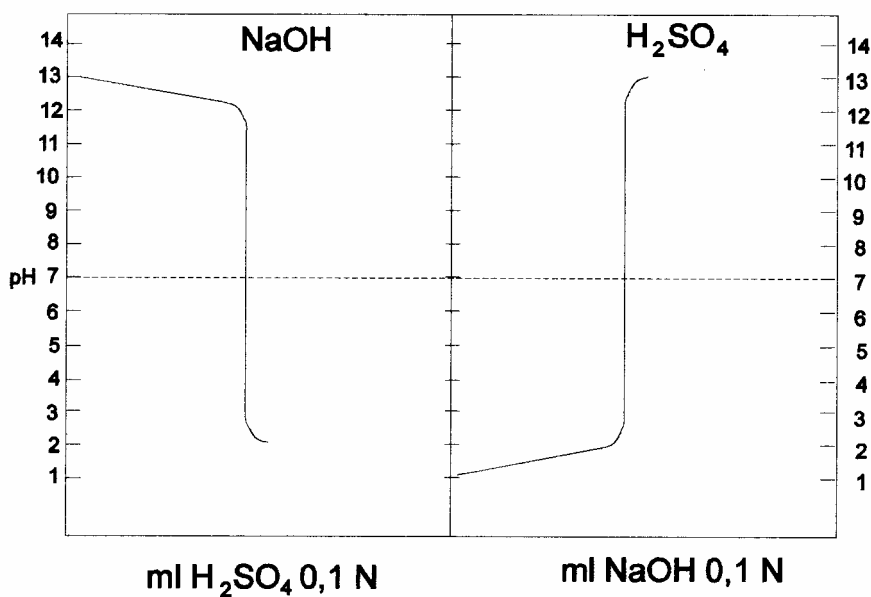
- Carbonatos e bicarbonatos



As alcalinidades de bicarbonatos e carbonatos constituem condição ambiental importante para os ecossistemas aquáticos e também são parâmetros importantes para a caracterização de águas a serem tratadas para abastecimento público, participando efetivamente do processo de floculação química.

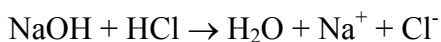
b) Titulação de ácidos e bases fortes

Quando uma base forte é titulada com um ácido forte, o pH inicial da base é muito alto, geralmente na faixa entre 12 e 13. A medida que o ácido vai sendo adicionado, o pH varia muito pouco no começo, caindo lentamente até 10. A partir daí, o pH cai muito rapidamente até um valor em torno de 4,0; a partir daí a variação torna-se novamente lenta e gradual. O comportamento inverso pode ser percebido na titulação de ácidos fortes (ver figura a seguir).



A curva é essencialmente vertical na faixa de pH entre 10 e 4, sendo que o ponto de equivalência (pH=7), encontra-se neste intervalo.

Exemplo: 500mL de ácido clorídrico, HCl 0,01M são titulados com hidróxido de sódio, NaOH 0,5M. Calcular o pH em diferentes pontos, relacionando-os com os volumes gastos de NaOH



solução:

$$1) \text{ volume necessário de NaOH} = \frac{500 \times 0,01}{0,5} = 10 \text{ mL}$$

$$2) \text{ início da titulação: } [\text{H}^+] = 0,01\text{M} = 10^{-2}\text{M} \rightarrow \text{pH} = 2,0$$

$$3) \text{ após 1 mL gasto de NaOH (10\% de HCl neutralizado):}$$

$$[\text{H}^+] = 0,9 \times 0,01 = 0,009\text{M} \rightarrow \text{pH} = 2,041$$

$$4) \text{ após 5mL gastos de NaOH (50\% de HCl neutralizado):}$$

$$[\text{H}^+] = 0,5 \times 0,01\text{M} \rightarrow \text{pH} = 2,3$$

$$5) \text{ após 9mL gastos de NaOH (90\% de HCl neutralizado):}$$

$$[\text{H}^+] = 0,1 \times 0,001 = 10^{-3} \rightarrow \text{pH} = 3,0$$

$$6) \text{ ponto de equivalência (todo HCl neutralizado):}$$

$$\text{pH} = 7,0 \text{ (só NaCl)}$$

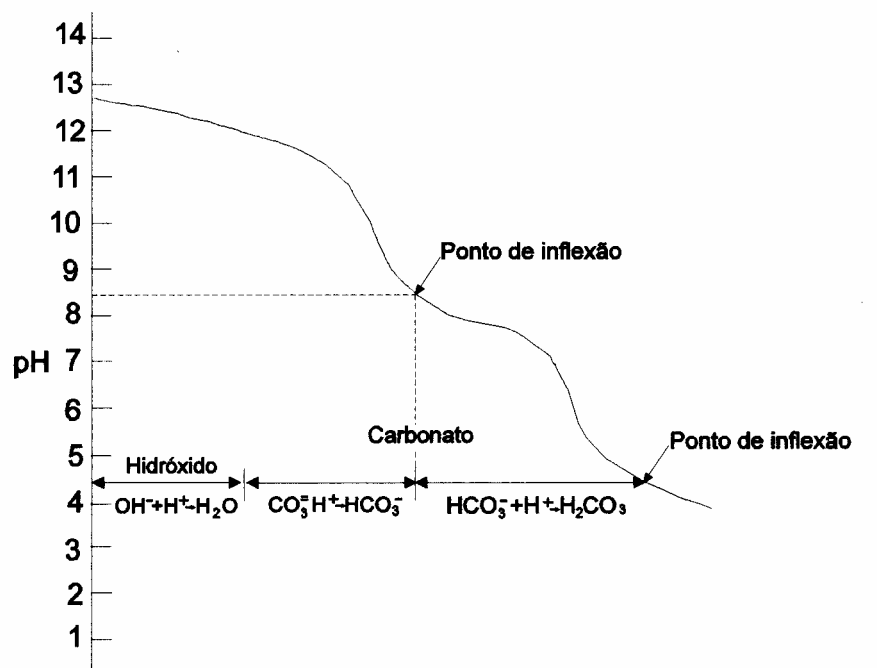
$$7) \text{ após 11 mL de NaOH (excesso de 1 mL de NaOH):}$$

$$[\text{OH}^-] = \frac{0,5 \times 10^{-3}}{0,5} \text{ M} \left(\begin{array}{l} \text{pois } 1\text{L} \rightarrow 0,5 \text{ moles} \\ 1\text{mL} \rightarrow 0,5 \times 10^{-3} \text{ moles} \end{array} \right) \rightarrow [\text{OH}^-] = 10^{-3} \rightarrow \text{pOH} = 3 \rightarrow \text{pH} = 11$$

$$8) \text{ outros: quando o pH ultrapassa 4, 99\% do ácido está neutralizado. Este é o ponto de equivalência utilizado na prática (pH=4,0). Após este ponto, apenas 0,2mL de NaOH eleva o pH para 10,0.}$$

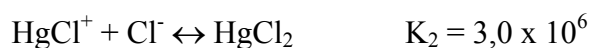
c) Titulação de ácidos e bases fracos

Quando os ácidos fracos são titulados com uma base forte, o comportamento é diferente do que o dos ácidos fortes. Não ocorre o trecho praticamente vertical na faixa de pH entre 4 e 10. As variações de pH em relação aos volumes gastos da base titulante são mais uniformes e a curva apresenta estágios ou patamares em número de acordo com o número de hidrogênios ionizáveis presentes no ácido fraco. Na figura abaixo apresenta-se a curva de titulação da mistura hidróxido-carbonato.



d) Íons complexos

Íons complexos são substâncias solúveis formadas pela combinação de espécies mais simples em solução. Por exemplo, se Hg^{+2} e Cl^- estão presentes na água, eles irão se combinar, formando $\text{HgCl}_2(\text{aq})$. O cloreto pode se combinar com o mercúrio em outras proporções formando uma variedade de complexos:



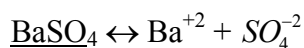
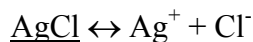
Importância: Este efeito é utilizado na análise da DQO em que se adiciona sulfato de mercúrio para eliminar interferência de íons cloreto.

A constante de equilíbrio neste caso é chamada constante de estabilidade e o íon Cl^- , ligante. Exemplos de ligantes: H^+ , OH^- , CO_3^{-2} , NH_3 , F^- , CN^- , S_2O_3^-

e) Produto de solubilidade

Todos os sólidos são solúveis em algum grau. Por exemplo, cloreto de prata, AgCl , e sulfato de bário, BaSO_4 , são considerados pouco solúveis. Contudo, em

contato com a água eles se dissolvem, numa certa extensão, de acordo com os equilíbrios:



$$K = \frac{[\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-]}{[\underline{\text{AgCl}}]} \quad K = \frac{[\text{Ba}^{+2}] \cdot [\text{SO}_4^{-2}]}{[\underline{\text{BaSO}_4}]}$$

As concentrações $[\underline{\text{AgCl}}]$ e $[\underline{\text{BaSO}_4}]$ podem ser consideradas constantes, por se tratar de equilíbrios heterogêneos onde apenas a superfície externa do sólido é que está em equilíbrio com a solução. Desta forma, pode-se introduzir o produto de solubilidade através de:

$$K_{ps} = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-]$$

$$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2: K_{ps} = [\text{Ca}^{+2}]^3 \cdot [\text{PO}_4]^{-2}$$

Exemplos:

$\text{Al}(\text{OH})_3 \leftrightarrow \text{Al}^{+3} + 3\text{OH}^-$ $K_{ps} = 10^{-32}$ (20°C) importância: floculação da água com sulfato de alumínio.

$\text{Fe}(\text{OH})_3 \leftrightarrow \text{Fe}^{+3} + 3\text{OH}^-$ $K_{ps} = 6 \times 10^{-38}$ (20°C) importância: floculação da água com cloreto férrico.

$\text{AgCl} \leftrightarrow \text{Ag}^+ + \text{Cl}^-$ $K_{ps} = 3,0 \times 10^{-10}$ (20°C) importância: determinação de cloreto em águas.

$\text{BaSO}_4 \leftrightarrow \text{Ba}^{+2} + \text{SO}_4^{-2}$ $K_{ps} = 10^{-10}$ (20°C) importância: determinação de sulfato em águas.

Assim, pode-se definir as seguintes condições:

solução saturada $[\text{A}^+] \cdot [\text{B}^-] = K_{ps}$

solução insaturada $[\text{A}^+] [\text{B}^-] < K_{ps}$ (não precipita)

solução supersaturada $[\text{A}^+] [\text{B}^-] > K_{ps}$ (precipita)

Exemplo: Misturando-se volumes iguais de NaCl 0,004M e AgNO_3 0,02M, ocorrerá precipitação de prata?

Solução:

$$[\text{NaCl}] = 0,004\text{M}$$

$$[\text{AgNO}_3] = 0,02\text{M}$$

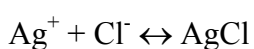
Misturando-se as duas soluções de mesmo volume as concentrações de cada sal reduzir-se-ão à metade e a concentração de cada espécie iônica será:

$$[\text{Na}^+] = 0,008\text{M}$$

$$[\text{Cl}^-] = 0,008\text{M}$$

$$[\text{Ag}^+] = 0,01\text{M}$$

$$[\text{NO}_3^-] = 0,01\text{M}$$



$$\therefore [\text{Ag}^+].[\text{Cl}^-] = 0,01 \times 0,008 = 8 \times 10^{-5} > K_{ps} = 3,0 \times 10^{-10} \rightarrow \text{precipitará AgCl.}$$

f) Efeito do íon comum

Consideremos uma solução saturada de BaSO_4

$$\therefore [\text{Ba}^{+2}] = [\text{SO}_4^{-2}] = 10^{-5} \text{ M } (20^\circ \text{C})$$

Adicionando-se cloreto de bário, a concentração de Ba^{+2} aumentará e a concentração de sulfato deverá diminuir para que o K_{ps} permaneça constante, e a quantidade de BaSO_4 precipitado aumentará.

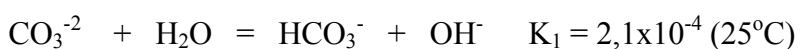
2.6. Exercícios Propostos:

1. Dada a reação: $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$ ($K = 1,75 \times 10^{-5}$) (25°C), calcular as porcentagens de amônia gasosa (NH_3) para valores de pH variando de 6 a 12, a 25°C .

Resposta:

PH	6	7	8	9	10	11	12
% NH_3	0,06	0,6	5,4	36,4	85,1	98,3	98,8

2. Com base no sistema do ácido carbônico na água:



Construir tabela e gráfico mostrando as variações percentuais nas concentrações de CO_2 ($\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{CO}_3$), bicarbonato (HCO_3^-) e carbonato (CO_3^{2-}) na água, para a faixa de pH entre 4 e 10.

3. Qual a porcentagem de ácido acético que se dissocia na água em (a) pH = 4 e (b) pH = 7, para $T = 25^\circ\text{C}$? Dado: $\text{HAc} = \text{H}^+ + \text{Ac}^-$ ($K_a = 1,75 \times 10^{-5}$) (25°C)

Resposta: (a) 14,9 % ; (b) 94,6 %

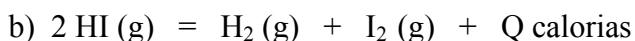
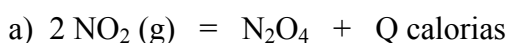
4. Determinar as porcentagens de H_2S liberadas a 25°C para pH variando de 10 a 14.

Dado: $\text{H}_2\text{S} = \text{H}^+ + \text{HS}^-$ ($K = 1,3 \times 10^{-13}$) (25°C)

Resposta:

pH	10	11	12	13	14
% H_2S	99,9	98,7	88,5	43,5	7,1

5. Conhecidas as seguintes reações de equilíbrio:



Predizer em que sentido é deslocado o equilíbrio quando se diminui a temperatura ou se eleva a pressão. Justificar as respostas.

3. Referências Bibliográficas

1. GENDA, A. "Equilíbrio Químico". Apostila da disciplina "Química Sanitária I" do Curso de Saúde Pública para Graduados. Faculdade de Saúde Pública – USP, 1977.
2. HILDEBRAND, J.H., "Principles of Chemistry". The Macmillan Company, New York, 4th ed. 1940.
3. KATO, M.T., Notas de aula da disciplina "Qualidade da Água, do Ar e do Solo", Escola de Engenharia Mauá, 1983.
4. MAHAN, B. H., "UNIVERSITY CHEMISTRY". Addison-Wesley Publishing Company, Inc., 2nd ed., 1972.
5. MOORE, W.J., "Physical Chemistry". Prentice-Hall, Inc., 2nd ed., 1955.
6. PIVELI, R.P. "Qualidade da Água". Apostila do Curso de Especialização em Engenharia em Saúde Pública e Ambiental da Fac. Saúde Pública – USP, 1996.

7. POVINELLI, J., Notas de aula da disciplina “Técnicas Experimentais em Saneamento Ambiental”. Escola de Engenharia de São Carlos, 1979.
8. ROSSIN, A.C., “Cinética Química”. Apostila do Curso de Especialização em Engenharia em Saúde Pública. Faculdade de Saúde Pública – USP, 1982.
9. WEBBER, W. “Physico-Chemical Processes”. Mc Graw–Hill, ed. 1979.

Questões de múltipla escolha – Aula 2

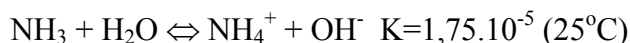
1. As concentrações ativas dos íons K, NO₃, Na e CO₃, presentes em uma solução 0,005M de KNO₃ e 0,015M de Na₂CO₃ são, respectivamente:
 - a) 0,002 ; 0,004 ; 0,012 e 0,012
 - b) 0,004 ; 0,002 ; 0,003 e 0,006
 - c) 0,003 ; 0,003 ; 0,024 e 0,012
 - d) 0,002 ; 0,002 ; 0,003 e 0,006
 - e) 0,004 ; 0,004 ; 0,024 e 0,006
2. Para que uma reação seja de 2ª ordem, é preciso que se obtenha uma reta ao lançar-se em gráfico os resultados de:
 - a) Concentração X tempo
 - b) Logaritmo da concentração X tempo
 - c) Inverso da concentração X tempo
 - d) Concentração ao quadrado X tempo
 - e) n.d.a.
3. Se a constante da velocidade de uma reação tem por dimensão tempo⁻¹, significa que a reação é de:
 - a) ordem zero
 - b) primeira ordem
 - c) segunda ordem
 - d) ordem fracionária
 - e) n.d.a.
4. Um resíduo apresenta uma taxa de decomposição igual a 0,08 d⁻¹ (base e), a 20°C. Quanto tempo levaria para ocorrer a decomposição de 80% deste resíduo, a 20°C?
 - a) 2,6
 - b) 4,9
 - c) 7,7
 - d) 12,6
 - e) 20,1
5. Com relação ao efeito da temperatura sobre a velocidade de decomposição de resíduos orgânicos, pode-se afirmar que:
 - a) Na maioria dos casos não se registra qualquer tipo de influência
 - b) Ocorre aumento da velocidade com o aumento da temperatura, apenas em condições aeróbias
 - c) Ocorre redução na velocidade com o aumento da temperatura, em sistemas anaeróbios
 - d) De uma forma geral, produz-se significativa redução de velocidade com o aumento da temperatura, tanto em condições aeróbias quanto anaeróbias

- e) De uma maneira geral, a velocidade da reação dobra com um aumento de 10°C na temperatura
6. Monitorou-se a degradação de um resíduo orgânico em escala de laboratório, tendo-se obtido os resultados:

Tempo (dias)	1	2	3	4	5
Conc. (mg/L)	90,5	81,9	74,1	67,0	60,7

A concentração deste resíduo após 10 dias de degradação será:

- a) 44,3
b) 39,0
c) 36,8
d) 27,3
e) 25,5
7. Se, a um determinado sistema químico em equilíbrio, adicionar-se certa quantidade de um dos reagentes que o compõem:
- a) Não ocorrerá nenhuma reação adicional
b) O sistema restabelecerá o equilíbrio sob novas condições, sem que ocorra variação na constante de equilíbrio
c) A constante de equilíbrio aumentará ou diminuirá, dependendo do lado da equação química em que estiver o reagente adicionado
d) A constante de equilíbrio aumentará, independentemente do lado da equação química em que estiver o reagente adicionado
e) n.d.a.
8. Aumentando-se a temperatura do sistema químico em equilíbrio: $A + B + E \uparrow \rightleftharpoons C + D$
- a) Favorecer-se-á o lado endotérmico e a constante de equilíbrio diminuirá
b) Favorecer-se-á o lado endotérmico e a constante de equilíbrio aumentará
c) Favorecer-se-á o lado exotérmico e a constante de equilíbrio diminuirá
d) Favorecer-se-á o lado exotérmico e a constante de equilíbrio aumentará
e) n.d.a.
9. A equação química da dissociação do ácido hipocloroso na água é: $\text{HClO} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{ClO}^-$. Sabendo-se que a constante de equilíbrio da reação à 20°C é $K_a = 2,5 \cdot 10^{-8}$, a porcentagem de HClO, a 20°C, quando o pH for 4,5 será:
- a) 99,92
b) 99,89
c) 99,84
d) 99,80
e) 99,76
10. O equilíbrio da amônia na água pode ser representado pela seguinte equação química:



As porcentagens de NH_3 quando o pH for 6,5 e 12,5, a 25°C serão, respectivamente:

- a) 0,18 e 99,94
- b) 10,16 e 89,76
- c) 21,27 e 79,33
- d) 36,88 e 64,77
- e) 44,14 e 60,08

11. A equação química que representa a dissociação do ácido acético na água é:



O valor de pH a partir do qual a dissociação do ácido acético ultrapassa 80%, a 25°C , é:

- a) 2,99
- b) 3,72
- c) 4,21
- d) 5,36
- e) 7,42

12. A dissociação do gás sulfídrico na água é representada pela seguinte equação:



Elevando-se o pH da água de 10,0 para 12,5 a redução na liberação de H_2S será de:

- a) de 90,9 para 63,03
- b) de 95,3 para 72,09
- c) de 94,1 para 57,37
- d) de 89,6 para 81,66
- e) de 99,9 para 70,87

QUADRO DE RESPOSTAS – AULA 2

Nº	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
A												
B												
C												
D												
E												
Valor	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	1.0	0.8	0.8	1.0	0.8	0.8	0.8