



## Elementos de Química Geral

Volume 2

Carmen Lucia de Oliveira Mendes

Mara Lúcia Gomes de Campos

Secretaria de  
Ciência, Tecnologia  
e Inovação



GOVERNO DO ESTADO  
**RIO DE JANEIRO**

**UNIVERSIDADE  
ABERTA DO BRASIL**

MINISTÉRIO DA  
EDUCAÇÃO



PÁTRIA AMADA  
**BRASIL**  
GOVERNO FEDERAL

APOIO:



# Fundação Cecierj / Consórcio Cederj

www.cederj.edu.br

## Presidente

Gilson Rodrigues

## Vice-presidente

Marilvia Dansa de Alencar

## Coordenação do Curso de Biologia

UENF – Marílvia Dansa de Alencar Petretski  
UERJ – Celly Cristina Alves do Nascimento Saba  
UFRJ – Benedita Aglai Oliveira da Silva

## Material Didático

### ELABORAÇÃO DE CONTEÚDO

Carmen Lucia de Oliveira Mendes  
Mara Lúcia Gomes de Campos

### COLABORADORA NA REVISÃO DAS ATIVIDADES

Beatriz de Carvalho Alves

### COORDENAÇÃO DE DESENVOLVIMENTO INSTRUCIONAL

Cristine Costa Barreto

### SUPERVISÃO DE DESENVOLVIMENTO INSTRUCIONAL

Flávia Busnardo

### DESENVOLVIMENTO INSTRUCIONAL E REVISÃO

Aline Beatriz Alves

### AVALIAÇÃO DO MATERIAL DIDÁTICO

Thaís de Siervi

## Departamento de Produção

### COORDENAÇÃO DE PRODUÇÃO

Fábio Rapello Alencar

### ASSISTENTE DE PRODUÇÃO

Bianca Giacomelli

### CAPA

Fabiana Rocha

### DIAGRAMAÇÃO

Carmen Lucia de Oliveira Mendes

### PRODUÇÃO GRÁFICA

Patrícia Esteves

Copyright © 2014, Fundação Cecierj / Consórcio Cederj

Nenhuma parte deste material poderá ser reproduzida, transmitida e gravada, por qualquer meio eletrônico, mecânico, por fotocópia e outros, sem a prévia autorização, por escrito, da Fundação.

M538e

Mendes, Carmem Lucia de Oliveira.

Elementos de química. V. 2. / Carmem Lucia de Oliveira Mendes, Mara Lúcia Gomes de Campos. – Cecierj : Rio de Janeiro, 2014.  
222 p. ; 19 x 26,5 cm.

ISBN: 978-85-7648-937-5

I. Química.I. de Campos, Mara Lúcia Gomes. II. Título.

CDD 540

Referências Bibliográficas e catalogação na fonte, de acordo com as normas da ABNT.

# Governo do Estado do Rio de Janeiro

Governador  
Wilson Witzel

Secretário de Estado de Ciência, Tecnologia e Inovação  
Leonardo Rodrigues

## Universidades Consorciadas

**CEFET/RJ - Centro Federal de Educação Tecnológica  
Celso Suckow da Fonseca**  
Diretor-geral: Carlos Henrique Figueiredo Alves

**FAETEC - Fundação de Apoio à Escola Técnica**  
Presidente: Alexandre Sérgio Alves Vieira

**IFF - Instituto Federal de Educação, Ciência e  
Tecnologia Fluminense**  
Reitor: Jefferson Manhães de Azevedo

**UENF - Universidade Estadual do Norte Fluminense  
Darcy Ribeiro**  
Reitor: Luis César Passoni

**UERJ - Universidade do Estado do Rio de Janeiro**  
Reitor: Ruy Garcia Marques

**UFF - Universidade Federal Fluminense**  
Reitor: Antonio Claudio Lucas da Nóbrega

**UFRJ - Universidade Federal do Rio de Janeiro**  
Reitora: Denise Pires de Carvalho

**UFRRJ - Universidade Federal Rural do Rio de  
Janeiro**  
Reitor: Ricardo Luiz Louro Berbara

**UNIRIO - Universidade Federal do Estado do Rio de  
Janeiro**  
Reitor: Luiz Pedro San Gil Jutuca



# Elementos de Química Geral

Química?????



Observar

Imaginar

Questionar

*Raciocinar*

Aprender

Ensinar

*“Quando ensinamos aprendemos mais. Passamos a ser, além de professores, alunos de nós mesmos.”*





Licenciatura em Ciências Biológicas

**Elementos de Química Geral**

Carmen Lucia de Oliveira Mendes &  
Mara Lucia Gomes de Campos

## Sumário

<b>Aula</b>	<b>Título</b>	<b>Pág</b>
11	Ligações Químicas	265
12	Reações de Oxirredução	295
13	Primeira Lei da Termodinâmica	315
14	Função Entalpia e Termoquímica	341
15	Segunda Lei da Termodinâmica	371
16	Energia Livre de Gibbs	391
17	Equilíbrio Químico	409
18	Equilíbrio Iônico - Ácidos e Bases	443





## AULA 11

# Ligações Químicas

### META

Representar os átomos através da simbologia de Lewis e os tipos de ligações químicas. Classificar as ligações químicas, segundo suas polaridades.

### OBJETIVO

Esperamos que, após o estudo do conteúdo desta aula, você seja capaz de:

1. reconhecer os tipos de ligações químicas;
2. representar os átomos através da simbologia de Lewis;
3. aplicar a regra do octeto na formação dos compostos químicos;
4. construir diagramas de ponto e de ligação para os compostos covalentes;
5. identificar os tipos de ligações através de suas polaridades



Você viu em aulas passadas que as substâncias são diferentes em seus estados físicos de apresentação, algumas, à temperatura ambiente, são líquidas, como a água, outras são sólidas, como o sal de cozinha.

Além do aspecto físico, você viu também que algumas são formadas por moléculas, como a própria água e o oxigênio do ar, e outras, como os sais, são constituídas de íons.

A diferença microscópica entre cada tipo de substâncias depende do modo como os elementos se combinam para formá-las. A força de atração entre átomos ou íons é denominada ligação química.

Nesta aula, então, vamos entender melhor como as ligações químicas são formadas.

## 1. Tipos de ligações químicas

Classificamos as ligações químicas em três tipos:

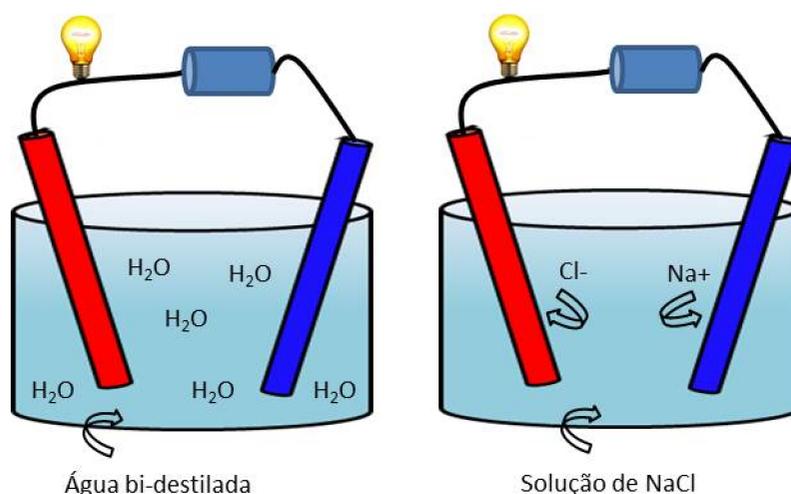
- Ligação iônica
- Ligação covalente
- Ligação metálica

Cada uma promove propriedades físicas e químicas diferentes nas substâncias por elas formadas. Como por exemplo, a condução da eletricidade.

Observe essa pequena experiência.

Se você colocar água bidestilada entre dois polos (positivo e negativo) de uma bateria e tentar passar uma corrente elétrica, verá que esta água é má condutora elétrica. Por outro lado, se você colocar um pouco de sal de cozinha a esta água, observará que na solução resultante a corrente fluirá com facilidade como mostrado na **Figura 11.1**.

Os íons  $\text{Na}^+$  e  $\text{Cl}^-$  presentes na solução salina deslocar-se-ão para os respectivos polos: negativo (íon sódio) e positivo (íon cloro). Isso gera uma corrente elétrica. Já na água bidestilada não há presenças de íons.



Fonte: Mendes & Campos

**Figura 11.1:** Se a solução dentro do recipiente contiver água bidestilada, a corrente não passa (à esquerda); se ela contiver sal, porém, a corrente passa com facilidade e a lâmpada acende (à direita).

Pense: Se você usar água da torneira em lugar de água destilada, ela conduzirá corrente? Por quê?

A resposta é sim.

A água do registro, por conter íons, devido à presença de sais dissolvidos, é condutora de corrente elétrica. Você já deve ter levado choque ao tomar banho, usando um chuveiro elétrico, quando tentou fechar a torneira do chuveiro. Algumas vezes, as instalações desses chuveiros não são boas e

por isso os registros do boxe dão choque, o qual é consequência de uma corrente elétrica conduzida através da água até você.

## 2. Regra do Octeto e Símbolos de Lewis

Para entender como os átomos unem-se para formar compostos, vamos aprender uma teoria, denominada *regra do octeto*.

Esta teoria baseia-se no fato de os gases nobres (grupo 18 da Tabela Periódica) serem os únicos elementos encontrados na natureza no estado isolado (moléculas monoatômicas). Todos os gases nobres possuem 8 elétrons na sua camada de valência, com exceção do Hélio (He) que possui apenas 2 elétrons em sua constituição.

Esta ideia tornou-se muito importante quando os cientistas observaram que as combinações químicas entre átomos dos elementos representativos se davam de forma que cada átomo, ao final da combinação, atingia a configuração de valência de um gás nobre.

Essa regra chamada de regra do octeto, proposta por Kossel e Gilbert N. Lewis, no início do século XX, diz que:

**Os átomos de qualquer elemento químico fazem ligações ganhando, perdendo ou compartilhando elétrons, visando adquirir a estabilidade dos gases nobres com oito elétrons na camada de valência.**

Para o hidrogênio, cuja camada de valência é  $n = 1$ , a estabilidade dá-se ao atingir a configuração do gás hélio; neste caso o “octeto” fica completo com dois elétrons.

Além disso, Lewis sugeriu uma forma simples de representar os elétrons de valência de um átomo e de acompanhá-los, durante a formação da ligação química. Esta representação é conhecida como **símbolo de Lewis ou dia-**

**grama de pontos de Lewis.**

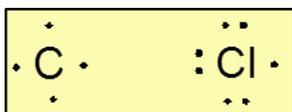
## 2.1. Construção do símbolo de Lewis de um elemento

Para construir o símbolo de Lewis de um elemento, escrevemos o símbolo químico do elemento e em torno dele colocamos pontos que representam os elétrons de valências deste átomo **Figura 11.2.**

A disposição dos elétrons em torno do símbolo do elemento é tal que:

- cada elétron ocupa um dos quatro lados do símbolo;
- se houver mais de quatro elétrons, preenche-se inicialmente os quatro lados com um elétron; os elétrons restantes entram a seguir, formando pares com cada um dos quatro primeiros.

Ao representarmos as ligações químicas, podemos alterar a disposição desses elétrons de modo a facilitar a sua representação, você verá isso mais adiante.



**Figura 11. 2:** Representação de Lewis para os elementos carbono e cloro que possuem 4 e 7 elétrons na camada de valência, respectivamente.

Será que este conceito ficou claro? Vamos fazer uma atividade para verificar se você compreendeu o que foi dito.

### Atividade 1

Atende ao Objetivo 2.

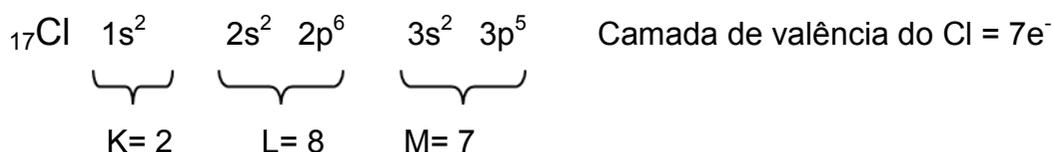
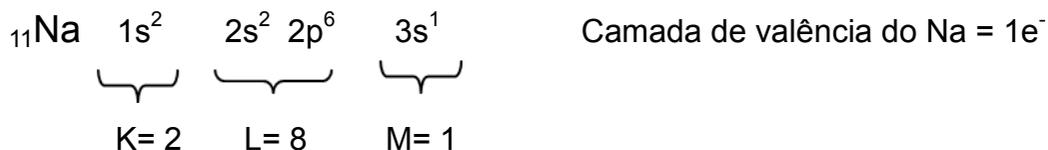
Represente os elementos abaixo na forma de Lewis:

(Dica: É possível saber a quantidade de elétrons na camada de valência de um elemento representativo, através do seu grupo na tabela Periódica).

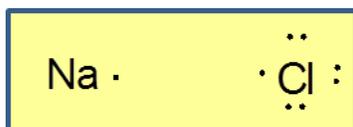


Exemplo - O cloreto de sódio (NaCl):

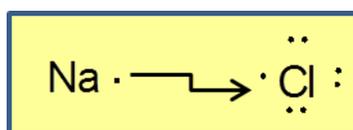
Fazendo a distribuição eletrônica dos elementos sódio (Na) e cloro (Cl), temos:



Podemos representar a camada de valência, segundo Lewis, onde substituímos cada elétron da camada de valência do átomo por um ponto:

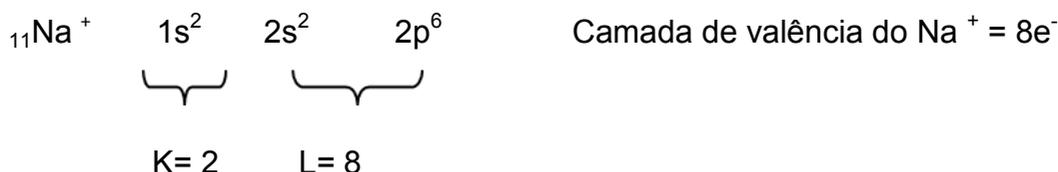
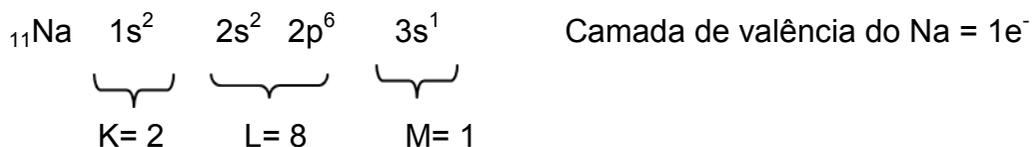


Na ligação iônica, sódio (Na) doa  $1e^-$  para o cloro (Cl):

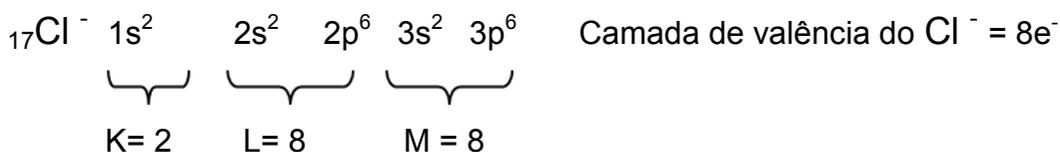
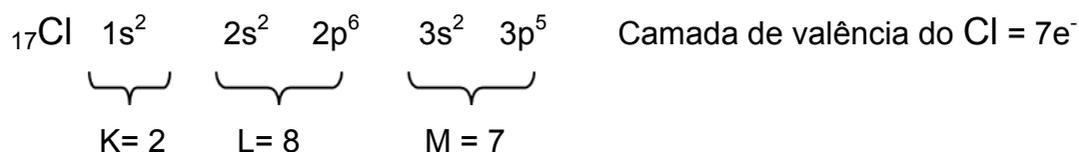


Forma-se então o cátion  $\text{Na}^+$  e o ânion  $\text{Cl}^-$ . Veja como:

Ao doar  $1e^-$ , o Na fica com  $8e^-$  na camada de valência



- Ao receber o elétron do sódio, o cloro também fica com  $8e^-$  na camada de valência.



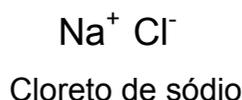
Representando a formação do cátion em forma de equação, temos:



Para a formação do ânion, temos:



A união do cátion  $\text{Na}^+$  com o ânion  $\text{Cl}^-$  forma o composto iônico cloreto de sódio.



A fórmula do composto é:  $\text{NaCl}$

Vamos ver outro exemplo: qual o composto formado pela ligação entre os elementos químicos alumínio (Al) e flúor (F)?

**1º passo:** Verificar a quantidade de elétrons em suas camadas de valência (veja em quais grupos eles se encontram na tabela periódica).

Al (grupo 13) => possui 3 elétrons na camada de valência

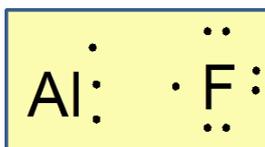
F (grupo 17) => possui 7 elétrons na camada de valência

**2º passo:** Verificar quem vai doar e quem vai receber o elétron (metal doa; não metal recebe).

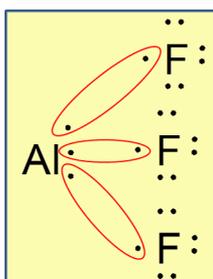
Al é metal => vai doar

F é não metal => vai receber

**3º passo:** Representar a estrutura de Lewis para cada um deles:



**4º passo:** Verificar que o alumínio tem 3 elétrons para doar e que o flúor pode receber apenas 1. Logo, precisamos de 3 átomos de flúor para completar a ligação, segundo a regra do octeto.



A fórmula do composto será então:  $\text{AlF}_3$

**Observe que uma ligação iônica possui as seguintes características:**

- ocorre entre metais e não metais;
- ocorre por transferência de elétrons;
- os compostos formados são sólidos à temperatura ambiente;
- conduz corrente elétrica, quando no estado líquido ou em meio aquoso;
- forma íons.

## Atividade 2

Atende aos Objetivos 2 e 3.

Desenhe os símbolos de Lewis de cada átomo, Li e O, e dê a fórmula do composto iônico que eles formam, indicando as etapas de sua formação.

## Resposta Comentada

**1º passo:** Verificar a quantidade de elétrons em suas camadas de valência (veja em quais grupos eles se encontram na tabela periódica).

Li (grupo 1) => possui 1 elétron na camada de valência

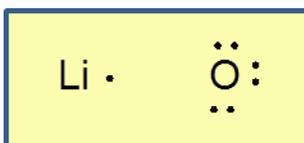
O (grupo 16) => possui 6 elétrons na camada de valência

**2º passo:** Verificar quem vai doar e quem vai receber o elétron. (metal doa, não metal recebe).

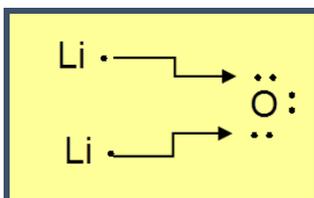
Li é metal => vai doar

O é não metal => vai receber.

**3º passo:** Representar a estrutura de Lewis para cada um deles.



**4º passo:** Verificar que o Li tem 1 elétron para doar e que o Oxigênio pode receber 2. Logo, precisamos de 2 Li para completar a ligação.



A fórmula do composto será então:  $\text{Li}_2\text{O}$

### 3.1. Composto Iônico

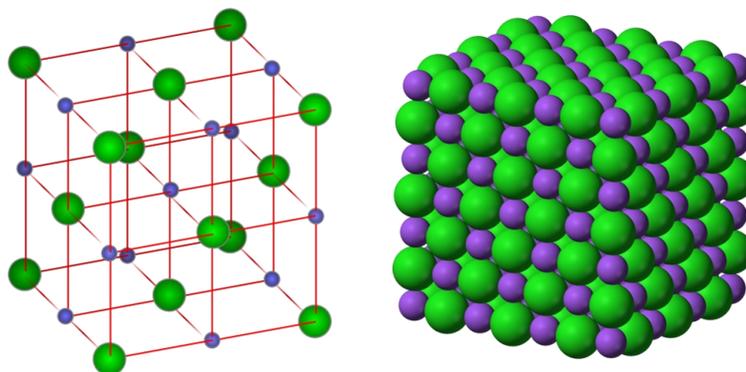
Observe que iniciamos o estudo da ligação iônica com o exemplo de um sal, o NaCl, o nosso famoso sal de cozinha. Mas você viu também, na atividade 2, que não só os sais são formados pela ligação iônica, outros grupos de substâncias como os óxidos também podem ser formados por ela.

Mas vamos continuar usando o cloreto de sódio como exemplo, pois é um dos que melhor representa esta ligação. Veja agora mais detalhes sobre ela.

O sódio metálico, quando em contato com o cloro, reage vigorosamente, formando o cloreto de sódio. Nesta reação, um elétron é transferido do átomo de sódio para o átomo de cloro, com formação dos íons  $\text{Na}^+$  e  $\text{Cl}^-$ , como você viu no início desta aula.

Como você sabe, cargas de mesmos sinais repelem-se e cargas de sinais opostos atraem-se, dando origem à atração eletrostática. Essa atração entre os íons positivos e negativos leva a um aglomerado tridimensional ordenado, chamado rede cristalina. A atração eletrostática entre os íons  $\text{Na}^+$  e  $\text{Cl}^-$ , por exemplo, faz surgir o composto iônico  $\text{NaCl}$ .

Observe a **Figura 11.3**. Nela você pode verificar que, na rede cristalina do  $\text{NaCl}$ , cada íon  $\text{Na}^+$  é rodeado por seis íons  $\text{Cl}^-$ , e cada íon  $\text{Cl}^-$  por seis íons  $\text{Na}^+$ . Assim, há um íon  $\text{Na}^+$  para cada íon  $\text{Cl}^-$  e o cristal de  $\text{NaCl}$  é eletricamente neutro.



Fonte: [http://commons.wikimedia.org/wiki/File:NaCl-estructura\\_cristalina.svg](http://commons.wikimedia.org/wiki/File:NaCl-estructura_cristalina.svg)

**Figura 11.3:** Representação da rede cristalina do cloreto de sódio. As bolinhas pequenas representam o átomo de sódio e as maiores o átomo de Cloro.

**Quando dois ou mais átomos se unem através de uma ligação iônica, a unidade resultante é um composto iônico.**

### Atividade 3

Atende aos Objetivos 2 e 3.

Dê a fórmula do composto formado por:

- a) K e O
- b) Mg e I

#### Resposta Comentada

- a) K e O

**1º passo:** Verificar a quantidade de elétrons em suas camadas de valência (veja em quais grupos eles se encontram na tabela periódica).

K (grupo 1) => possui 1 elétron na camada de valência

O (grupo 16) => possui 6 elétrons na camada de valência

**2º passo:** Verificar quem vai doar e quem vai receber o elétron. (metal doa, não metal recebe).

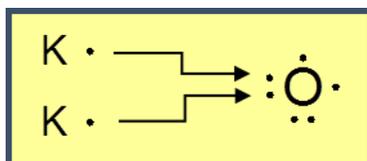
K é metal => vai doar

O é não metal => vai receber.

**3º passo:** Representar a estrutura de Lewis para cada um deles.



**4º passo:** Verificar que o potássio (K) tem 1 elétron para doar e que o oxigênio pode receber 2; logo, precisamos de 2 átomos de potássio para completar a ligação.



A fórmula do composto será então:  $K_2O$

b) Mg e I

**1º passo:** Verificar a quantidade de elétrons em suas camadas de valência (veja em quais grupos eles se encontram na tabela periódica).

Mg (grupo 2) => possui 2 elétrons na camada de valência.

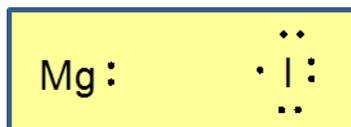
I (grupo 17) => possui 7 elétrons na camada de valência.

**2º passo:** Verificar quem vai doar e quem vai receber o elétron. (metal doa, não metal recebe).

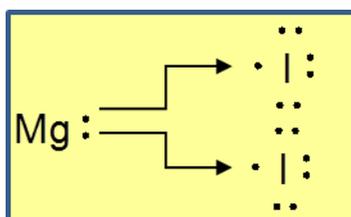
Mg é metal => vai doar.

I é não metal => vai receber.

**3º passo:** Representar a estrutura de Lewis para cada um deles.



**4º passo:** Verificar que o magnésio (Mg) tem 2 elétrons para doar e que o iodo (I) pode receber 1; logo precisamos de 2 átomos de iodo para completar a ligação.



A fórmula do composto será então:  $MgI_2$

#### 4. Ligação Covalente

Ocorre através do compartilhamento de elétrons, entre elementos com tendências a receber elétrons. Logo, tal ligação dá-se entre elementos que possuem alta eletronegatividade, normalmente os não metais.

A ligação covalente mais comum é a “ligação simples”. Nesta ocorre o compartilhamento de elétrons e cada átomo contribui com um elétron de sua camada de valência para formar o “par de elétrons compartilhados”. Os não metais, com exceção dos gases nobres, possuem de 4 a 7 elétrons na sua camada de valência, alta eletronegatividade. Por isso, eles tendem a receber elétrons para adquirir 8 elétrons em sua camada de valência (regra do octeto).

Alguns elementos não metálicos existem na natureza com dois átomos unidos por uma ligação covalente. As moléculas assim formadas são ditas moléculas diatômicas. As moléculas de  $\text{Cl}_2$  e de  $\text{H}_2$  são formadas como apresentadas nos exemplos a seguir:

a) Ligação entre dois átomos de Cloro ( $7 e^-$  na camada de valência). Representação pela fórmula de Lewis.



Nessa representação, veja que dois átomos de cloro compartilham um elétron para formar a molécula de cloro.

A molécula de  $\text{Cl}_2$  pode ser representada dos seguintes modos:

- por diagrama de pontos
- pelo diagrama de ligações
- pela fórmula estrutural plana

b) Ligação entre dois átomos de Hidrogênio ( $1 e^-$  na camada de valência).



Dois átomos de hidrogênio compartilhando um elétron para formar a molécula de hidrogênio.

Representação:

- por diagrama de pontos  $\text{H} \cdot \cdot \text{H}$
- pelo diagrama de ligações  $\text{H} - \text{H}$
- pela fórmula estrutural plana  $\text{H} - \text{H}$

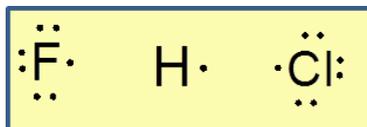
Atende aos Objetivos 2, 3 e 4

#### Atividade 4

Construa os diagramas de ponto e de ligação para as moléculas  $\text{F}_2$  e  $\text{HCl}$ .

#### Resposta Comentada

Para resolver o exercício desta atividade, você precisa inicialmente escrever os símbolos de Lewis do flúor, do hidrogênio e do cloro.



O flúor pode completar o seu octeto, compartilhando um par de elétrons com outro átomo de flúor. Da mesma forma, o hidrogênio e o cloro completam seus octetos, se ambos compartilharem um par de elétrons.

Os diagramas de pontos e de ligações são dados a seguir:

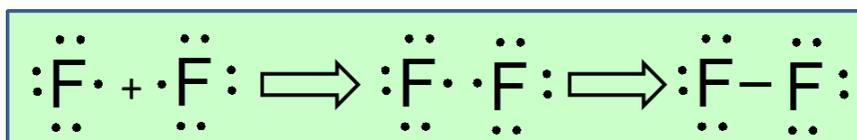


Diagrama de pontos

Diagrama de Ligação

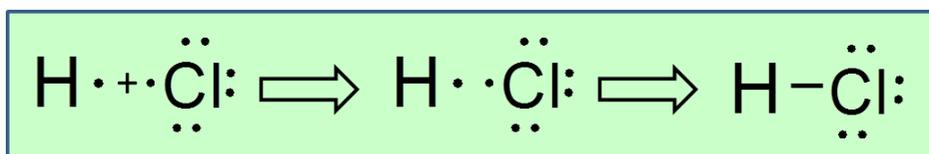


Diagrama de pontos

Diagrama de Ligação

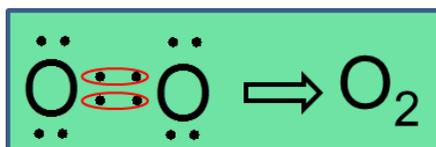
## 4.1. Ligações Covalentes Múltiplas

Nas ligações covalentes, dois átomos podem formar múltiplas ligações. Isso ocorre quando o octeto só pode ser atingido se mais de um par de elétrons for compartilhado.

Nº de pares de elétrons	Tipo de ligação	Símbolo
1	Simples	-
2	Dupla	=
3	Tripla	≡

Exemplos:

a) Ligação entre dois átomos de Oxigênio (6 e<sup>-</sup> na camada de valência)



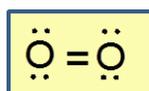
Dois átomos de oxigênio compartilhando dois elétrons para formar a molécula de oxigênio.

Representação:

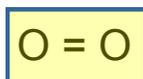
- por diagrama de pontos



- pelo diagrama de ligações



- pela fórmula estrutural plana

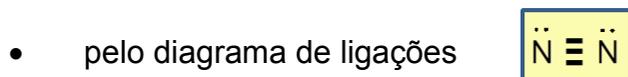
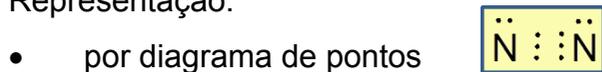


b) Ligação entre dois átomos de Nitrogênio (5 e<sup>-</sup> na camada de valência).



Dois átomos de nitrogênio compartilhando três elétrons para formar a molécula de nitrogênio.

Representação:



Quando dois ou mais átomos compartilham elétrons através de ligações covalentes, a unidade resultante é uma **molécula**.

Elementos que existem como moléculas diatômicas à temperatura ambiente:

Hidrogênio (H<sub>2</sub>)

Flúor (F<sub>2</sub>)

Iodo (I<sub>2</sub>)

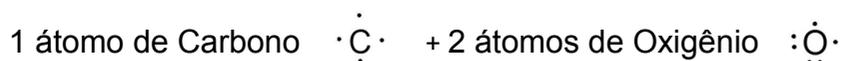
Nitrogênio (N<sub>2</sub>)

Cloro (Cl<sub>2</sub>)

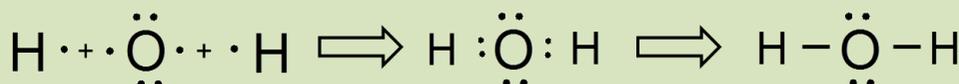
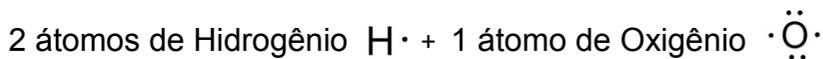
Oxigênio (O<sub>2</sub>)

Bromo (Br<sub>2</sub>)

c) Formação da molécula de CO<sub>2</sub>.



d) Formação da molécula de H<sub>2</sub>O.



É importante observar que o diagrama de pontos não indica a forma de uma molécula. Se você observar as representações para o  $\text{CO}_2$  e para a  $\text{H}_2\text{O}$ , verá que não pode inferir, a partir delas, a geometria de cada uma destas espécies.

**As ligações covalentes possuem as seguintes características:**

- ocorrem entre não metais;
- ocorrem por compartilhamento de elétrons;
- os compostos formados podem ser sólidos, líquidos ou gasosos à temperatura ambiente;
- não conduzem corrente elétrica;
- apresentam baixo ponto de fusão e ebulição ao contrário das substâncias iônicas.

Determinamos como uma ligação covalente aquela onde os átomos envolvidos possuem uma diferença de eletronegatividade menor que 1,7. Caso a diferença seja maior que esta, a ligação é considerada iônica.

### **Atividade 5**

**Atende ao Objetivo 4.**

Escrever os diagramas de pontos e os de ligação para os compostos covalentes formados entre:

- a) nitrogênio e hidrogênio
- b) carbono e enxofre
- c) carbono e flúor

### **Resposta Comentada**

a) Você deve proceder da mesma forma que na Atividade 1, escrevendo inicialmente os símbolos de Lewis dos elementos que vão se combinar e completando os seus octetos por compartilhamento de elétrons.

Os símbolos de Lewis para nitrogênio (grupo 15) e o Hidrogênio (grupo 1) são:



Para completar o seu octeto, o átomo de N precisa formar três pares de elétrons, compartilhando-os com os átomos de H. Como o H só pode ter um par de elétrons em sua camada de valência, o octeto do N só pode ser completado se três átomos de H formarem ligações simples com o átomo de N, formando a molécula da amônia,  $\text{NH}_3$ .



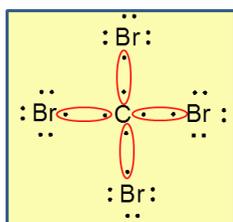
Os diagramas de pontos e de ligações são, respectivamente:

b) Os símbolos de Lewis do C (grupo 14) e do Br (grupo 17) são:



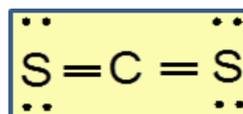
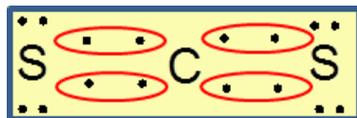
Observe que qualquer das representações, para cada um dos dois elementos, é válida.

Para o carbono completar o seu octeto, precisa formar quatro pares de elétrons com átomos de Br. Como cada átomo de Br precisa compartilhar apenas um par de elétrons para ter seu octeto completo, o átomo de C deve se ligar a quatro átomos de Br, formando o  $\text{CBr}_4$  (tetrabromometano):



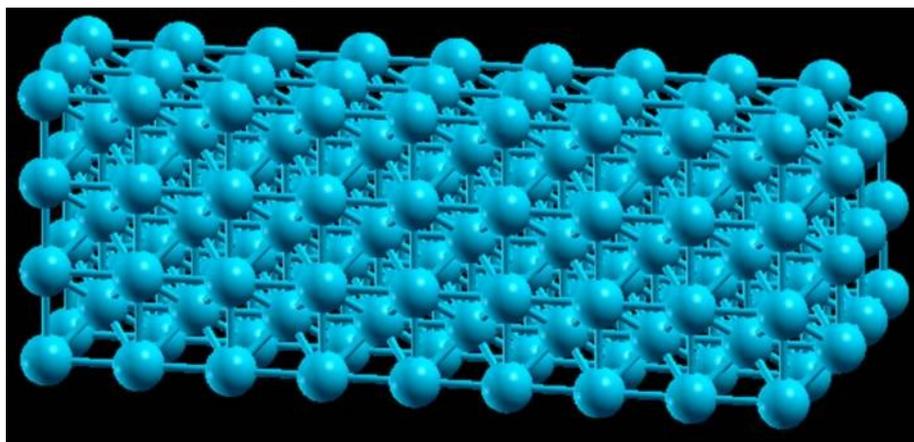
c) Os símbolos de Lewis para o C (grupo 14) e o S (grupo 16) são:





## 5. Ligação Metálica

É a ligação encontrada entre os metais, como o ferro, o cobre ou o alumínio. Neste tipo de ligação, cada átomo liga-se a muitos outros átomos vizinhos. Os elétrons de ligação são relativamente livres para moverem-se através da estrutura tridimensional do metal, conforme **Figura 11.4**.



Fonte: Mendes & Campos

**Figura 11.4:** Superfície de ferro. As esferas representam os átomos de ferro que estão ligados entre si, através de seus elétrons valência.

## 6. Polaridade das Ligações

### 6.1 Eletronegatividade

Você já estudou sobre eletronegatividade na Aula 10. Agora, vamos entender de que modo esta propriedade periódica influencia a formação de uma ligação química.

Quando uma ligação covalente acontece entre dois átomos de um mesmo elemento químico, é fácil imaginar que os dois elétrons sejam atraídos com a mesma intensidade por cada um dos núcleos dos átomos formadores da ligação. Isso é o que acontece, por exemplo, nas moléculas de  $F_2$  ou de  $H_2$ .

E, o que acontece quando os átomos são diferentes?

Neste caso, é possível que um dos átomos tenha uma tendência maior em atrair elétrons do que o outro (e isso quase sempre acontece). Então, o par (ou pares) de elétrons deve(m) estar deslocado(s) na direção do átomo com maior tendência em atrair elétrons.

Representa-se a eletronegatividade de um elemento pela letra grega  $\chi$  (lê-se ksi). Um átomo é tanto mais eletronegativo quanto maior for sua tendência em atrair elétrons.

A eletronegatividade de um átomo depende:

- de sua energia de ionização;
- de sua afinidade eletrônica.

Se a energia de ionização é alta, o átomo tem dificuldade em perder elétrons; se a afinidade eletrônica é alta, ele tem facilidade em ganhar elétrons.

**Átomos com alta energia de ionização e alta afinidade eletrônica são muito eletronegativos.**

Foram criadas várias escalas, para estimar a eletronegatividade dos átomos. A mais antiga e mais usada foi proposta por Linus Pauling. Os valores de eletronegatividade de alguns elementos, na escala de Pauling, estão apresentados na Tabela periódica deste caderno didático.

## 6.2. Polaridade das Ligações e Eletro-negatividade

A polaridade de uma ligação é determinada pela diferença de eletro-negatividade, entre dois átomos da ligação,  $\Delta\chi$ ,

A ligação covalente pode ter três tipos diferentes de polaridade:

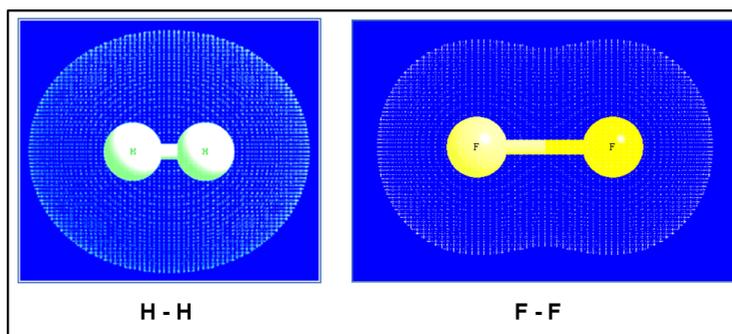
### 1. *Covalente apolar*

Quando os átomos que formam a ligação têm a mesma eletro-negati-vidade. Isto é quando  $\Delta\chi = 0$ . Os pares de elétrons envolvidos na ligação são igualmente compartilhados entre os dois núcleos dos átomos. Não há des-locamento do par nem para um átomo, nem para o outro.

Vamos pensar: as moléculas de  $H_2$  ou de  $F_2$  são apolares?

Para responder a esta pergunta, lembre-se da distribuição de Lewis para essas moléculas. Os elétrons compartilhados estão deslocados em cada uma destas moléculas?

A resposta é imediata: como os átomos em cada uma dessas moléculas são iguais, não há presença de um “polo”; logo, a ligação é apolar, conforme demonstrado na **Figura 11.5**.

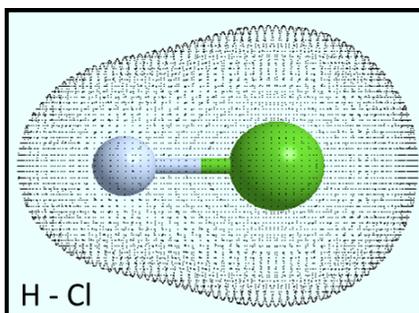


Fonte: Mendes & Campos

**Figura 11.5:** Representação da nuvem eletrônica para a ligação covalente apolar entre átomos de mesmo elemento químico. Observe a simetria da nuvem em torno dos átomos.

## 2. *Covalente polar*

Quando os átomos que formam a ligação não têm a mesma eletronegatividade. Isto é quando  $\Delta\chi < 1,7$ . Ocorre quando um dos átomos da ligação desloca completamente o par de elétrons compartilhados em direção ao seu núcleo. Na **Figura 11.6**, você pode observar que a nuvem eletrônica está deslocada no sentido do átomo de maior eletronegatividade.



Fonte: Mendes & Campos

**Figura 11.6:** Representação da nuvem eletrônica para a ligação covalente polar entre átomos de elementos químicos cujas eletronegatividades são bem distintas. Observe a assimetria da nuvem em torno dos átomos.

## 3. *Iônica*

Quando os átomos que formam a ligação têm  $\Delta\chi$  muito grandes. Isto é, um dos átomos tem alta eletronegatividade e o outro não (comparativamente).

Você já aprendeu que o NaCl é um sal e aprendeu também que os sais são iônicos. Agora, com o conceito de eletronegatividade e de polaridade, você pode entender melhor o porquê. O átomo de sódio tem  $\chi = 0,9$  e o átomo de cloro tem  $\chi = 3,0$ . Assim,  $\Delta\chi = 2,1 \Rightarrow$  iônico. Valores de  $\Delta\chi > 1,7$  caracterizam ligação iônica. Geralmente, ligações iônicas formam-se entre um metal e um não metal.

Entre os valores de  $\Delta\chi$  baixo e  $\Delta\chi$  alto, existe um intervalo no qual se situam as ligações covalentes.

Podemos representar o efeito da diferença de eletronegatividade na polaridade das ligações do seguinte modo ver **Figura 11.7**:



Fonte: Mendes & Campos

**Figura 11.7:** Variação do tipo de ligação química com a diferença de eletronegatividade. Considera-se  $\Delta\chi$  grande, se ele possuir valores superiores a 1,7.

Vamos considerar, por exemplo, as polaridades das ligações existentes nas moléculas de  $F_2$ , HF e LiF. O quadro abaixo indica o tipo de ligação formada, se é covalente apolar (CA), covalente polar (CP) ou iônica (IO):

Molécula	$F_2$	HF	LiF
$\Delta\chi$	0	1,9	3,0
Tipo de ligação	CA	CP	IO

Um valor de  $\Delta\chi > 1,7$  é indício de uma ligação fortemente polar ou iônica.

### Atividade 6

Atende ao Objetivo 5.

Ordene as ligações a seguir por ordem decrescente de polaridade:

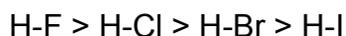
a) H-F; H-Cl; H-Br; H-I

b) Li-H; Na-H; K-H; Rb-H

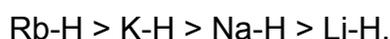
### Resposta Comentada

Você pode resolver os exercícios dessa atividade, consultando a Tabela Periódica deste caderno e calculando  $\Delta\chi$  para cada par de átomos envolvi-

dos na ligação. No entanto, se você observar melhor, verá que as ligações do item (a) são todas entre H e um halogênio. Sabemos que para um mesmo grupo, a eletronegatividade diminui ao longo do grupo (de cima para baixo). Então, o ordenamento fica:



No item (b), novamente o H está ligado a elementos do mesmo grupo (os metais alcalinos). Entretanto, ao contrário do item (a), ele é o elemento mais eletronegativo. Então, o ordenamento será:



### Conclusão

O que você observou nesta aula é que os átomos não se combinam aleatoriamente, para formar um composto. Existem regras, que foram estabelecidas a partir de observações do comportamento dos compostos, segundo algumas propriedades físicas e químicas, que explicam como as ligações formam-se.

Os elétrons de valência são os responsáveis pelos tipos de ligações que você acabou de aprender. A eletronegatividade entra com um fator a mais na classificação das ligações (ligações polares, apolares e iônicas).

### Atividade final 1

Atende ao Objetivo 2.

Considere os átomos de Ga e I:

- Que tipo de ligação espera-se entre eles? Justifique sua resposta.
- Qual é o símbolo de Lewis de cada um destes elementos?
- Qual é o símbolo de Lewis do composto formado entre eles?

## Resposta Comentada

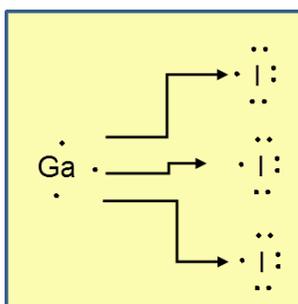
a) Em primeiro lugar, você deve verificar a posição dos elementos considerados na Tabela Periódica. O gálio (Ga) pertence ao grupo 13; e o iodo (I), ao grupo 17. Ambos são elementos representativos. O Ga é um metal e o I um não metal. Com estas informações, podemos responder às questões propostas.

Como o Ga é um metal e o I um não metal, espera-se uma ligação iônica entre eles. Ao calcularmos o  $\Delta\chi = 2,7 - 1,8 = 0,9$ , vemos que o valor é menor que 1,7  $\Rightarrow$  ligação covalente. Observe que mesmo sem ter calculado o valor de  $\Delta\chi$ , você poderia chegar a essa conclusão verificando que o Ga e o I estão muito próximos na Tabela Periódica.

b) O Ga tem três elétrons de valência e o I tem sete. Assim, os símbolos de Lewis para cada elemento são:



c) O Ga e o I ganharão a configuração do octeto se o Ga compartilhar seus três elétrons externos formando o  $\text{GaI}_3$ . A representação do processo, usando os símbolos de Lewis é:



Atende ao objetivo 4 e 5.

### Atividade final 2

Para o íon poliatômico  $\text{ClO}^-$ ,

a) Obtenha o diagrama de pontos e o de ligações do íon  $\text{ClO}^-$

b) A substituição do Cl pelo I levaria a uma espécie mais polar? Justifique a sua resposta.

### Resposta Comentada

a) Inicialmente, você deve verificar que não se trata de uma espécie neutra e sim, de um íon com carga total igual a -1. Os símbolos de Lewis do Cl e do O são conhecidos:



Para completar o seu octeto, o átomo de Cl precisa compartilhar apenas um par de elétrons com o O, resultando em uma ligação simples. O oxigênio neutro precisa de dois pares de elétrons. Entretanto, há um elétron adicional, representado aqui pela letra x, que, entrando no átomo de O, completa o seu octeto. Assim, o diagrama de pontos e de ligações será:



b) O I está abaixo do Cl na Tabela Periódica (ambos são do mesmo grupo). Portanto, sua eletronegatividade é menor e a ligação I-O deve ser mais polar, já que a diferença de eletronegatividade aumenta, se substituirmos o Cl pelo I na ligação com o oxigênio.

### Atividade final 3

Atende aos Objetivos 1 e 5.

Determine o tipo de ligação entre os pares de elementos a seguir:

- a) carbono e oxigênio
- b) carbono e cloro
- c) magnésio e bromo
- d) magnésio e magnésio
- e) enxofre e enxofre

### Resposta Comentada

Para resolver o exercício desta atividade, você precisa reconhecer se os elementos listados são metais ou não metais. O estudo da Tabela Periódica permite que você identifique os elementos da seguinte forma:

Metais: magnésio

Não metais: carbono, oxigênio, cloro, bromo e enxofre.

Sabemos também que a ligação iônica dá-se entre um metal e um não metal; a covalente, entre não metais; a metálica, entre metais. Então a resposta do exercício é:

- a) Covalente polar (diferentes eletronegatividades)
- b) Covalente polar (diferentes eletronegatividades)
- c) Ligação iônica
- d) Metálica
- e) Covalente apolar (mesma eletronegatividade)

### Resumo

- As ligações químicas são formadas, segundo as forças de atração, entre os átomos e são classificadas como: iônicas, covalentes e metálicas.
- Cada ligação é formada por processos diferentes; de transferência de elétrons (iônica) ou compartilhamento de elétrons (covalente) ou fluxo de elétrons (metálica).
- Nas ligações covalentes ainda temos a divisão entre covalente polar e apolar que dependem da diferença de eletronegatividade entre os elementos que compõem o composto formado.

### Informações sobre a próxima aula

Na próxima aula você irá entrar em contato com as reações químicas que envolvem transferência de elétrons, as **reações de óxido-redução**. Você vai aprender que em uma reação química há um equilíbrio entre as cargas, e as quantidades de elétrons transferidas entre os elementos de

vem ser proporcionais. Verá também como fazer um balanceamento de reações através de um processo que envolve a oxidação e redução dos elementos.

### Referências bibliográficas

ATKINS, P.; JONES, L., **Princípios de Química**. Questionando a vida moderna e o meio ambiente. Bookman, 1999.

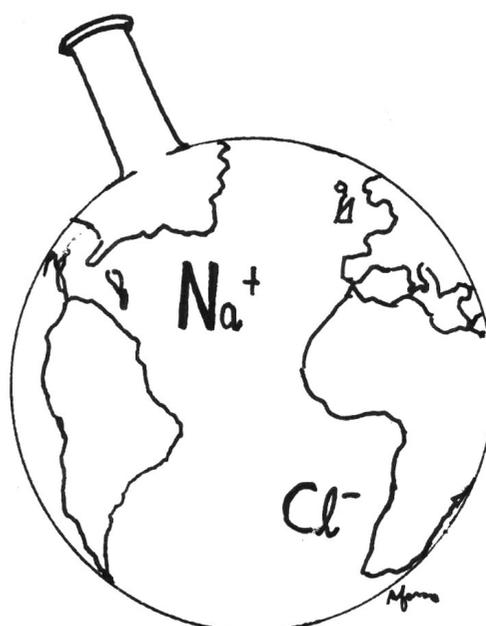
BRADY, James, E.; HUMISTON, Gerard, E. **Química Geral**. Vol 1. 1996.

RUSSEL, J.B. **Química Geral**. 2ª edição. McGraw-Hill do Brasil.

## Um Pouco de Poesia ...

### Sal da Terra

Gostava de ser  
cloreto de sódio!  
Sal da terra  
assim dizia Vieira.  
Dar sabor,  
metido,  
ser solução.  
Sem sal,  
corrupção,  
sem sal,  
não há paladar.  
Gostava de ser  
cloreto de sódio.  
Ião sódio,  
ião cloreto.  
Assim, sal,  
me meto  
no mundo.  
Dissolvo-me,  
confundo  
mas não  
vou ao fundo...



Fonte: Livro “*Quase Poesia Quase Química*” João Paiva, Centenário da Sociedade Portuguesa de Química, SPQ, 2012

<http://www.poesia.jcpaiva.net/quasepoesia/index.htm>



Licenciatura em Ciências Biológicas

**Elementos de Química Geral**

Carmen Lucia de Oliveira Mendes &  
Mara Lucia Gomes de Campos

## AULA 12

# Reações de Oxirredução

### META

Apresentar reações que envolvem transferência de elétrons e um método de balanceamento de reações de oxirredução

### OBJETIVO

1. Determinar o número de oxidação (NOx) dos elementos em uma molécula ou íon.
2. Reconhecer se uma reação química envolve processo de óxido-redução.
3. Identificar o elemento que reduz e o elemento que oxida em uma reação química.
4. Identificar o Agente Oxidante e o Agente Redutor.
5. Balancear equações pelo método de óxido-redução



Agora que você aprendeu que um átomo é constituído de nêutrons, prótons e elétrons podemos falar sobre reações de oxirredução (ou reações de óxido redução) cujos efeitos são comuns e estão presentes em nossa vida; a lataria do carro que enferrujou, as bijuterias de prata que escurecem com o passar do tempo, o processo de fotossíntese e o processo respiratório dos animais.

As reações de oxidação ocorrem com perda de elétrons. Ora, se uma espécie química perde elétrons é porque outra espécie está recebendo elétrons (reação de redução). É uma troca, por isso as reações em que há ganho e perda de elétrons são denominadas *reações de oxirredução ou REDOX* pois nelas, oxidação e redução ocorrem simultaneamente. O número de elétrons ganhos é igual ao número de elétrons perdidos.



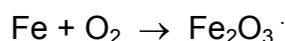
Fonte: [http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/7/7a/UCSD\\_Powell\\_Laboratory.JPG/450px-UCSD\\_Powell\\_Laboratory.JPG](http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/7/7a/UCSD_Powell_Laboratory.JPG/450px-UCSD_Powell_Laboratory.JPG)

**Figura 12.1:** Material oxidado (enferrujado) por condições atmosféricas adversas.

- A espécie química que sofre oxidação perde elétrons.
- A espécie química que sofre redução, ganha elétrons.
- Quem reduz ou oxida é sempre um dos elementos químicos presentes na substância.
- A substância que contém o elemento que oxida é denominada agente redutor.
- A substância que contém o elemento que reduz é denominado agente oxidante.

## 1. Número de Oxidação - NOx

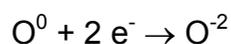
Na aula 1 se você assistiu ao vídeo sobre a experiência de Lavoisier (queima da palha de aço) você viu a reação não balanceada;



O Fe no estado de oxidação zero ( $\text{Fe}^0$ ) reage com o oxigênio, também no estado de oxidação zero ( $\text{O}_2^0$ ) formando o óxido de ferro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). Nesta molécula,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , o ferro está no estado de oxidação +3  $\Rightarrow \text{Fe}^{+3}$  e o oxigênio no estado de oxidação -2  $\Rightarrow \text{O}^{-2}$ . Um átomo de ferro se transformou em 1 átomo de  $\text{Fe}^{+3}$  perdendo 3 elétrons ( $e^-$ ), se oxidou.



Um átomo de oxigênio se transformou em 1 átomo de  $\text{O}^{-2}$  ganhando 2 elétrons, se reduziu.



Como na reação não temos apenas 1 átomo de cada espécie, precisamos acertar as reações. Veremos isso mais adiante.

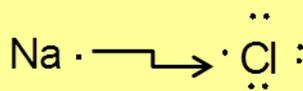
Agora vamos falar o que é estado de oxidação ou número de oxidação.

*Número de oxidação é a carga que um átomo adquire quando participa de uma ligação; representa o número de elétrons cedidos, recebidos e compartilhados.*

- *O número de oxidação de compostos iônicos é a sua própria carga que o íon adquire ao realizar a ligação iônica.*

**Exemplo**

**NaCl**



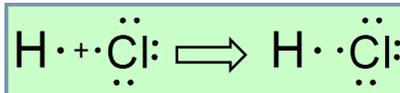
Na aula 11 você aprendeu que na ligação iônica, o sódio (Na) doa  $1e^-$  para o cloro (Cl):

Forma-se então o cátion  $Na^+$  e o ânion  $Cl^-$ . Veja como:

- \* Ao doar  $1e^-$  com o objetivo de ficar com  $8e^-$  na camada de valência ele passa a ter um total de 10 elétrons. Como ele tem 11 prótons fica com carga positiva  $\Rightarrow NOx = +1$
- \* Ao receber o elétron do sódio, o cloro também fica com  $8e^-$  na camada de valência e um total de 18 elétrons. Como ele tem 17prótons ele fica com carga negativa  $\Rightarrow NOx = -1$ .
- *Os compostos moleculares não perdem nem recebem elétrons, eles compartilham. Portanto, seu número de oxidação é a carga teórica que o elemento adquiriria se a sua ligação covalente fosse rompida e o par de elétrons ficasse com o elemento mais eletronegativo. Esse elemento fica com  $NOx$  negativo e o outro, que “doou” o elétron, com  $NOx$  positivo.*

**Exemplo**

**HCl**



Na aula 11 você também estudou ligação covalente e observou o compartilhamento de elétrons.

O cloro como é mais eletronegativo que o hidrogênio fica com o par mais deslocado para ele logo, fica com NOx negativo (-1) e o hidrogênio com NOx positivo (+1).

### Regras simples para determinação do número de oxidação.

Para facilitar a determinação no NOx de vários elementos vamos utilizar os dados da Tabela 12.1 abaixo e aprender como aplicá-la.

**Tabela 12.1** – Valores de NOx atribuídos a diferentes situações

NOx	APLICA-SE A:
+1	Metais Alcalinos (Grupo 1)
	Hidrogênio (Quando ligado a um elemento mais eletronegativo na molécula)
	Ag (NOx fixo)
+ 2	Metais Alcalinos Terrosos (Grupo 2)
	Zn (NOx fixo)
+ 3	Al (NOx fixo)
-1	Flúor (Quando combinado com outro elemento)
	Oxigênio (Nos peróxidos. Ex: Na <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )
	Hidrogênio (quando for mais eletronegativo na molécula Ex: Hidretos metálicos)
-1/2	Oxigênio (nos superóxidos. Ex: NaO <sub>2</sub> )
0	Elementos isolados – Substância Simples
-2	Oxigênio em geral
<p>A soma de todos os NOx de uma molécula é sempre igual a zero            Para um íon a carga será sempre igual a soma dos NOx dos elementos formadores deste íon</p>	

## Exemplos

1)  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{Br}_2$ ,  $\text{I}_2 \Rightarrow \text{NOx} = 0$ , porque são substâncias simples.

2)  $\text{Cl}^{-1}$ ,  $\text{Br}^{-1}$ ,  $\text{I}^{-1} \Rightarrow \text{NOx} = -1$ , porque são íons.

3)  $\text{Ca}^{+2} \Rightarrow \text{NOx} = +2$ , porque é um íon.

4)  $\text{Al}_2\text{O}_3 \Rightarrow \text{NOx}$  da molécula = 0. Composto neutro logo a soma dos NOx é igual a zero.

Como o NOx do Alumínio é fixo (veja tabela) e igual a +3 e, como nessa molécula existem dois átomos de Al  $\Rightarrow (+3 \times 2)$ , o  $\text{Al}_2$  terá carga = +6.

Como o NOx da molécula tem que ser igual a zero

$$\Rightarrow (+6) + [\text{NOx}(\text{O}_3)] = 0 \Rightarrow \text{NOx}(\text{O}_3) = -6.$$

Então, o oxigênio tem NOx igual a  $(-6)/3 = -2$  (como está na tabela).

Esquematizando:

$\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{NOx}$ da molécula = 0	
$\text{Al}_2$	$\text{O}_3$
+3	-2
NOx fixo	NOx geral
$2 \times (+3) = +6$	$3 \times (-2) = -6$

Alguns elementos não se enquadram nas regras da Tabela 12.1 e podem possuir NOx variados dependendo da molécula em que estão inseridos. Veja os exemplos abaixo.

5)  $\text{KMnO}_4 \Rightarrow \text{NOx}$  da molécula = 0.

$\text{NOx}(\text{O}) = -2$ . Como são 4 átomos de oxigênio então,  $\text{O}_4$  tem  $\text{NOx} = -8$ .

$\text{NOx (K)} = + 1$  (metal do grupo 1)  $\Rightarrow$   $\text{NOx da molécula} = 0$

$$\Rightarrow (+ 1) + [\text{NOx (Mn)}] + (- 8) = 0$$

$\Rightarrow \text{NOx (Mn)} = + 7$  na molécula de  $\text{KMnO}_4$  pois, em outra molécula, como o  $\text{MnO}_2$ , será diferente.

Esquematizando:

KMnO <sub>4</sub> – NOx da molécula = 0		
K	Mn	O <sub>4</sub>
+1	?	-2
Metal alcalino		NOx geral
		-2x4 = -8
	+1 + x - 8 = 0	
	x = 8 - 1 = 7	
+1	+ 7	-8

**6)  $\text{MnO}_2$**   $\Rightarrow$   $\text{NOx da molécula} = 0$ .

$$\text{NOx (O}_2) = (- 2) \times 2 = - 4$$

$$\text{NOx da molécula} = 0 \Rightarrow [\text{NOx (Mn)}] + (- 4) = 0$$

$$\Rightarrow \text{NOx (Mn)} = + 4$$

Esquematizando:

MnO <sub>2</sub> – NOx da molécula = 0	
Mn	O <sub>2</sub>
?	-2
	NOx geral
	-2x2 = -4
x - 4 = 0	
x = +4	
+4	- 4

**7)  $\text{H}_2\text{SO}_4$**   $\Rightarrow$   $\text{NOx da molécula} = 0$ .

$$\text{NOx (H)} = + 1 \Rightarrow \text{NOx (H}_2) = (+ 1 \times 2) = (+ 2)$$

$$\text{NOx da molécula} = 0 \Rightarrow (+ 2) + [\text{NOx (SO}_4)] = 0 \Rightarrow \text{NOx (SO}_4) = - 2$$

$$\text{NOx (S)} + \text{NOx (O}_4) = -2 \Rightarrow [\text{NOx (S)}] + (- 8) = - 2$$

=> NOx (S) = + 6 na molécula de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Esquemmatizando:

H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> – NOx da molécula = 0		
H <sub>2</sub>	S	O <sub>4</sub>
+1	?	-2
2 x (+1) = +2		NOx geral 4 x (-2) = -8
	+2 + x - 8 = 0	
	x = 8 - 2 = 6	
+2	+ 6	-8

8) SO<sub>4</sub><sup>-2</sup>=> NOx do íon = -2. Igual a carga do íon.

Esquemmatizando:

SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup> – NOx do íon = -2	
S	O <sub>4</sub>
?	-2
	NOx geral 4 x (-2) = -8
x - 8 = -2	
x = -2 + 8 = 6	
+6	- 8

- Nos compostos iônicos é só lembrar que o NOx é a carga do íon.
- Nos compostos covalentes, o NOx é a carga que o átomo teria se a ligação fosse quebrada e os elétrons ficassem com o átomo mais eletronegativo.

### Atividade 1

Atende ao objetivo 1

Calcule o NOx dos elementos assinalados em negrito nas moléculas ou íons abaixo.

- a) **SO**<sub>2</sub>      b) **PO**<sub>4</sub><sup>-3</sup>      c) **NH**<sub>3</sub><sup>+1</sup>      d) **NO**<sub>2</sub>      e) **N**<sub>2</sub>

## Resposta comentada

a)  $\text{NOx}(\text{O}) = -2$ ,  $\text{NOx}(\text{SO}_2) = \text{NOx}(\text{S}) + 2 \times [\text{NOx}(\text{O})] = \text{zero}$

$\Rightarrow \text{NOx}(\text{S}) + 2 \times (-2) = \text{zero}$

$\Rightarrow \text{NOx}(\text{S}) = +4$

b)  $\text{NOx}(\text{O}) = -2$ ,  $\text{NOx}(\text{PO}_4^{-3}) = \text{NOx}(\text{P}) + 4 \times [\text{NOx}(\text{O})] = -3$  (porque é um íon de carga igual a  $-3$ ).

$\Rightarrow \text{NOx}(\text{P}) + (4 \times -2) = -3$

$\Rightarrow \text{NOx}(\text{P}) = 8 - 3 = +5$

c)  $\text{NOx}(\text{H}) = +1$ ,  $\text{NOx}(\text{NH}_3^{+1}) = \text{NOx}(\text{N}) + 3 \times [\text{NOx}(\text{H})] = +1$  (porque é um íon de carga igual a  $+1$ ).

$\Rightarrow \text{NOx}(\text{N}) + (3 \times +1) = +1$

$\Rightarrow \text{NOx}(\text{N}) = -3 + 1 = -2$

d)  $\text{NOx}(\text{O}) = -2$ ,  $\text{NOx}(\text{NO}_2) = \text{NOx}(\text{N}) + 2 \times [\text{NOx}(\text{O})] = \text{zero}$

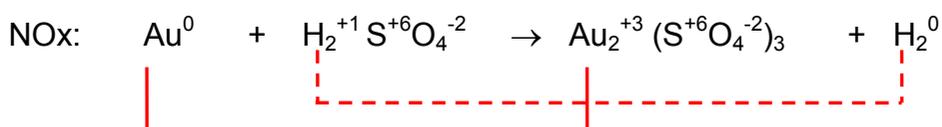
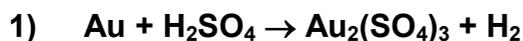
$\Rightarrow \text{NOx}(\text{N}) + (2 \times -2) = \text{zero}$

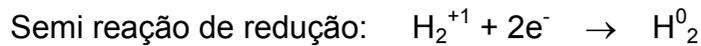
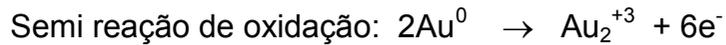
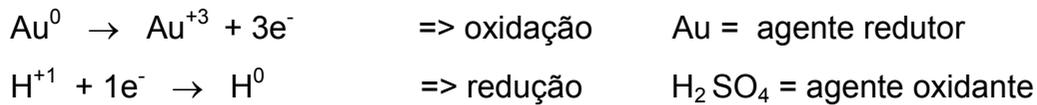
$\Rightarrow \text{NOx}(\text{N}) = +4$

## Como identificar se uma reação é de óxido redução

Agora que você aprendeu como calcular o NOx dos elementos numa molécula ou num íon, você pode saber se uma reação é de oxirredução ou não. Basta verificar se houve perda e ganho de elétrons de algum elemento na reação.

### Exemplos





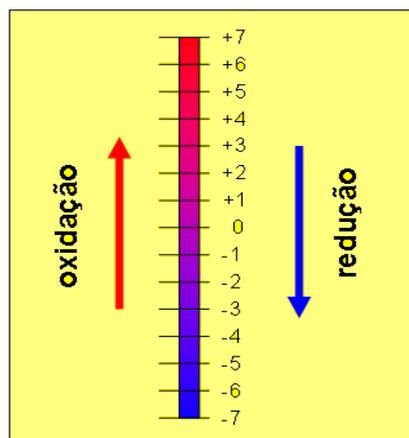
Na semi reação de oxidação foram perdidos 6 elétrons (o NOx aumentou). Os 2 átomos de  $\text{Au}^0$  perderam 3 elétrons cada, originando o  $\text{Au}_2$  e na de redução foram ganhos 2 elétrons ( o NOx diminuiu) = dois átomos de H ( $\text{H}_2$  do  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ) ganharam 2 elétrons originando o gás  $\text{H}_2$ .

A reação é de oxirredução embora o número de elétrons trocados não seja igual nas duas semi-reações. Isso corrigiremos depois.

**Agente oxidante** é a substância que contém o elemento químico que se reduz.  
**Agente redutor** é a substância que contém o elemento químico que se oxida.

Na reação acima o  $\text{Au}^0$  é o agente redutor porque contem o elemento Au que se oxidou e o  $\text{H}_2\text{SO}_4$  é o agente oxidante porque contem o elemento químico hidrogênio que se reduziu.

A **Figura 12.2** a seguir apresenta um esquema que facilita a visualização dos processos de oxidação e redução. A seta para cima indica perda de elétrons – NOx aumenta => oxidação e, a seta para baixo indica ganho de elétrons – o NOx diminui => redução.



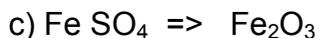
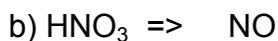
Fonte: Mendes & Campos

**Figura 12.2:** Esquema de processo de oxidação e de redução.

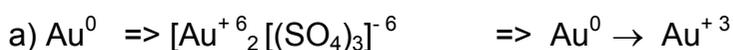
Atende aos objetivos 1 e 2

### Atividade 2

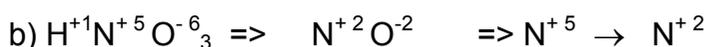
Nos processos a seguir dê os NOx dos elementos e diga se houve oxidação ou redução.



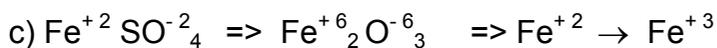
### Resposta comentada



=> Oxidação (NOx aumentou)



=> Redução (NOx diminuiu)

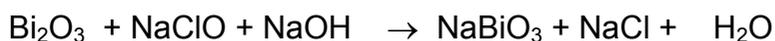


=> Oxidação (NOx aumentou)

Atende aos objetivos 1 e 2

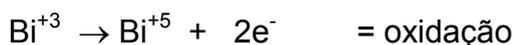
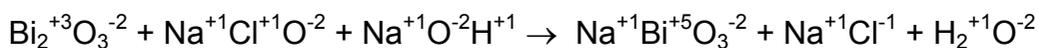
### Atividade 3

Diga se a reação a seguir é de oxirredução



### Resposta Comentada

Para responder a essa pergunta você deve calcular os NOx de cada elemento e verificar se houve perda e ganho de elétrons na reação.



$\text{Bi}_2\text{O}_3$  = agente redutor



$\text{NaClO}$  = agente oxidante

#### Atividade 4

Atende aos objetivos 1 e 2

Com relação a reações de óxido-redução, podemos identificar cada afirmativa a seguir como verdadeira ou falsa.

- a) Oxidação significa ganhar elétrons. ( )
- b) Agente Oxidante é o elemento ou substância que se oxida. ( )
- c) Oxidar-se acarreta aumento do NOX. ( )
- d) Redução significa perder elétrons. ( )
- e) Numa oxirredução, o número de elétrons recebidos é igual ao número de elétrons cedidos. ( )
- f) Agente redutor é o elemento ou substância que se reduz. ( )

#### Resposta Comentada

- a) Falso, oxidação significa perda de elétrons.
- b) Falso, agente oxidante é a substância que oxida o elemento da outra. Isto é possui o elemento que se reduz.
- c) Verdadeiro (veja figura 12.3).
- d) Falso, redução significa ganhar elétrons e ficar mais negativo (veja figura 12.3).
- e) Verdadeiro.
- f) Falso, agente redutor é a substância que reduz o elemento da outra. Logo ele contém o elemento que se oxida.

#### Atividade 5

Atende ao objetivo 1

Quando um íon potássio,  $K^+$  passa a potássio metálico  $K^0$ , podemos afirmar que ocorreu:

- a) Redução do íon potássio.

- b) Oxidação do íon potássio.
- c) Oxirredução do íon potássio.
- d) Perda de um elétron no íon potássio.

### Resposta Comentada

**Letra a).** Redução do íon potássio.

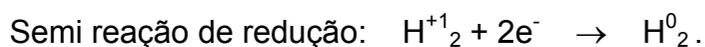
## 2. Balanceamento das reações

Vamos agora usar os conhecimentos adquiridos para balancear reações de oxirredução pois, como vocês viram nos exemplos acima nenhuma delas foi balanceada.

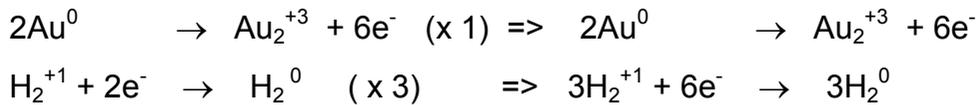
Para fazer o balanceamento você necessita:

- 1) calcular o NOx (para facilitar coloque ao lado quem se oxida, quem se reduz, quem é o agente oxidante e o agente redutor). Com isso você organiza seu pensamento e fica mais fácil para continuar.
- 2) monte as semi-reações de oxidação e redução e acerte o número de elétrons trocados.

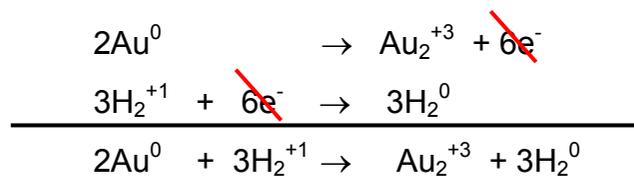
Vamos iniciar usando os exemplos vistos acima e tirar de lá as semi reações, pois a primeira parte já está feita.



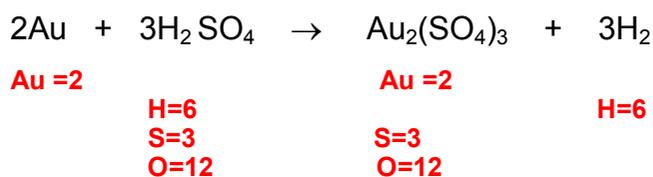
Como foi dito, nas reações de oxirredução há sempre troca e, o número de elétrons trocados tem que ser o mesmo nas duas semi-reações. Vamos acertá-los multiplicando as semi reações por valores adequados:



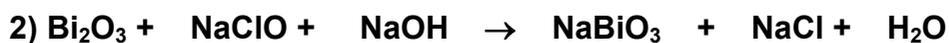
Agora nas duas semi-reações o número de elétrons é o mesmo!  
Então, é só somar as duas semi-reações:



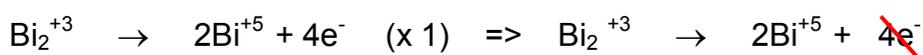
$2\text{Au}^0 + 3\text{H}_2^{+1} \rightarrow \text{Au}_2^{+3} + 3\text{H}_2^0$  Mas a reação não é assim como está. Ela é:



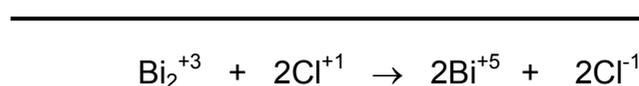
Agora a reação está balanceada. O número de átomos em cada molécula é o mesmo tanto nos reagentes como nos produtos.



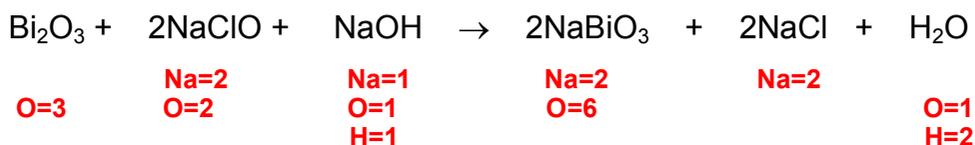
Como temos números de elétrons trocados diferentes nas semi reações devemos acertá-los, multiplicando a segunda semi reação por dois:



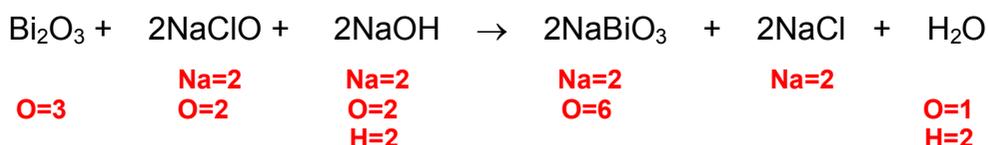
Somando, temos:



Temos agora que escrever a reação corretamente com os coeficientes encontrados acima.



Não temos os mesmos números de átomos dos dois lados. Então devemos acertá-los agora pelo método das tentativas. Colocando o coeficiente 2 no NaOH temos:



A reação está balanceada.

### Conclusão

As reações químicas que envolvem transferências de elétrons são muito importantes e estão presentes em praticamente todos os seguimentos da sociedade. Identificar a ocorrência deste processo e saber realizar o balanceamento de equações químicas pelo método da oxirredução é a base para que se possa entender os processos físico-químicos que ocorrem no corpo humano, no meio ambiente, nos processos de corrosão, nos sistemas de geração de energia, e em vários outros fins.

### Atividade final 1

**Atende ao objetivo 1**

Determine o número de oxidação do elemento químico fósforo (P) para cada um dos compostos abaixo,

- a)  $\text{PH}_3$       b)  $\text{H}_3\text{PO}_2$       c)  $\text{H}_3\text{PO}_4$       d)  $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_5$       e)  $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$

### **Resposta Comentada**

- a) - 3    b) +1    c) +5    d) +3    e) +5

Atende ao objetivo 1

### Atividade final 2

Determine o número de oxidação dos elementos químicos grifados nos compostos abaixo.

- a) Al(**Cl**O)<sub>3</sub>                      b) **C**O  
c) H<sub>2</sub>**O**<sub>2</sub>                          d) Na**H**CO<sub>3</sub>  
e) Mg**S**O<sub>4</sub>                          f) **O**<sub>2</sub>                              g) **N**H<sub>3</sub>

### Resposta Comentada

#### Letra a)

- a) +1    b) +2    c) -1    d) +1    e) +6    f) 0    g) -3

Atende ao objetivo 1

### Atividade final 3

Determine o número de oxidação dos elementos químicos presentes nos íons abaixo:

- a) CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>                      b) Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup>                      c) AsO<sub>4</sub><sup>3-</sup>                      d) SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>

### Resposta Comentada

- a) Cr = +6    O = -2  
b) Cr = +6    O = -2  
c) As = +5    O = -2  
d) S = +4    O = -2

Atende aos objetivos 1, 2, 3 e 4

### Atividade final 4

(PUC-RIO 2008) O fenômeno da oxi - redução ocorre em reações com transferência de elétrons. Sobre a reação do permanganato de potássio com peróxido de hidrogênio em meio ácido, representada pela equação não

balanceada abaixo, uma espécie doa elétrons, e a outra recebe esses elétrons de maneira espontânea, o que pode ser verificado pela variação do número de oxidação.



Sobre essa reação, é correto afirmar que:

- a) o manganês no permanganato de potássio tem NOx 5<sup>+</sup>.
- b) ácido sulfúrico é o agente redutor.
- c) o oxigênio no peróxido de hidrogênio tem NOx médio 1<sup>+</sup>.
- d) peróxido de hidrogênio é a substância que sofre redução.
- e) permanganato de potássio é a substância oxidante.

### Resposta Comentada

- a) Falso, o NOx neste composto é +7.
- b) Falso, nenhum elemento sofreu variação do NOx nesta substância.
- c) Falso, o NOx do O nos peróxidos é -1.
- d) Falso, o O passa de -1 para 0 logo aumenta o NOx perde elétrons, oxida.
- e) Verdadeiro, o Mn passa de +7 para +2 logo sofre redução então o permanganato é o agente oxidante.

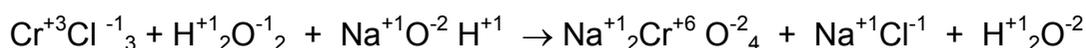
### Atividade final 5

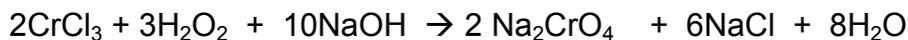
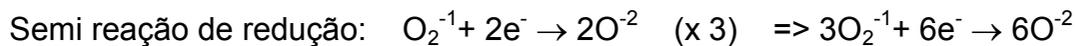
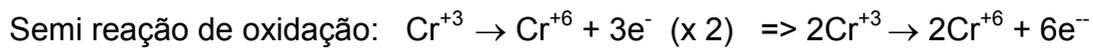
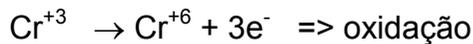
Atende todos os objetivos

Dada as reações a seguir, calcule os NOx: diga quem se reduz, quem se oxida, quem é o agente redutor e o agente oxidante. Balanceie.

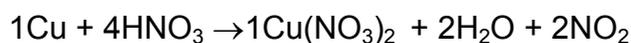
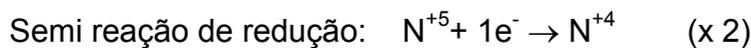
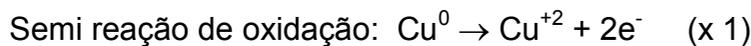
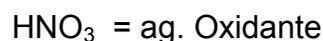
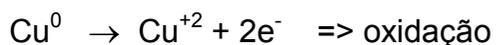
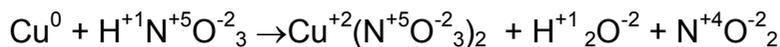


### Resposta Comentada

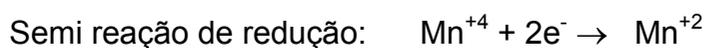
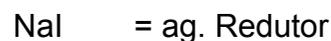
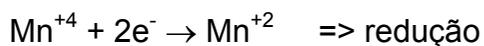
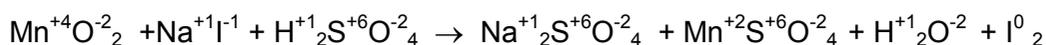




### Resposta Comentada



### Resposta Comentada



## Resumo

- Algumas reações químicas ocorrem através de transferências de elétrons.
- O número de oxidação (NOx) é a carga que um átomo adquire quando participa de uma ligação; representa o número de elétrons cedidos, recebidos e compartilhados.
- O número de oxidação de compostos iônicos é a sua própria carga que o íon adquire ao realizar a ligação iônica.
- Para balancear uma equação química pelo método da oxirredução é necessário primeiro identificar quais são os elementos que sofrem oxidação e redução e verificar a quantidade de elétrons perdidos e ganhos.
- O elemento que doa elétrons sofre oxidação.
- O elemento que recebe elétrons sofre redução.
- Agente oxidante é a substância que contém o elemento que sofre redução.
- Agente redutor é a substância que contém o elemento que sofre oxidação.
- A quantidade de elétrons doados é sempre igual a quantidade de elétrons ganhos.

### Informações sobre a próxima aula

Na aula a seguir você irá entrar em contato com um conteúdo novo; a Termodinâmica e suas leis. Um assunto muito extenso que resolvemos resumir para que você tenha conhecimentos necessários para entender outras disciplinas que necessitam desses conteúdos.

### Referências bibliográficas

ATKINS, P.; JONES, L., **Princípios de Química**. Questionando a vida moderna e o meio ambiente. Bookman, 1999.

BRADY, James, E.; HUMISTON, Gerard, E. **Química Geral**. Vol 1. 1996.

RUSSEL, J.B. **Química Geral**. 2ª edição. McGraw-Hill do Brasil.



Licenciatura em Ciências Biológicas

**Elementos de Química Geral**

Carmen Lucia de Oliveira Mendes &  
Mara Lucia Gomes de Campos

## AULA 13

### Primeira Lei da Termodinâmica

#### META

Definir energia, calor e trabalho; assim como sistema, fronteiras, vizinhanças, propriedades ou variáveis de estado e função de estado. Enunciar a primeira lei da termodinâmica e suas consequências.

#### OBJETIVO

Esperamos que, após o estudo do conteúdo desta aula, você seja capaz de:

1. calcular as quantidades de calor e trabalho trocadas numa dada transformação química;
2. calcular a variação de energia interna nos diferentes tipos de processos.



Na Aula 1 você viu a frase: “a carne assada de ontem é o bolinho de amanhã”. Esse dito popular, muito usado pelos estudantes, descreve o fato de que tudo na natureza sofre processos de transformação e, embora surjam resultados diferentes, nada se perde.

Como você pode observar, os conceitos de conservação de matéria e de energia são fundamentais em nossos estudos de Biologia.

Nesta aula, você tomará conhecimento de uma lei muito importante que trata da conservação de energia: a **Primeira Lei da Termodinâmica**.

**Termodinâmica** é o ramo da ciência que estuda o calor e suas relações com outras formas de energia e trabalho. Ela define propriedades macroscópicas (temperatura, pressão e outras) e as relaciona. Não descreve os constituintes microscópicos da matéria.

## 1. Energia, Calor e Trabalho

### 1. 1. Energia

Quando você liga a televisão, o rádio ou lê os jornais, essa palavra está sempre lá: “a energia que será produzida pela usina hidroelétrica será de milhões de quilowatts”. Ou, quando você entra no elevador e de repente ele para porque faltou energia.

Mas o que é energia? Que tipos de energias você conhece?



[http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/3/33/Mafate Marla solar panel dsc00633.jpg/800px-Mafate Marla solar panel dsc00633.jpg](http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/3/33/Mafate_Marla_solar_panel_dsc00633.jpg/800px-Mafate_Marla_solar_panel_dsc00633.jpg)  
[http://www.sxc.hu/pic/m/li/linder6580/1331250\\_electricity\\_tower.jpg](http://www.sxc.hu/pic/m/li/linder6580/1331250_electricity_tower.jpg)      [http://www.sxc.hu/pic/m/n/nk/nkzs/1134025\\_flame .jpg](http://www.sxc.hu/pic/m/n/nk/nkzs/1134025_flame_.jpg)  
[http://www.sxc.hu/pic/s/c/ca/camuna/1357044\\_azorean\\_windmill.jpg](http://www.sxc.hu/pic/s/c/ca/camuna/1357044_azorean_windmill.jpg)  
[http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/3/33/Mafate Marla solar panel dsc00633.jpg/800px-Mafate Marla solar panel dsc00633.jpg](http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/3/33/Mafate_Marla_solar_panel_dsc00633.jpg/800px-Mafate_Marla_solar_panel_dsc00633.jpg)  
[http://www.sxc.hu/pic/m/e/er/ericortner/1109803\\_power\\_plant.jpg](http://www.sxc.hu/pic/m/e/er/ericortner/1109803_power_plant.jpg)

**Figura 13.1:** Podemos, para ajudá-lo, citar alguns tipos de energia: elétrica (liberada pelas baterias de celulares e de automóveis), mecânica (produzida por motores), calorífica (produzida por caldeiras e transformada em energia mecânica), solar, eólica (produzida pelos ventos).

Além dessas, você já deve ter ouvido falar em energia cinética e energia potencial. A energia cinética está associada a movimento. Podemos dizer que esta é uma das formas de energia mecânica que está associada ao trabalho de alterar a velocidade de um corpo em repouso ou não. Podemos calculá-la a partir da fórmula:

$$E_{\text{cin}} = \frac{1}{2} mv^2$$

onde: m é a massa do corpo e v a sua velocidade.

A energia potencial está associada a um objeto e não ao seu movimento. É a energia que está armazenada em um corpo e que pode ser utilizada a qualquer momento para realizar trabalho – conceito que você estudará mais adiante nesta aula.

Por exemplo: imagine que você está saltando do trampolim de uma piscina (Figura 13.2). Ao cair, você vai adquirindo velocidade (energia cinética). De onde vem a energia que faz sua velocidade aumentar, se no início você estava em repouso? Vem da energia potencial, que nesse caso, está associada à força gravitacional. Veja a sua fórmula matemática:

$$E_{\text{pot}} = mgh$$

onde:  $m$  é a massa do corpo,  $g$  aceleração da gravidade e  $h$  a altura.



Fonte: [http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/8/8f/US\\_Navy\\_031205-N-2306S-003\\_Ensign\\_Megan\\_Barnett\\_completes\\_a\\_dive.jpg/480px-US\\_Navy\\_031205-N-2306S-003\\_Ensign\\_Megan\\_Barnett\\_completes\\_a\\_dive.jpg](http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/8/8f/US_Navy_031205-N-2306S-003_Ensign_Megan_Barnett_completes_a_dive.jpg/480px-US_Navy_031205-N-2306S-003_Ensign_Megan_Barnett_completes_a_dive.jpg)

**Figura 13.2** – Atleta se preparando para dar um salto do trampolim. Durante a sua queda, a energia potencial se transforma em cinética e ela ganha velocidade.

O que podemos observar desses diferentes tipos de energia é que todas elas têm a mesma função: produzir. Então, podemos dizer:

**Energia é tudo que produz uma ação**  
**ou**  
**Energia é a capacidade de produzir trabalho**

## 1.2. Calor

Você conhece o que é calor graças à sua atuação no ambiente. Vamos ver?

- Quando a temperatura ambiente aumenta, e seu corpo, aquecido, reage, suando e impelindo-o a se refrescar.
- Quando você coloca a mão próxima ao fogo e verifica que ela se aqueceu.
- Quando você atrita dois pedaços de pau e observa um aquecimento dos dois.

Mas o que é calor? É apenas o aumento de temperatura? Um corpo possui calor ou ele apenas cede ou recebe calor? E, o que acarreta o aumento da temperatura num corpo quando ele sofre ação do calor?

O que percebemos é que se pudermos medir a temperatura desse corpo, saberemos que ela está *em um determinado valor*. Mas temperatura não é calor, pois temperatura não nos aquece quando estamos com frio. Somente o calor faz isso.

Na verdade, temperatura é uma medida relativa. Você, que mora no Rio de Janeiro, se sente confortável quando a temperatura ambiente está em torno de 22°C. Uma temperatura ambiente mais alta do que a do seu corpo dá sensação de calor, e, em uma mais baixa, você começa a sentir frio.

Quando o calor é transferido de um corpo a outro, as temperaturas desses corpos se alteram. Se cessarmos a transferência de calor, cessa a variação da temperatura.

Desse modo, podemos concluir que: um corpo não tem calor. Calor não é uma propriedade de um corpo, mas sim a energia transferida entre corpos a diferentes temperaturas.

Existem dois tipos de calor:

- **calor sensível**, que é aquele do qual estamos falando, que apenas provoca mudança nas temperaturas dos corpos. Veja **Figura 13.3a**
- **calor latente**, que é aquele que provoca mudanças de fases (exemplos: liquefação, vaporização, dentre outras). Esse tipo de calor não provoca aumento de temperatura. Veja **Figura 13.3b**.



Fontes: [http://res1.windows.microsoft.com/resbox/en/windows/2012-win8ga/01c4e73f-f468-4ac9-a75a-4e0a122c0dcd\\_8.jpg](http://res1.windows.microsoft.com/resbox/en/windows/2012-win8ga/01c4e73f-f468-4ac9-a75a-4e0a122c0dcd_8.jpg)

<http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/d/d0/Melting-ice-polar-bear.jpg>

**Figura 13.3:** O calor das velas altera a temperatura ambiente (a) e o calor latente de fusão faz com que o gelo mude de fase, ou seja, derreta (b).

### 1.3. Trabalho

O que é trabalho?

É o que fazemos de modo prazeroso, ou não, para transformar a natureza de algo, de modo a torná-lo útil às nossas necessidades. O trabalho pode ser pensado também como forma de manter nossa sobrevivência - **Figura 13.4**.



Fonte: [http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/6/65/Team\\_Work.jpg/800px-Team\\_Work.jpg](http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/6/65/Team_Work.jpg/800px-Team_Work.jpg)

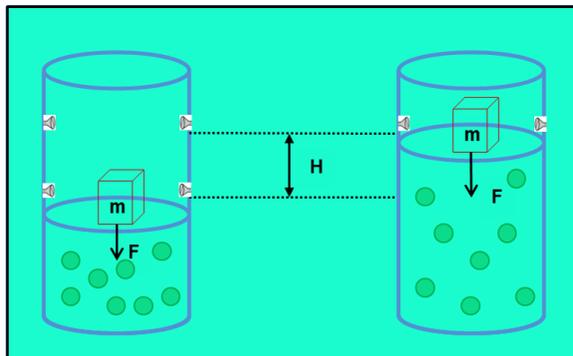
**Figura 13.4:** Pesca, trabalho para a sobrevivência.

Mas, aqui não vamos tratar desse tipo de trabalho. Aqui vamos falar de outro tipo de trabalho: aquele realizado ou sofrido por um corpo quando há expansão ou contração de volume. Vejamos que trabalho é esse.

Suponha que você queira suspender uma caixa de massa  $m$  até uma altura  $H$ , e não queira usar seus músculos. Isso pode ser realizado usando um cilindro de tampa móvel, contendo um gás comprimido e colocando a caixa sobre essa tampa.

Se a pressão a que o gás está submetido for maior que a pressão exercida pelo peso da caixa, ela será erguida até a altura  $H$ . Isso ocorre porque ao se expandir, o gás movimentou a tampa e com isso ergue a caixa.

Observe a **Figura 13.5**. Nela, a tampa está fixa numa dada posição por meio de parafusos laterais que impendem o seu movimento. Ao retirar os parafusos, o gás expande e a tampa se move para cima até o próximo parafuso (batente) – o gás expandiu e levantou a caixa.



Fonte: Mendes & Campos

**Figura 13.5:** O gás contido no volume  $V_1$  expande até o volume  $V_2$  fazendo com que a caixa seja elevada a uma altura  $H$ . Foi realizado o trabalho de elevação da caixa.

Voltemos ao nosso exemplo.

Como a caixa foi elevada de uma altura  $H$ , dizemos que um trabalho foi realizado pelo gás, de modo que a caixa foi suspensa.

Você sabe, da Física, que trabalho ( $W$ ) é definido como sendo força ( $F$ ) vezes distância ( $d$ )

$$W = F \times d$$

Em nosso estudo, a distância é a altura H, e F é a força que a caixa exerce sobre a tampa. Como força é “massa vezes aceleração”, temos:

$$F = mg$$

onde m é a massa do corpo e g é a aceleração da gravidade.

Além disso, na Aula 2 você aprendeu que pressão é dada pela expressão:

$$P = F/A$$

Logo, podemos escrever:  $F = P \times A$

Substituindo a expressão da força, em função da pressão e da área, na expressão do trabalho (W), temos:

$$W = F \times H \quad \Rightarrow \quad W = (P \times A) \times H$$

onde: P é a pressão exercida pela caixa de massa m que vamos representar por  $P_{\text{ext}}$

Como área (A) vezes altura (H) = volume (V) podemos escrever:

$$W = - P_{\text{ext}} \Delta V$$

onde: o símbolo  $\Delta$  indica uma variação. Então,  $\Delta V$  é uma variação de volume  $\Rightarrow \Delta V = V_f - V_i$  (fala-se: delta V = volume final menos volume inicial). E  $P_{\text{ext}}$  é a pressão que se opõe ao movimento da tampa.

Surge agora a pergunta: por que, ao multiplicar a área pela altura, deu  $\Delta V$  e não apenas V? Porque, na verdade, houve uma variação de volume.

Os motores de combustão interna dos carros que utilizam os gases produzidos na combustão da gasolina são exemplos de utilização de trabalho de expansão e compressão. Veja **Figura 4.1** da Aula 4.

E qual a ligação entre energia, calor (que é energia) e trabalho (que também é energia)?

Antes de entrarmos nessa discussão, devemos dar alguns conceitos usados em termodinâmica que facilitam o estudo.

## 2. Sistemas, fronteiras e vizinhanças

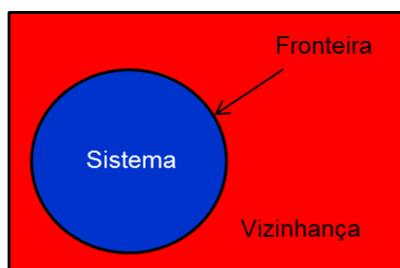
Até agora usamos muito a palavra “corpo” para que você entendesse o que estávamos discutindo. Mas, o correto seria trocar essa palavra por “sistema”. E o que é sistema?

**Sistema** é uma parte do universo que decidimos observar e estudar.

Tudo o que estiver fora dessa parte e que pode exercer ou sofrer influência do sistema é chamado, **vizinhança ou exterior**.

Um sistema pode ser o recipiente contendo o gás do exemplo dado acima. Pode também ser um tubo de ensaio contendo um reagente, ou uma célula do fígado que resolvemos estudar. Qualquer parte do universo.

O que separa um sistema das vizinhanças é o que chamamos de **fronteiras**. É através das fronteiras que observamos ou interferimos no sistema. Veja **Figura 13.6**.



Fonte: Mendes & Campos

**Figura 13.6:** Representação de sistema, vizinhança e fronteira.

## Exemplos

Quando aquecemos uma panela com leite, este é aquecido através do calor que está sendo cedido pelo fogo à panela. O leite é o sistema, as paredes da panela e a tampa são as fronteiras. O fogo, o fogão e todo o restante são as vizinhanças.

Na **Figura 13.7** podemos considerar o “universo” como sendo o local de armazenagem de botijões de gás, a casa e todo o seu entorno. Podemos estar interessados em estudar o gás dentro do botijão e esse ser o sistema. As fronteiras são as paredes dos botijões, e as vizinhanças, todo o resto que não faz parte do conjunto “sistema + fronteiras”.



Fonte: [http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/4/4a/LPG\\_cylinders.JPG/450px-LPG\\_cylinders.JPG](http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/4/4a/LPG_cylinders.JPG/450px-LPG_cylinders.JPG)

**Figura 13.7:** Exemplo de sistema (gás dentro dos botijões), fronteira (paredes dos botijões) e vizinhança (todo o restante que não inclua o sistema e as fronteiras).

### 2.1. Tipos de sistemas

Um sistema é classificado em:

- **aberto** – quando permite transferência (troca) de massa e energia das vizinhanças ou para as vizinhanças. Veja **Figura 13.8.a**.

- **fechado** – quando não permite troca de massa, mas há troca de energia das vizinhanças ou para as vizinhanças. Veja **Figura 13.8.b**;
- **isolado** – quando não permite troca de massa nem de energia => Uma frascueira revestida internamente de isopor pode ser considerada um sistema isolado porque a troca de calor é lenta e isso garante uma temperatura interna constante durante certo tempo. Além disso, não há troca de massa. Veja **Figura 13.8. c**. Podemos representar os sistemas isolados como sendo: sistema + vizinhança.



Fontes: [http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/1/18/Kochendes\\_wasser02.jpg](http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/1/18/Kochendes_wasser02.jpg)  
[http://www.sxc.hu/pic/m/d/da/darkside/808964\\_thermos.jpg](http://www.sxc.hu/pic/m/d/da/darkside/808964_thermos.jpg)  
<http://ts4.mm.bing.net/th?id=H.5048022255273783&w=196&h=147&c=7&rs=1&pid=1.7>

**Figura 13.8:** Exemplos de sistemas aberto, fechado e isolado. (a) Em uma chaleira sem tampa, a água está sendo fervida (troca de energia) e está evaporando (perda de massa). (b) Em uma bolsa de água quente, usada para aquecer locais doloridos, como ouvidos, só há troca de calor. (c) Já na garrafa térmica, podemos, a grosso modo, considerar como um sistema isolado, pois durante um certo tempo, o café permanece aquecido como se não houvesse troca de calor com o exterior.

Um **sistema isolado** é também um **sistema adiabático** porque não permite troca de calor. Observe que em um sistema adiabático não há troca de calor com o exterior, mas a temperatura pode não permanecer constante. Por exemplo, você pode fazer uma reação química dentro de um sistema adiabático com produção de calor o qual não será transferido para o exterior. Esse calor servirá para aquecer os produtos da reação.

## 2.2. Tipos de fronteiras

- **Fronteiras adiabáticas:** não deixam passar calor entre o sistema e as vizinhanças. As paredes de uma garrafa térmica podem ser consideradas fronteiras adiabáticas.
- **Fronteiras diatérmicas:** permitem a transferência de calor entre sistema e vizinhanças. O vidro de um erlenmeyer, por exemplo, é uma fronteira diatérmica.
- **Fronteiras permeáveis:** permitem que matéria e calor passem entre o sistema e as vizinhanças. A pele humana é um bom exemplo.

## 2.3. Estados de um sistema

Para definir o estado de um sistema, vamos imaginar que o nosso sistema seja um balão contendo um gás. O gás tem propriedades que podem ser medidas, tais como: massa, volume, temperatura e pressão. Você já estudou isso na Aula 4. Essas propriedades são denominadas **variáveis de estado** e, como o nome já diz, elas podem variar.

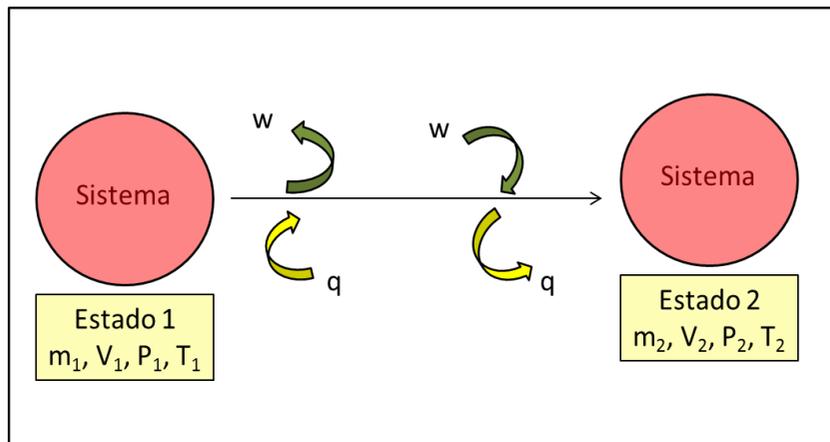
Então, se esse balão contém um mol de gás (que pode ser convertido em massa) ocupando um volume de 5L a uma temperatura de 25°C e pressão de um 1bar, ele está em um estado conhecido. Se aquecermos esse gás, mantendo o volume constante, a temperatura e a pressão irão aumentar. Você também já estudou as propriedades dos gases na Aula 4.

Após cessado o aquecimento, esse gás estará em outro estado.

O estado de um sistema só pode ser alterado por dois processos:

- trocas de calor e/ou
- trabalho.

Veja **Figura 13.9**.



Fonte: Mendes & Campos

**Figura 13.9:** A alteração do estado de um sistema é provocada por cessão ou retirada de calor, ou realização de trabalho no sistema, ou o sistema realizando trabalho.

Você aprendeu que através da Lei dos Gases Ideais você pode calcular qualquer uma das seguintes variáveis:  $n$ ,  $P$ ,  $V$  e/ou  $T$ , se você conhecer três dessas variáveis, usando a relação  $PV = nRT$ . Relações matemáticas, como essa, que envolvem variáveis de estado, são chamadas de **funções de estado**.

Como você verá adiante, elas são importantes porque sua variação pode ser calculada apenas pelo conhecimento dos estados inicial e final de um sistema depois de ele ter sofrido alguma alteração física ou química.

### 3. Primeira Lei da Termodinâmica - (Lei da Conservação de Energia)

#### 3.1. Energia Interna

Todo sistema possui uma energia, denominada **energia interna**, que existe independentemente do que possamos fazer com ele. Essa energia, simbolizada pela letra **U**, é igual à soma de todas as energias das partículas que compõem o sistema: cinética e potencial.

É impossível calcular a energia interna de um sistema através do somatório das energias de todas as moléculas que o compõem. Entretanto, foi observado que você pode calcular a variação da energia interna de um sistema conhecendo os valores de calor e trabalho envolvidos numa transformação.

E aqui reside a grande importância prática e teórica da primeira lei da termodinâmica: ela relaciona grandezas facilmente mensuráveis, tais como calor e trabalho, à variação da energia interna entre os estados inicial e final do sistema.

Exemplos:

a) quando você cede calor para aquecer água, a energia cinética das moléculas de água aumenta, logo, a energia interna da água aumenta.

b) quando você permitiu que o gás do exemplo dado acima se expandisse e elevasse a caixa de massa  $m$ , o volume desse gás aumentou, logo houve variação da energia potencial e houve um trabalho realizado. A energia interna do gás variou.

Esse princípio ou lei (**Primeira Lei da Termodinâmica**) que associa energia interna a calor ( $q$ ) e ao trabalho ( $w$ ) é escrito em termos matemáticos como:

$$\Delta U = q + w$$

onde:  $\Delta U = U_f - U_i$

onde  $U_f$  e  $U_i$  são os valores das energias internas final (depois de o sistema sofrer alteração) e inicial.

**Observe que  $U_f$  e  $U_i$  não podem ser medidas ou calculadas!!**

O que se pode calcular é apenas a variação da energia interna ( $\Delta U$ ), usando a equação da primeira lei, quando o sistema sofre alguma transformação.

O que essa lei nos diz é que se houver absorção (ou liberação) de calor e/ou realização (ou retirada) de trabalho, haverá necessariamente variação na energia interna do sistema (desde que  $q \neq w$ ). Isso porque a ação do calor altera a energia cinética das moléculas e o trabalho altera a energia potencial.

**Energia cinética + energia potencial = Energia interna.**

**Calor e trabalho são formas equivalentes de se alterar a energia interna de um sistema.**

Agora vamos aplicar essa lei a um sistema isolado. Que valor você acha que será obtido?

Vimos que num sistema isolado não há troca de energia. Logo,  $q = 0$ .

Além disso, como o sistema é isolado, não temos como alterá-lo mecanicamente. Logo, não há produção de trabalho. Então  $\Rightarrow w = 0 \Rightarrow \Delta U = 0$ .

Num sistema isolado:

$$\Delta U_{\text{isolado}} = 0 \Rightarrow U \text{ é constante}$$

Como  $\Delta U = U_f - U_i$ , se após algumas modificações do sistema  $U_f$  for igual a  $U_i$ , o sistema volta ao seu estado inicial. Dizemos, assim, que ele realizou um ciclo.

$$\text{Então: } \Delta U = U_f - U_i = 0$$

$$\Delta U_{\text{ciclo}} = 0 \Rightarrow U \text{ é constante}$$

Essa discussão sobre energia interna mostra que: a energia num ciclo é sempre conservada.

**Não se cria e nem se destrói energia, apenas a transformamos.**

### Convenção de sinais.

Os sinais de  $w$  e  $q$  podem ser obtidos através da observação do que acontece com a energia interna dos sistemas:

- **Se a energia é transferida para o sistema ( $\Delta U$  aumenta)**

$\Rightarrow w > 0$  (trabalho sendo realizado sobre o sistema  $\Rightarrow$  o trabalho é armazenado como energia interna) e

$q > 0$  (sistema recebendo calor  $\Rightarrow$  o calor é armazenado como energia interna).

- **Se o sistema perde energia ( $\Delta U$  diminui)**

$\Rightarrow w < 0$  (o sistema realiza trabalho às custas de sua energia interna) e

$q < 0$  (sistema cede calor às custas de sua energia interna).

### Observação

Os livros mais antigos utilizam a expressão:  $\Delta U = q - w$  para a variação da energia interna em um sistema que sofreu uma transformação.

Isso não significa que uma das duas expressões esteja errada.

Não! Ambas estão corretas.

A diferença é que em nossas aulas trabalhamos com a definição de trabalho como:  $w = -P_{\text{ext}} \Delta V$  e nos livros antigos a definição é sem o sinal negativo

$\Rightarrow w = P_{\text{ext}} \Delta V$ . Isso implica em que o trabalho realizado pelo sistema é negativo e o sofrido pelo sistema é positivo. O inverso do que você tem aprendido em nossas aulas.

Portanto, **fique alerta com as convenções de sinais!**

Já que estamos falando em modos diferentes de alterarmos um sistema, vamos definir alguns conceitos básicos:

- **transformação** é um modo de alteração definitiva de um sistema;

- **processo** é o caminho percorrido para se concluir a transformação. (é um conjunto de transformações).

Os processos podem ser de diversos tipos, dependendo da propriedade do sistema que está sendo ou não alterada:

- **Processo isotérmico** – neste processo a temperatura do sistema permanece constante.  $\Rightarrow \Delta T = T_f - T_i = 0 \Rightarrow T_f = T_i = T$
- **Processo isocórico** – neste processo não há variação de volume.  $\Rightarrow \Delta V = V_f - V_i = 0 \Rightarrow V_f = V_i = V$
- **Processo isobárico** – neste processo a pressão do sistema permanece constante.  $\Rightarrow \Delta P = P_f - P_i = 0 \Rightarrow P_f = P_i = P$
- **Processo adiabático** – neste processo não há troca de calor.  $\Rightarrow q = 0$

### 3.2. Energia Interna Molar

Você aprendeu o que é volume molar, volume/número de mols. Agora, aqui, você irá aprender que quando se divide uma grandeza termodinâmica pelo número de mols, você obtém essa grandeza em termos de quantidade “molar”.

A energia interna molar é

$$U_m = U/n$$

### 3.3. Unidades de energia, calor e trabalho

No SI (Sistema Internacional de medidas) as unidades de energia interna e de calor e trabalho (que são formas de energia) são Joule (J) ou seu múltiplo, o quilojoule (kJ). Entretanto, é comum o uso da unidade caloria (cal) ou de seu múltiplo, a quilocaloria (kcal).

A unidade da energia interna molar ( $U_m$ ) será então, no SI, igual a J/mol (ou kJ/mol). Ao usar a energia em calorias, a energia molar será em cal/mol (ou kcal/mol).

### 3.4. Calor específico e capacidade calorífica

- **Calor específico (C):** É a quantidade de calor necessária para elevar a temperatura de um grama do sistema em 1°C.

$$C = q/\Delta T$$

Sua unidade é joule/g. °C ou cal/g. °C. A unidade da temperatura pode ser grau Celsius ou grau Kelvin.

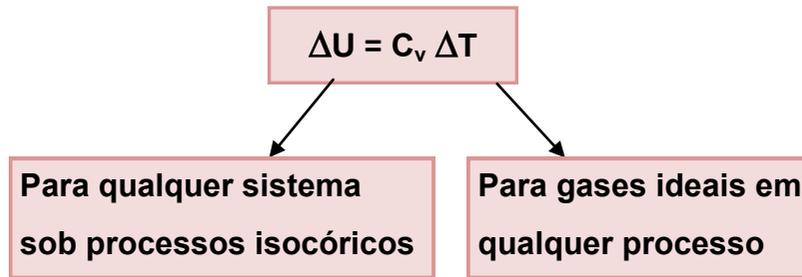
- **Capacidade calorífica a volume constante ( $C_v$ ):** É a quantidade de calor necessária para elevar a temperatura de um sistema de 1°C quando o processo é realizado a volume constante.

$$C_v = q_v/\Delta T$$

Sua unidade é joule/mol. K ou cal/mol. K. A unidade da temperatura pode ser grau Celsius ou grau Kelvin.

Neste último caso, como  $V$  é constante, não há realização de trabalho, e  $\Delta U = q_v$ . Desse modo, podemos escrever que **em um processo isocórico, para qualquer sistema (sólido, líquido ou gasoso), a variação da energia interna só depende da temperatura.**

Por outro lado, foi observado que **para gases ideais submetidos a qualquer processo, isocórico ou não, a variação da energia interna é dada também por essa relação.** Isso porque se não há variação de volume, não há variação de energia potencial, só de energia cinética, devido à variação de temperatura. Então, podemos escrever:



Vamos agora aplicar a primeira lei aos diferentes tipos de processos.

### Atividade 1

Atende aos objetivos 1 e 2

Considere as seguintes transformações e responda:

- isocórica, o trabalho efetuado é igual a \_\_\_\_\_ .
- isotérmica de um gás ideal, a variação da energia interna é igual a \_\_\_\_\_ .
- adiabática, a variação da energia interna será igual a \_\_\_\_\_ .
- em que  $\Delta U = 0$ , o calor é igual a \_\_\_\_\_ .
- adiabática, o sistema realiza trabalho às custas de \_\_\_\_\_ .

### Resposta Comentada

a) O trabalho é igual a zero.

Porque  $w = -P_{\text{ext}} \Delta V$ . Como o volume é constante  $V_f = V_i \Rightarrow \Delta V = 0 \Rightarrow w = 0$

b) Para um gás ideal  $\Delta U = C_v \Delta T$ , se  $T_f = T_i \Rightarrow \Delta T = 0 \Rightarrow \Delta U = 0$

c) Adiabática significa que  $q = 0$  e, como  $\Delta U = q + w$ ,  $\Rightarrow \Delta U = w$

d)  $\Delta U = 0 \Rightarrow q = -w$

e) Como vimos na resposta c ( $\Delta U = w$ ), o sistema realiza trabalho às custas da variação da energia interna.

Observe que  $w = -P_{\text{ext}} \Delta V$  e, na realização de trabalho  $V_f > V_i$  (expansão)  $\Rightarrow w$  é menor que zero e, como  $\Delta U = w \Rightarrow \Delta U < 0 \Rightarrow$  a energia interna diminui porque uma parte da energia está sendo cedida para a realização do trabalho.

### Atividade 2

Atende aos objetivos 1 e 2

Quando um gás sofre uma compressão sem que haja transferência de calor do exterior, sua energia interna aumenta ou diminui? Justifique.

#### Resposta Comentada

Em um processo de compressão, o volume final é menor do que o inicial. Então, o trabalho ( $w = -P_{\text{ext}} \Delta V$ ) é positivo. Como  $q = 0$  porque o gás não recebe calor  $\Rightarrow \Delta U = w > 0 \Rightarrow U_f > U_i$  o que significa que o trabalho foi armazenado como energia interna.

### Atividade 3

Atende aos objetivos 1 e 2

Qual será a variação da energia interna de um gás contido em um recipiente quando recebe 200 J de energia na forma de calor e 50 J na forma de trabalho?

#### Resposta Comentada

Como calor e trabalho recebidos pelo sistema são positivos  $\Rightarrow q = 200 \text{ J}$  e  $w = 50 \text{ J} \Rightarrow \Delta U = q + w \Rightarrow \Delta U = 200 + 50 = 250 \text{ joules}$

### Atividade 4

Atende aos objetivos 1 e 2

Três mols de gás ideal, de capacidade calorífica igual a  $1,2 \text{ J/mol.K}$ , inicialmente à temperatura de  $30^\circ\text{C}$ , é mantido a volume constante e recebe 240 J de calor do ambiente. Calcule o trabalho realizado pelo gás, a variação da sua energia interna e sua temperatura final.

#### Resposta Comentada

O volume do gás é constante, logo  $\Delta V = 0 \Rightarrow w = -P_{\text{ext}} \Delta V = 0$ .

Como  $\Delta U = q + w \Rightarrow \Delta U = q = 240 \text{ J}$  (calor recebido pelo sistema é positivo).

Num processo a volume constante ou num processo envolvendo gás ideal temos:

$$\Delta U = C_v \Delta T$$

Observe que a capacidade calorífica a volume constante dada no problema é molar ( $C_v$  molar,  $C_{v,m}$ ), pois a unidade dada no problema é  $\text{J/mol.K}$ . Logo, é necessário que você multiplique  $C_v$  molar pelo número de mols, para que  $\Delta U$  tenha unidade de energia  $\Rightarrow \Delta U = n C_v \Delta T$ .

$$\Rightarrow \Delta U = 3 \text{ (mols)} \times 1,2 \text{ (J/mol.K)} \cdot \Delta T(\text{K}) \Rightarrow 240 \text{ J} = 3,6 \text{ J/K} \cdot \Delta T(\text{K})$$

$$\Rightarrow \Delta T(\text{K}) = 240/3,6 \Rightarrow \Delta T(\text{K}) = 66,7 \Rightarrow T_2 - (273 + 30) = 66,7$$

$$\Rightarrow T_f = 66,7 + 303 \Rightarrow T_f = 369,7 \text{ K} = 96,7^\circ\text{C}$$

### Conclusão

A primeira Lei da Termodinâmica é resultado de observações fenomenológicas. Ela relaciona a variação da energia interna de um sistema, que é uma propriedade de estado, com duas variáveis ( $q$  e  $w$ ) que não são de estado.

Como você viu, calor e trabalho não pertencem a um sistema. Eles só surgem durante uma transformação do estado do sistema. Tão logo cesse essa transformação, eles deixam de existir. Um exemplo disso é a transferência de calor de um corpo quente para um corpo frio ao serem colocados juntos. Ao separar os corpos, cessa essa transferência.

### Atividade final 1

Atende ao objetivo 1

Ao ser aquecido, um gás se expande, realizando um trabalho de  $56 \text{ J}$ , enquanto sua energia interna aumenta de  $15 \text{ J}$ . Determine a quantidade de calor fornecida ao gás.

### Resposta Comentada

Dados:  $w = 56 \text{ J}$  e  $\Delta U = 15 \text{ J}$

$\Delta U = q + w \Rightarrow 15 = q + 56 \Rightarrow q = -41 \text{ J}$  ( $q < 0$  significa que o sistema cedeu calor para as vizinhanças)

### Atividade final 2

Atende ao objetivo 2

Suponha que um sistema passe de um estado a outro trocando energia com a sua vizinhança. Calcule a variação de energia interna do sistema nos seguintes casos:

- a) o sistema absorve 250 cal de calor e realiza um trabalho de 800 J;
- b) o sistema absorve 250 cal de calor e um trabalho de 800 J é realizado sobre ele;
- c) o sistema libera 250 cal para a vizinhança e um trabalho de 800 J é realizado sobre ele.

Considere a relação:  $1 \text{ cal} = 4,18 \text{ J}$

### Resposta Comentada

a) Dados:  $q$  absorvido = 250 cal  $\Rightarrow q = 250 \times 4,18 = 1045 \text{ J}$  ,  
 $w$  realizado = 800 J

Observe que calor absorvido é positivo e trabalho realizado (expansão) é negativo  $\Rightarrow \Delta U = q + w \Rightarrow \Delta U = 1045 - 800 = 245 \text{ J}$

b) Dados:  $q$  absorvido = 250 cal  $\Rightarrow q = 250 \times 4,18 = 1045 \text{ J}$  ,  
 $w$  sofrido = 800 J

Observe que calor absorvido é positivo e trabalho sofrido (compressão) é positivo  $\Rightarrow \Delta U = q + w \Rightarrow \Delta U = 1045 + 800 = 1845 \text{ J}$

c) Dados:  $q$  liberado = - 250 cal  $\Rightarrow q = -250 \times 4,18 = -1045 \text{ J}$  ,  
 $w$  sofrido = 800 J

Observe que calor liberado é negativo e trabalho sofrido (compressão) é positivo  $\Rightarrow \Delta U = q + w \Rightarrow \Delta U = -1045 + 800 = -245 \text{ J}$

### Atividade final 3

Atende ao objetivo 2

Suponha que um sistema passe de um estado a outro trocando energia com a sua vizinhança. Calcule a variação de energia interna do sistema nos seguintes casos:

- a) transformação isocórica, onde houve absorção de 400 cal de calor;
- b) por uma compressão adiabática onde houve realização de trabalho sobre o sistema e igual a 120 J. Dado: 1 cal = 4,18 J

### Resposta Comentada

a) Transformação isocórica  $\Rightarrow V = \text{constante} \Rightarrow w = -P_{\text{ext}} \Delta V \Rightarrow w = 0$   
q absorvido = + 400 cal (é positivo porque foi absorvido pelo sistema)  
 $\Rightarrow \Delta U = q + w \Rightarrow \Delta U = +400 \text{ cal}$  ou  $\Delta U = 400 \times 4,18 = 1672 \text{ J}$

b) Compressão adiabática  $\Rightarrow$  não há troca de calor  $\Rightarrow q = 0$   
w sofrido = 120 J (é positivo porque foi realizado trabalho sobre o sistema)  
 $\Rightarrow \Delta U = q + w \Rightarrow \Delta U = 120 \text{ J}$

### Atividade final 4

Atende aos objetivos 1 e 2

Diga se é falso ou verdadeiro e justifique.

- l) Na compressão adiabática de um gás:
- a) a energia interna é constante e a pressão aumenta.
  - b) o calor é igual ao trabalho.
  - c) a energia interna diminui.
  - d) a energia interna aumenta e a pressão diminui.
  - e) o trabalho é zero.

II) Em uma transformação isotérmica, o trabalho realizado por um sistema gasoso é:

- a) proporcional ao calor absorvido pelo sistema.
- b) proporcional ao calor cedido pelo sistema.
- c) sempre igual à energia interna final do sistema.
- d) sempre nulo, porque a energia interna é constante.
- e) igual, em valor absoluto, à variação da energia interna.

### Resposta Comentada

I) Numa compressão a pressão aumenta e, por ser adiabática, não há troca de calor  $\Rightarrow q = 0$  e  $\Delta U = w$

Como  $w = -P_{\text{ext}} \Delta V$  e  $\Delta V$  é negativo (porque  $V_2 < V_1$ )  $\Rightarrow w > 0$   
 $\Rightarrow \Delta U > 0$

I.a) F      I.b) F      I.c) F      I.d) V      I.e) F

II) Numa transformação isotérmica  $T$  é constante e como para um gás ideal  $\Delta U = C_v \Delta T \Rightarrow \Delta U = 0 \Rightarrow w = -q$ ,  $w$  é proporcional ao calor cedido pelo sistema

II.a) V      II.b) V      II.c) F      II.d) F      II.e) F

### Resumo

De todos os conceitos e definições abordados nesta aula, o que se apreende é que:

- calor e trabalho são os únicos modos de alteração do estado de um sistema;
- a energia é sempre conservada: não se cria nem se destrói energia; a variação da energia interna só depende da temperatura em sistemas gasosos ideais (em qualquer processo) ou em qualquer sistema em processos isocóricos.

### Informações sobre a próxima aula

Na próxima aula, você aprenderá sobre outra função de estado, denominada *entalpia*, e suas aplicações a diferentes processos sofridos por um sistema. Verá também uma parte da Termodinâmica, denominada Termoquímica, que trata dos calores produzidos pelas reações químicas.

### Referências bibliográficas

ATKINS, P.; JONES, L., **Princípios de Química**. Questionando a vida moderna e o meio ambiente. Bookman, 1999.

BRADY, James, E.; HUMISTON, Gerard, E. **Química Geral**. Vol 1. 1996.

RUSSEL, J.B. **Química Geral**. 2ª edição. McGraw-Hill do Brasil.

## Um pouco de poesia...

### Alquimia

De tempos  
antigos  
à noite  
ou de dia  
caverna escondida  
segredo,  
alquimia.  
Entre ferro  
e engenho  
um qualquer  
vil metal,  
sai o sonho  
tamanho,  
pedra  
filosofal.  
Sai ouro  
e mistério,  
receitas  
à sorte  
elixir  
milagroso,  
corte eterno  
da morte...



Fonte: Livro “ *Quase Poesia Quase Química*” João Paiva, Centenário da Sociedade Portuguesa de Química, SPQ, 2012

<http://www.poesia.jcpaiva.net/quasepoesia/index.htm>



## AULA 14

### Função Entalpia e Termoquímica

#### META

Definir Entalpia, Entalpia molar e Entalpia molar Padrão, Calor de reação e apresentar a Lei de Hess.

#### OBJETIVO

Esperamos que, após o estudo do conteúdo desta aula, você seja capaz de:

1. calcular a variação de entalpia numa dada transformação;
2. calcular as quantidades de calor liberadas ou cedidas em diferentes processos e relacioná-las com os conceitos de entalpia e energia interna;
3. calcular a quantidade de calor e a temperatura final em processos de equilíbrio térmico;
4. calcular as quantidades de calor liberadas ou cedidas nas reações químicas.



No estudo da primeira lei da termodinâmica, você aprendeu que podemos calcular a variação de energia interna em processos isocóricos ( $V = \text{constante}$ ). Nestes casos, o calor trocado é igual a  $\Delta U$ , pois nesses processos não há trabalho nem de expansão e nem de contração.

Entretanto, na natureza, a maioria dos processos ocorre à pressão constante (processos isobáricos) e não a volume constante. Então, seria muito mais fácil se pudéssemos relacionar o calor trocado nos processos isobáricos a uma função termodinâmica que nos auxiliasse a calculá-lo através das propriedades dos sistemas.

E é sobre isso que iremos conversar nesta aula. Vamos lá?

## 1. Função Entalpia (H)

A função entalpia, representada pela letra H é definida como:

$$H = U + PV$$

onde: U é energia interna, P é pressão e V é volume.

Ela foi criada para resolver o problema dos processos a pressão constante que ocorrem na natureza.

Se um sistema estiver inicialmente em um estado:  $U_1$ ,  $P_1$  e  $V_1$ , sofrer uma transformação e passar para um estado  $U_2$ ,  $P_2$  e  $V_2$ , a variação de entalpia do sistema será:

$$\Delta H = H_2 - H_1$$

$$\Rightarrow \Delta H = (U_2 + P_2V_2) - (U_1 + P_1V_1)$$

$$\Rightarrow \Delta H = (U_2 - U_1) + (P_2V_2 - P_1V_1)$$

se,  $P_1 = P_2 = P$

$$\Rightarrow \Delta H = (U_2 - U_1) + P (V_2 - V_1)$$

Então:

$$\Delta H = \Delta U + P \Delta V$$

quando  $P = \text{constante}$  ou quando a pressão final for igual a inicial (mesmo que ocorram variações de pressão durante a transformação).

Além disso, podemos obter que em **processos isobáricos**

$$\Delta H = q_p$$

onde:  $q$  é o calor trocado no processo.

Veja como:

$$\Delta H = \Delta U + P \Delta V$$

Como, na Aula 13, você aprendeu que,  $\Delta U = q + w$  e  $w = -P \Delta V$

$$\Rightarrow \Delta H = (q + w) + P \Delta V$$

$$\Rightarrow \Delta H = (q - P \Delta V) + P \Delta V \Rightarrow \Delta H = q_p$$

onde, o índice  $p$  indica que o processo ocorre à pressão constante.

**Num processo a pressão constante, o calor trocado (absorvido ou cedido) é igual à variação de entalpia.**

### 1.1. Entalpia molar e Entalpia molar padrão

Você aprendeu na Aula 13 que uma grandeza molar é calculada pelo

seu valor dividido pelo número de mols; logo, a **entalpia molar** é:

$$H_m = H/n$$

Além disso, a entalpia,  $H = U + PV$ , depende da temperatura e da pressão

=>  $H = H(T, P)$  (lê-se: H é função de T e P).

Esse modo de escrever significa que H depende da temperatura e da pressão, pois U depende da temperatura e V depende da pressão.

Sendo assim, a entalpia molar também é função de temperatura e pressão. Se especificarmos que a pressão é 1 bar (unidade padrão de pressão), teremos o que se denomina **entalpia molar padrão**

$$H_m^0 = H_m(T, 1 \text{ bar}) = \text{entalpia molar padrão}$$

Nota: o índice zero indica que P é 1 bar.

**O estado padrão de uma substância, numa certa temperatura, é o da substância pura sob pressão de 1 bar.**

Você deve estar se perguntando: para quê introduzir mais uma grandeza, a entalpia molar padrão?

Isso é feito para facilitar os cálculos que você irá fazer, além de normatizar os modos de apresentação de resultados. Quando se fala em entalpia molar padrão você já saberá que estamos falando de entalpia molar, em uma dada referência – que é a pressão de 1 bar e não em qualquer pressão. A temperatura será especificada à medida da necessidade.

## 1.2. Unidades de Entalpia

No SI, a unidade de entalpia é Joule (J) ou seu múltiplo, o quilojoule (kJ).

Além disso, é muito comum o uso da unidade caloria (cal) ou de seu múltiplo a quilocaloria (kcal).

Com isso, a unidade da entalpia molar será no SI igual a J/mol (ou kJ/mol). Temos também a unidade cal/mol (ou kcal/mol)

Lembre-se:  $1 \text{ J} = 1 \text{ kg} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-2} = 1 \text{ N} \cdot \text{m}$

$1 \text{ cal} = 4,18 \text{ J}$

### 1.3. Capacidade calorífica

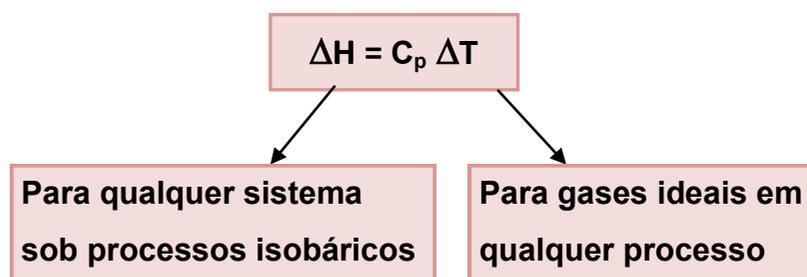
Capacidade calorífica a pressão constante ( $C_p$ ) é a quantidade de calor necessária para elevar a temperatura da substância em 1 grau (Celsius ou Kelvin), quando o processo é realizado a pressão constante.

$$C_p = q_p / \Delta T$$

Sua unidade é joule/mol.grau ou cal/mol.grau.

Neste caso, como  $P$  é constante,  $\Delta H = q_p$ . Deste modo, podemos escrever que: em processos isobáricos, para qualquer sistema (sólido, líquido ou gasoso), a variação da entalpia só depende da temperatura.

Por outro lado, foi verificado que para gases ideais, submetidos a qualquer processo, isobárico ou não, a variação da entalpia também só depende da temperatura. Então, podemos resumir assim:



## Exemplos

Qual a quantidade de calor necessária para aquecer 180g de água:

a) da temperatura de  $15^{\circ}$  até a temperatura de  $80^{\circ}\text{C}$ , à pressão constante e igual a 1 bar?

b) da temperatura de  $-5^{\circ}$  até a temperatura de  $0^{\circ}\text{C}$ , em fase líquida, à pressão constante e igual a 1 bar?

Capacidades caloríficas da água a  $P = \text{cte}$ :

$$C_{p,m} \text{ água (s)} = 37 \text{ J/mol.K}$$

$$C_{p,m} \text{ água (l)} = 4,184 \text{ J/mol.K}$$

$$\text{Calor latente de fusão: } L_f = 80 \text{ cal/g}$$

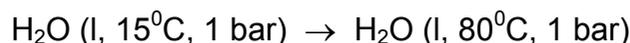
Solução:

Dados do problema: Processo isobárico

Informações necessárias:  $\Delta H = q_p = C_p \Delta T$  num processo à pressão constante

$$\Delta H = \text{calor latente de fusão. } C_{p,m} \text{ da água} = 4,184 \text{ J/mol.K}$$

**a) Cálculo da quantidade de calor necessária para elevação de temperatura**



Esse é um processo de aquecimento isobárico; logo,

$q_p = \Delta H = C_p \Delta T$ . Como o  $C_{p,m}$  dado no problema é em J/mol.K, devemos multiplicá-lo pelo número de mols para que a unidade de  $\Delta H$  seja em joule.

$$\Rightarrow q_p = \Delta H = n C_{p,m} \Delta T$$

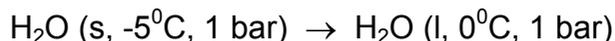
$$n = 180 \text{ g}/18 = 10 \text{ mols}$$

$$T_2 = 273 + 80 = 353 \text{ K} \text{ e } T_1 = 15 + 273 = 288 \text{ K}$$

$$\Rightarrow q_p = 10 \times 4,184 \text{ J. mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} (353 - 288) \text{ K}$$

$$\Rightarrow q_p = 2719,6 \text{ J} \quad q_p = 2,72 \text{ kJ}$$

**b) Cálculo da quantidade de calor necessária para elevação de temperatura em processos em que há, também, uma mudança de fases.**

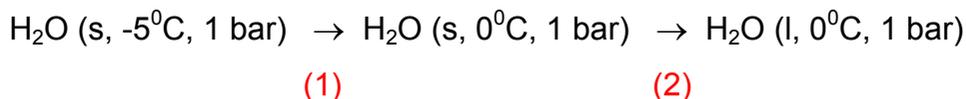


Como esse processo envolve um aquecimento da água sólida até  $0^\circ\text{C}$  e depois uma mudança de fases ( $\text{s} \rightarrow \text{l}$ ) para obtenção de água líquida a  $0^\circ\text{C}$ , temos de fazer dois processos consecutivos:

um de aquecimento do gelo até  $0^\circ\text{C}$  e

outro de transição sólido-líquido, mantendo  $T$  igual a  $0^\circ\text{C}$  e  $P$  igual a 1 bar.

Vejam os:



**Processo (1):** Aquecimento do gelo de  $-5^\circ\text{C}$  até  $0^\circ\text{C}$ .

$$q_p = \Delta H_{(1)} = C_p \Delta T = n C_{p,m} \Delta T$$

$$n = 180 \text{ g} / 18 = 10 \text{ mols}$$

$$T_2 = 273 + 0 = 273 \text{ K} \text{ e } T_1 = -5 + 273 = 268 \text{ K}$$

$$\Rightarrow q_p = 10 \text{ mols} \times 37 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} (273 - 268) \text{ K}$$

$$\Rightarrow q_p = 1850 \text{ J} \Rightarrow q_p = 1,85 \text{ kJ}$$

Observe que aqui usamos o valor de  $C_{p,m}$  do gelo e não da água no estado líquido.

**Processo (2):**

Mudança de fase (gelo transforma-se em água líquida = fusão) – onde a temperatura e a pressão são constantes:  $T = 273$  e  $P = 1$  bar.

$$q_p = \Delta H_{(2)} = m L$$

$$m = 180 \text{ g}$$

$$L_f = 80 \text{ cal/g} = 80 \text{ cal/g} \times 4,184 \text{ J/cal} = 334,72 \text{ J/g (transformação da unidade de cal para joule)}$$

$$q_p = \Delta H_{(2)} = 180 \times 334,72 = 60249,6 \text{ J} = 60,25 \text{ kJ}$$

$$\Delta H_{\text{Total}} = \Delta H_{(1)} + \Delta H_{(2)} \Rightarrow 1,85 + 60,25 = 62,1 \text{ kJ}$$

Observe que, nos processos de mudança de fases, não podemos usar  $\Delta H = C_p \Delta T$ , pois nesses processos T e P são constantes o que leva a:  $\Delta T = 0 \Rightarrow \Delta H = 0$ .

Um valor de  $\Delta H$  igual a zero significa que não houve liberação nem absorção de calor. Isso não é possível, já que para haver mudança de fase é necessário o fornecimento ou liberação de calor (calor latente).

**Numa mudança (ou transição) de fase,**

$\Delta H = q = \text{calor latente (L)}$

$\Rightarrow$

$$\Delta H_{\text{trans}} = m L_{\text{trans}}$$

onde m é massa em gramas, pois a unidade de calor latente é kJ/g ou kcal/g

Em Termoquímica, usa-se colocar entre parêntese, logo após o símbolo dos reagentes e produtos, uma letra: s, l ou g. Essas letras correspondem aos estados físicos dos reagentes e produtos. A indicação do estado físico é necessária, pois o valor da entalpia varia com o estado físico em que a substância está.

O símbolo (aq) é usado para espécies em soluções aquosas.

#### 1.4. Relação entre $C_p$ e $C_v$ para um gás ideal

Você aprendeu que para um gás ideal:

- $PV = nRT$ ;
- $\Delta U = C_v \Delta T$ ;
- $\Delta H = C_p \Delta T$ .

E, como  $\Delta H = \Delta U + \Delta (PV)$ , fazendo-se as substituições temos:

$$C_p \Delta T = C_v \Delta T + \Delta (nRT)$$

Como n e R são constantes (não variam) e  $\Delta T$  está multiplicando todos os termos da expressão, podemos escrever:

$$C_p \Delta T = C_v \Delta T + nR (\Delta T)$$

=>

$$C_p = C_v + nR$$

Como, em geral  $C_p$  e  $C_v$  apresentados na literatura são  $C_p$  e  $C_v$  molares ( $C_{p,m}$  e  $C_{v,m}$ ), podemos transformar essa última expressão em termos das quantidades molares. Dividindo essa última expressão por n, teremos:

$$C_p/n = C_v/n + nR/n$$

=>

$$C_{p,m} = C_{v,m} + R$$

### Atividade 1

Atende ao Objetivo 1.

Três mols de  $\text{CH}_4$  cuja capacidade calorífica, a pressão constante, é igual a 34,92 J/mol.K, inicialmente à temperatura de 30°C, recebem 3500 joules de energia num processo a pressão constante. Qual a temperatura final do gás?

### Resposta Comentada

Dados: n = 3 mols

$$T_1 = 30^\circ\text{C} = 303 \text{ K}$$

$$\text{Calor recebido à pressão constante} = q_p = 3500 \text{ J}$$

$$\text{Capacidade calorífica} = 34,92 \text{ J/mol.K}$$

Informação necessária:  $\Delta H = q_p = C_p \Delta T = n C_{p,m} \Delta T$

$$3500 \text{ J} = 3 \text{ mols} \times 34,92 \text{ J/mol.K} (T_2 - 303) \text{ K}$$

$$T_2 = 303 + (3500 / (3 \times 34,92))$$

$$T_2 = 303 + 33,4 = 336,4 \text{ K}$$

## Atividade 2

Atende ao Objetivo 2.

Cinco mols de um gás ideal, a 1 bar de pressão e 20°C são aquecidos à pressão constante até que a temperatura final seja 80°C.  $C_{v,m} = 20,8 \text{ J/mol.K}$ .

Calcule a quantidade de calor necessária para tal aumento de temperatura.

b) Se o processo fosse a volume constante, qual seria o valor do calor necessário para esse aumento de temperatura?

### Respostas Comentadas

Dados: Gás ideal,  $n = 5 \text{ mols}$ ,  $P = 1 \text{ bar}$ ,

$T_1 = 20^\circ\text{C} = 293 \text{ K}$ ,  $T_2 = 80^\circ\text{C} = 353 \text{ K}$  e  $C_{v,m} = 20,8 \text{ J/mol.K}$

Informações de que você necessita para resolver o problema:

Para Gás ideal, temos as seguintes relações:

$$PV = nRT$$

$$\Delta U = C_v \Delta T, \text{ em qualquer processo.}$$

$$\Delta H = C_p \Delta T, \text{ em qualquer processo.}$$

$$\Delta U = q + w \Rightarrow \Delta U = q_v, \text{ num processo a volume constante.}$$

$$\Delta H = q_p + P\Delta V \Rightarrow \Delta H = q_p, \text{ num processo a pressão constante.}$$

$$C_p = C_v + nR \quad \text{ou} \quad C_{p,m} = C_{v,m} + R$$

a) Processo isobárico ( $P = \text{cte}$ )

$$\Delta H = q_p \text{ e } \Delta H = C_p \Delta T \Rightarrow q_p = C_p \Delta T = n C_{p,m} \Delta T$$

Como é dado  $C_{v,m}$ , é necessário calcular  $C_{p,m}$ :

$$C_{p,m} = C_{v,m} + R \Rightarrow C_{p,m} = 20,8 + 8,314 = 29,114 \text{ J/mol.K}$$

Observe que a unidade de R (constante Universal dos gases é a mesma de  $C_p$ )

$$\Rightarrow q_p = n C_{p,m} \Delta T = 5 \times 29,114 \times (353 - 293)$$

$$\Rightarrow q_p = 8734,2 \text{ J} = 8,73 \text{ kJ}$$

b) Processo isocórico ( $V = \text{cte}$ )

$$\Delta U = q_v \quad \text{e} \quad \Delta U = C_v \Delta T \quad \Rightarrow \quad q_v = n C_{v,m} \Delta T$$

$$\Rightarrow q_v = 5 \times 20,8 \times (353 - 293)$$

$$\Rightarrow q_v = 6240 \text{ J} = 6,24 \text{ kJ}$$

Observe que o calor necessário para elevar a temperatura de 60 graus, num processo isobárico, é maior que o calor necessário no processo isocórico. Isso ocorre porque, neste primeiro, uma parte do calor é utilizada para aumentar o volume, o que não ocorre no processo isocórico.

### Atividade 3

Atende ao Objetivo 3.

Uma xícara contém  $50 \text{ cm}^3$  de café quente, à temperatura de  $90^\circ\text{C}$ . Nela, você põe 30 mL de água à temperatura de  $25^\circ\text{C}$ , para esfriar o café. Qual a temperatura final do café, após ter atingido o equilíbrio térmico? Considere que não há troca de calor entre o café e a xícara e nem com o exterior. Densidade do café = água =  $1 \text{ g/cm}^3$ .

a) Admita que o café e a água têm ambos o mesmo calor específico e iguais a  $4,18 \text{ J/g}\cdot^\circ\text{C}$ .

b) Admita que os calores específicos são diferentes e iguais a  $2,09 \text{ J/g}\cdot^\circ\text{C}$  e  $4,18 \text{ J/g}\cdot^\circ\text{C}$ , para o café e a água respectivamente.

Esse é um problema típico de *balanço de energia*: a quantidade de calor cedida pelo café (resfriamento) é igual à quantidade de calor retirada pela água (aquecimento). Já que não há troca de energia com o exterior (xícara e o ar) o calor total transferido é igual a zero. Em termos matemáticos, esse balanceamento pode ser escrito como:

$$\Delta H_{\text{resfriamento}} + \Delta H_{\text{aquecimento}} = 0$$

Tanto para aquecimento, como para resfriamento a pressão constante:

$$\Rightarrow \Delta H = C_p \Delta T \quad \text{ou} \quad \Delta H = C \Delta T \quad \text{onde } C \text{ é o calor específico.}$$

Dados: massa de café= volume x densidade =  $50 \text{ cm}^3 \times 1 \text{ g/cm}^3 = 50 \text{ g}$   
 temperatura do café=  $90^\circ\text{C}$   
 massa de água =  $30 \text{ mL} \times 1 \text{ g/cm}^3 = 30 \text{ cm}^3 \times 1 \text{ g/cm}^3 = 30 \text{ g}$   
 temperatura da água =  $25^\circ\text{C}$

Resolução:

a)  $C_{(\text{café})} = C_{(\text{água})} = 4,18 \text{ J/g.}^\circ\text{C}$

Como a unidade do calor específico é  $\text{J/g.}^\circ\text{C}$ , devemos multiplicá-lo pela massa para, além de acertar as unidades, considerar a massa de café e água utilizados.

$$m_{(\text{café})} C_{(\text{café})} \Delta T_{(\text{café})} + m_{\text{água}} C_{(\text{água})} \Delta T_{(\text{água})} = 0$$

$$\Rightarrow m_{(\text{café})} C_{(\text{café})} (T_2 - 90) + m_{\text{água}} C_{(\text{água})} (T_2 - 25) = 0$$

$$\Rightarrow 50 (T_2 - 90) + 30 (T_2 - 25) = 0$$

$$\Rightarrow 50 T_2 - 4500 + 30 T_2 - 750 = 0$$

$$\Rightarrow 80 T_2 - 5250 \Rightarrow T_2 = 5250/80 = 65,625^\circ\text{C}$$

**Comentários:** Se ambos, café e água, possuísem volumes iguais (mesma massa), tendo a mesma capacidade calorífica, a temperatura final seria a média das temperaturas do café e da água. Vejamos porque:

$$m_{\text{café}} C_{(\text{café})} \Delta T_{(\text{café})} + m_{\text{água}} C_{(\text{água})} \Delta T_{(\text{água})} = 0$$

$$\Rightarrow (T_2 - 90) + (T_2 - 25) = 0 \Rightarrow 2 T_2 = 90 + 25$$

$$\Rightarrow T_2 = 115/2 = 57,5^\circ\text{C}$$

No caso do problema, os dois têm massas diferentes com calores específicos iguais, logo a temperatura final pode ser calculada pela média ponderada pelos valores das massas.

$$m_{(\text{café})}(T_2 - 90) + m_{\text{água}} (T_2 - 25) = 0$$

b) Agora, os dois, café e água, têm calores específicos diferentes. Logo, a temperatura final não pode ser calculada nem pela média e nem pela média ponderada pelas massas. Então:

$$m_{(\text{café})} C_{(\text{café})} \Delta T_{(\text{café})} + m_{\text{água}} C_{(\text{água})} \Delta T_{(\text{água})} = 0$$

$$\Rightarrow 50 \times 2,09 \times (T_2 - 90) + 30 \times 4,18 \times (T_2 - 25) = 0$$

$$\Rightarrow 104,5 T_2 - 9405 + 125,4 T_2 - 3135 = 0$$

$$\Rightarrow 229,9 T_2 = 12540$$

$$\Rightarrow T_2 = 54,6 \text{ K}$$

## 2. Termoquímica

Termoquímica é o estudo do calor envolvido nas reações químicas. Qualquer quantidade de calor absorvida ou liberada numa transformação química como, por exemplo, nas transições de fases (fusão, ebulição, sublimação) são estudadas nesse ramo da termodinâmica.

### 2.1 Reações exotérmicas e endotérmicas

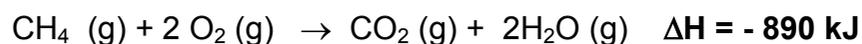
Você já deve ter feito uma fogueira ou um churrasquinho na varanda de sua casa. Em ambos os casos, verifica-se que a queima (reação de combustão) da madeira ou do carvão, produziu calor.



O calor liberado em reações como estas pode ser medido ou calculado, usando as propriedades do sistema que, neste caso, são:

Reações que liberam calor são chamadas **reações exotérmicas**.

Exemplo:



e, como esse calor é um produto da reação, podemos colocá-lo como um produto:



Quando a reação necessita de calor para ocorrer, ela é chamada de **reação endotérmica**. Por necessitar de calor, o calor entra na reação como se fosse um reagente e podemos escrever:



ou:



Como essa reação é uma transição de fase (vaporização), na qual a temperatura e a pressão permanecem constantes, o calor necessário para que ocorra a transição (calor latente de vaporização -  $L_{\text{vap}}$ ) é igual à sua variação de entalpia. No caso:

$$\Delta H = \Delta H^0_{(\text{vap})} = L_{(\text{vap})}$$

- Mudanças de fase nas quais as moléculas passam a ficar mais separadas umas das outras como na vaporização, requerem energia. Logo, são endotérmicas.

Exemplos:  $\Delta H^0_{(\text{vaporização})}$ ,  $\Delta H^0_{(\text{solidificação})}$  e  $\Delta H^0_{(\text{sublimação})} > 0$

- Mudanças de fase nas quais as moléculas passam a ficar mais próximas liberam energia. Logo, são exotérmicas.

Exemplos:  $\Delta H^0_{(\text{liquefação})}$ ,  $\Delta H^0_{(\text{solificação})} < 0$

**Reações exotérmicas têm valores negativos de  $\Delta H$ , já as reações endotérmicas têm valores positivos de  $\Delta H$ .**

## 2.2. Entalpia Padrão de uma reação química

Considere uma reação do tipo:  $A + B \rightarrow C + D$

Como podemos calcular a variação da entalpia nesta reação?

Você sabe que  $\Delta H = H_2 - H_1$  ou  $\Delta H^0 = H^0_2 - H^0_1$  onde os índices 1 e 2 significam inicial e final. Sendo assim, teremos:

$H^0_2$  = entalpia padrão dos produtos e  $H^0_1$  = entalpia padrão dos reagentes

=>  $\Delta H^0 = \text{entalpia padrão dos produtos} - \text{entalpia padrão dos reagentes}$

$$\Rightarrow \Delta H^0 = (H^0_C + H^0_D) - (H^0_A + H^0_B)$$

Como, em geral, são vários produtos e reagentes escrevemos:

$$\Delta H^0_{\text{reaç}} = \sum (H^0_{\text{prod}}) - \sum (H^0_{\text{reag}})$$

Onde, o símbolo  $\Sigma$  indica somatório.

Você já sabe que se a quantidade de reagentes numa reação química aumentar, aumenta a quantidade de produtos formados. Portanto, nesses casos, numa reação exotérmica o valor do calor liberado ( $\Delta H$ ) aumentará, enquanto numa reação endotérmica será necessário mais calor para que ela ocorra.

Sendo assim, devemos considerar, na expressão dada anteriormente, o número de mols de cada participante da reação. E para tal trabalhamos com entalpia molar (ou entalpia molar padrão) vezes o número de mols, porque:  $H_m = H/n$ . A relação fica então:

$$\Delta H^0_{\text{reaç}} = \sum (n_{\text{prod}} H^0_m(\text{prod})) - \sum (n_{\text{reag}} H^0_m(\text{reag}))$$

Observe que nem sempre a pressão é 1bar; logo, essa expressão pode ser escrita:

$$\Delta H_{\text{reaç}} = \sum (n_{\text{prod}} H_m(\text{prod})) - \sum (n_{\text{reag}} H_m(\text{reag}))$$

Na reação do tipo:  $a A + b B \rightarrow c C + d D$ , teremos:

$$\Delta H^0_{\text{reaç}} = (n_c H^0_m(C) + n_d H^0_m(D)) - (n_a H^0_m(A) + n_b H^0_m(B))$$

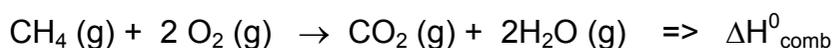
### Exemplos

Para a reação:  $2 A + B \rightarrow 3 C + 2 D$

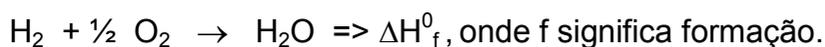
$$\Delta H^0_{\text{reaç}} = (3 H^0_{\text{m (C)}} + 2 H^0_{\text{m (D)}}) - (2 H^0_{\text{m (A)}} + 1 H^0_{\text{m (B)}})$$

Algumas entalpias padrão têm nomes específicos que estão associados ao tipo de reação. Exemplos:

a) a reação de queima ou combustão do metano produzindo gás carbônico e água tem sua entalpia padrão denominada de **entalpia padrão de combustão**.



b) a reação de formação da água, ou de qualquer outro composto a partir de seus elementos nos seus estados de agregação mais estáveis (**estados de referência**), numa dada temperatura e a pressão de 1 bar, é denominada **reação de formação**.



Observe que a reação de formação da água também pode ser considerada uma reação de combustão, porque o hidrogênio está reagindo com o oxigênio produzindo água. É claro que não há aparecimento de  $\text{CO}_2$  porque não há carbono envolvido na reação.

Vamos aplicar essa relação a alguns tipos de reações:

- **Entalpia padrão de formação ( $\Delta H^0_{\text{f}}$ )**

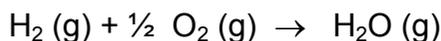
A entalpia molar de formação padrão de uma substância é a entalpia de reação para a sua formação a partir dos elementos no estado padrão (ou de referência). O índice “f” em  $\Delta H^0_{\text{f}}$  indica formação.

O **estado padrão ou de referência** de uma substância é o seu estado mais estável, numa certa temperatura e a pressão de 1 bar. Exemplo: O estado padrão do carbono (C) é o da grafita. O carbono, sob forma de diamante, não está no seu estado padrão. O estado padrão do mercúrio (Hg) é o do mercúrio líquido e do nitrogênio é o do nitrogênio gasoso ( $\text{N}_2$ ).

Substâncias em seus estados padrão têm  $\Delta H^0_{\text{f}}$  iguais a zero.

Exemplos:

a) **Reação de formação da água**



Reagentes:  $\text{H}_2$  e  $\text{O}_2$

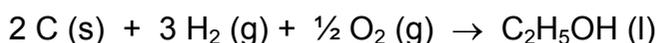
Produto:  $\text{H}_2\text{O}$

$$\Delta H_f^0 = H_m^0 (\text{H}_2\text{O}) - (H_m^0 (\text{H}_2) + H_m^0 (\text{O}_2))$$

$$\Rightarrow \Delta H_f^0 = H_m^0 (\text{H}_2\text{O} (\text{g}))$$

onde  $H_m^0 (\text{H}_2)$  e  $H_m^0 (\text{O}_2)$  foram consideradas iguais a zero, pois são substâncias em seus estados padrão.

b) **Reação de formação do etanol ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ )**



Reagentes: C,  $\text{H}_2$  e  $\text{O}_2$

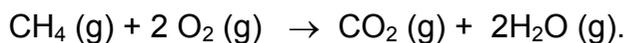
Produto:  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$

$$\Delta H_f^0 = H_m^0 (\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) - (2 H_m^0 (\text{C}) + 3 H_m^0 (\text{H}_2) + \frac{1}{2} H_m^0 (\text{O}_2))$$

$$\Delta H_f^0 = H_m^0 (\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = -234 \text{ kJ/mol}$$

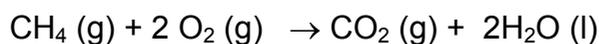
- **Entalpia padrão de combustão**

Em aulas anteriores, você viu algumas reações de combustão. Elas são reações de oxidação de compostos orgânicos que dão origem a gás carbônico e água, como por exemplo:



São reações importantes tanto a nível biológico como industrial.

A variação da entalpia nessas reações é denominada **entalpia padrão de combustão** quando seus componentes estão no estado padrão. Exemplo: o índice “comb” indica combustão e, além disso, a temperatura onde a reação foi realizada deve ser especificada  $\Rightarrow \Delta H_{\text{comb}\cdot T}^0$



Reagentes:  $\text{CH}_4$  e  $\text{O}_2$

Produtos:  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$

$$\Delta H^0_{\text{comb}} = (1 \times \Delta H^0_{\text{f}}(\text{CO}_2(\text{g})) + 2 \times \Delta H^0_{\text{f}}(\text{H}_2\text{O}(\text{g}))) - (1 \times \Delta H^0_{\text{f}}(\text{CH}_4(\text{g})))$$

$$\Delta H^0_{\text{comb}} = [-393,51 + 2 \times (-241,83)] - (-74,87)$$

$$\Delta H^0_{\text{comb}} = -965,17 + 74,87$$

$$\Delta H^0_{\text{comb}} = -890,3 \text{ kJ}$$

### 2.3. Lei de Hess

A Lei de Hess é uma consequência da primeira lei da termodinâmica (conservação de energia) e do fato que H é uma função de estado logo depende apenas dos estados inicial e final e não do caminho percorrido entre ambos ou seja da reação.

Refere-se à aditividade de valores de  $\Delta H^0$  de reações químicas que podem ser utilizadas no cálculo de  $\Delta H$  de uma reação difícil de medir experimentalmente.

Vamos imaginar que se deseja o valor de  $\Delta H^0$  da reação  $A \rightarrow B$  cujo valor experimental não é conhecido.

Se esta reação puder ser feita em duas etapas, e os valores de seus  $\Delta H$  forem conhecidos, podemos inferir o valor de  $\Delta H$  da reação  $A \rightarrow B$ . Como?

Vejamos:

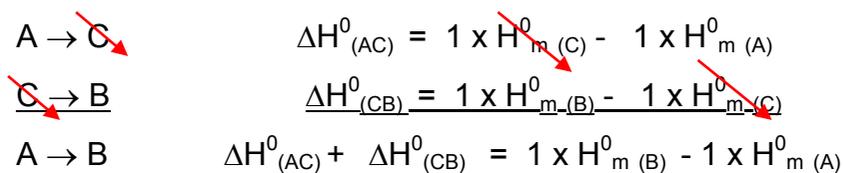


Vamos calcular  $\Delta H^0$  de cada uma delas:

$$A \rightarrow C \quad \Delta H^0_{(AC)} = 1 \times H^0_{\text{m}}(\text{C}) - 1 \times H^0_{\text{m}}(\text{A})$$

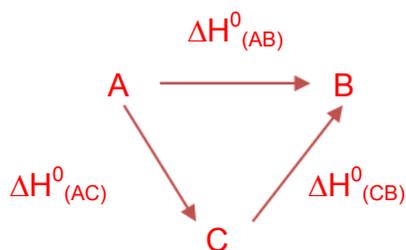
$$C \rightarrow B \quad \Delta H^0_{(CB)} = 1 \times H^0_{\text{m}}(\text{B}) - 1 \times H^0_{\text{m}}(\text{C})$$

Se somarmos  $\Delta H^0_{(AC)}$  com  $\Delta H^0_{(CB)}$ , obteremos:  $1 \times H^0_{m(B)} - 1 \times H^0_{m(A)}$  que é igual  $\Delta H^0_{(AB)}$ .



Você então pode concluir que:  $\Delta H^0_{(AB)} = \Delta H^0_{(AC)} + \Delta H^0_{(CB)}$

A reação  $A \rightarrow B$  pode ser feita por dois caminhos: diretamente ou em duas (ou mais, dependendo da reação) etapas conforme esquema abaixo.



A energia não foi criada nem destruída => foi conservada, pois

$$\Delta H^0_{(AB)} = \Delta H^0_{(AC)} + \Delta H^0_{(CB)}$$

A **Lei de Hess** pode ser enunciada como:

*“Se uma reação é feita em várias etapas sucessivas o valor de  $\Delta H^0$  desta reação será igual à soma dos valores de  $\Delta H^0$  de todas as reações realizadas nas etapas intermediárias”.*

**Regras para aplicação da Lei de Hess:**

- Se houver necessidade de inverter a equação química, o sinal de  $\Delta H$  deve ser invertido também, pois se em determinado sentido a reação libera calor, em sentido contrário terá que absorver a mesma quantidade de calor que havia sido liberado e vice-versa.
- Se os coeficientes forem multiplicados deve-se multiplicar  $\Delta H$  pelo mesmo fator.

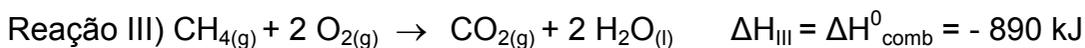
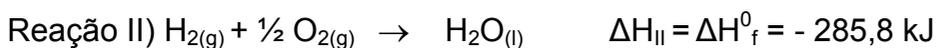
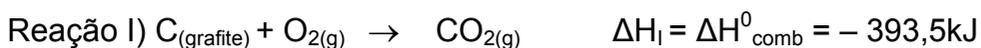
- Se uma substância aparece no reagente ou no produto em mais de uma equação, devemos somar todas as quantidades e colocar o total no reagente ou no produto da equação final.

### Exemplos

Dada a reação de formação do metano, vamos calcular  $\Delta H_f^0$  usando a Lei de Hess para que você compreenda melhor o mecanismo.



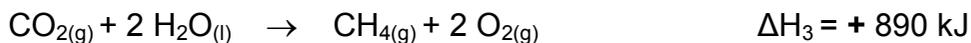
Vamos considerar três reações que podem ser utilizadas como reações intermediárias para calcular a entalpia padrão de formação do metano



Como começar?

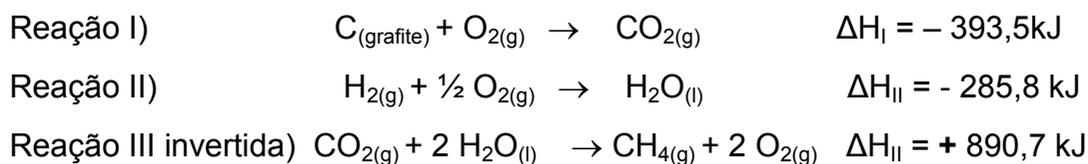
Como a reação dada de formação do metano necessita que o metano esteja no produto, devemos primeiro, procurar qual das reações intermediárias tem o metano como produto.

A única reação que tem o metano é a terceira, entretanto ele está como reagente. Para passá-lo para produto, devemos invertê-la:

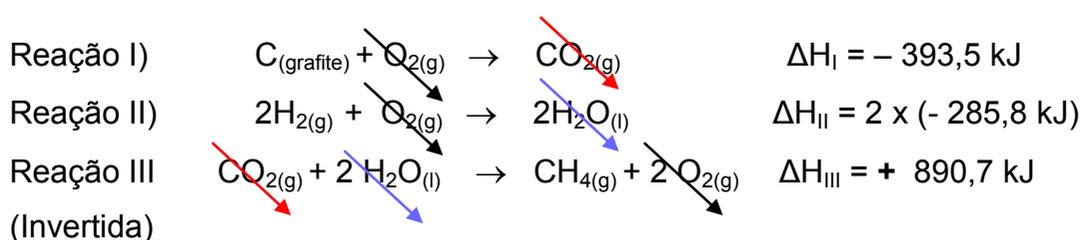


Observe que o sinal de  $\Delta H_{\text{comb}}^0$  foi invertido.

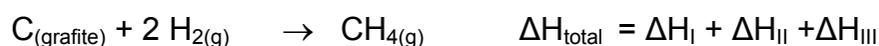
O que temos agora?



O que você pode verificar aí? Na reação 3 invertida, tem 2 mols de água; logo, devemos multiplicar a reação 2 por dois para que, ao somarmos as três reações, possamos cortar os reagentes e produtos que não fazem parte da reação de formação do metano. Veja:



Somando as três reações, teremos:

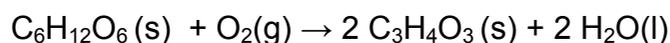


Sendo assim,  $\Delta H_{\text{total}} = - 393,5 \text{ kJ} + 2 \times (- 285,8 \text{ kJ}) + 890,7 \text{ kJ} -$   
 $\Delta H_{\text{total}} = - 74,4 \text{ kJ} = 75,1 \text{ kJ}$

#### Atividade 4

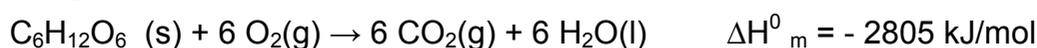
Atende ao Objetivo 4.

A respiração celular é um processo vital e ocorre por meio de reações químicas. Um exemplo pode ser a conversão da glicose ( $C_6H_{12}O_6$ ) em ácido pirúvico ( $C_3H_4O_3$ ) por meio da reação:

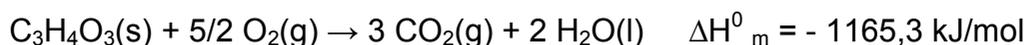


Considere as reações a 25 °C e 1 bar:

Reação I)



Reação II)

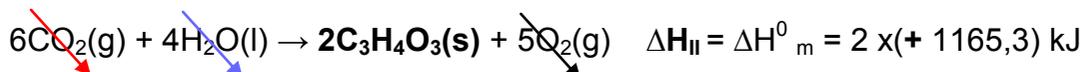
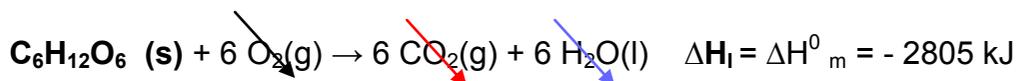


Agora, calcule a quantidade de calor (absorvida ou liberada) na reação de conversão da glicose ( $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ ) em ácido pirúvico ( $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_3$ ).

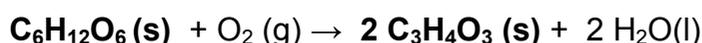
### Resposta Comentada

Como o ácido pirúvico é o produto da combustão da glicose, você deve inverter a reação de combustão do ácido pirúvico. Não se esqueça de trocar o sinal de  $\Delta H$ !

Além disso, na reação de combustão da glicose há a produção 6 mols de  $\text{CO}_2$  e na reação de combustão do ácido pirúvico há produção de apenas 3 mols de  $\text{CO}_2$ . Portanto, você deve multiplicar essa última por dois. Não se esqueça de multiplicar o valor de  $\Delta H$  também.



Somando as duas reações você obterá:



$$\Delta H_{\text{total}} = \Delta H_{\text{I}} + \Delta H_{\text{II}} = - 2805 + 2 \times (+ 1165,3) = - 474,4 \text{ kJ}$$

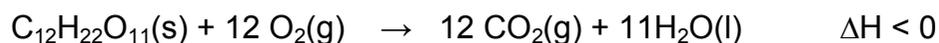
A reação de transformação de glicose em ácido pirúvico libera 474,4 kJ de energia por mol de glicose utilizada.

### Atividade 5

Atende ao Objetivo 4.

(UEL- Pr 2008 – adaptada) A sacarose é um alimento importante para o ser humano. O metabolismo dos açúcares envolve reações que são as fontes de energia para que a célula possa realizar os trabalhos mecânico, elétrico

e químico. O metabolismo de açúcares durante a respiração é representado pela reação de combustão:



Dados:  $\Delta H_f^0 \text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} = -2222 \text{ kJ/mol}$ ;

$\Delta H_f^0 \text{CO}_2 = -394 \text{ kJ/mol}$ ;

$\Delta H_f^0 \text{H}_2\text{O} = -286 \text{ kJ/mol}$

Qual a massa de sacarose necessária para a liberação de 314 kJ de energia?

### Resposta Comentada

Massa molar da sacarose = 342 g/mol

Pela estequiometria da reação, temos: 1:12:12:11

Como não sabemos o número de mols de sacarose, podemos escrever essa relação como:  $n:12n:12n:11n$ , onde  $n$  é o número de mols da sacarose.



$$\Delta H_f^0 = [12n \times H_{m(\text{CO}_2)}^0 + 11n \times H_{m(\text{H}_2\text{O})}^0] - [n_{(\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11})} \times H_{m(\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11})}^0]$$

Observe que pelos dados do problema  $\Delta H$  é menor que zero (energia liberada), portanto você não pode esquecer de colocar o sinal negativo no valor de  $\Delta H_f^0$ .

$$\Rightarrow -314 = [12n \times (-394) + 11n \times (-286)] - [n \times (-2222)]$$

$$\Rightarrow -314 = -4728n - 3146n + 2222n$$

$$\Rightarrow -314 = -5722n \Rightarrow n = 0,055$$

$$\text{Como } n = m/M \Rightarrow m = 0,055 \times 342 = 18,81 \text{ g}$$

## Conclusão

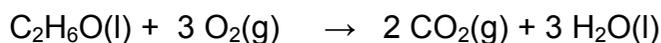
Calores de reação e de outros processos químicos, em geral, podem ser medidos. Entretanto, com as definições que você acabou de aprender, você pode obter, através de parâmetros termodinâmicos, os valores da variação da entalpia desses processos. Isso se torna importante tanto no sentido de podermos projetar os reatores (vasos onde as reações serão realizadas para produção de um determinado produto), como também termos uma ideia do poder calorífico (quantidade de calor liberada numa combustão) de um possível combustível a ser utilizado como fonte de energia.

### Atividade final 1

Atende ao Objetivo 1.

Determine a entalpia de combustão do etanol, em kcal/mol, sabendo que

Reação, balanceada, de combustão do etanol



Entalpia de formação de  $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}(\text{l}) = -66 \text{ kcal/mol}$

Entalpia de formação de  $\text{CO}_2(\text{g}) = -94 \text{ kcal/mol}$

Entalpia de formação de  $\text{H}_2\text{O}(\text{l}) = -68 \text{ kcal/mol}$

### Resposta Comentada

Reação, balanceada, de combustão do etanol



$$\Delta H = \sum H_{\text{prod}} - \sum H_{\text{reag}}$$

$$\Delta H = [2(-94) + 3(-68)] - (-66)$$

$$\Delta H = -326 \text{ kcal/mol}$$

### Atividade final 2

Atende ao Objetivo 1

Qual a quantidade de calor necessária para aquecer 180g de água da temperatura de  $15^\circ$  até a temperatura de  $150^\circ\text{C}$ , a pressão constante e igual a 1 bar?

Capacidades caloríficas da água a  $P = \text{cte}$ :

$$C_{p,m} \text{ água (l)} = 75 \text{ J/mol.K}$$

$$C_{p,m} \text{ água (v)} = 34 \text{ J/mol.K}$$

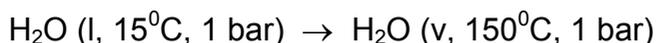
Calor latente de vaporização:  $L_{\text{vap}} = 540 \text{ cal/g}$

### Resposta Comentada

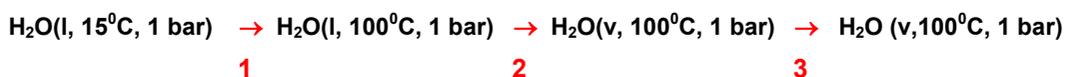
Dados do problema: Processo isobárico

Informações necessárias:  $\Delta H = q_p = C_p \Delta T$  num processo a pressão constante

$\Delta H =$  calor latente de vaporização



Como esse processo envolve um aquecimento da água líquida até  $100^\circ\text{C}$  e depois uma mudança de fases ( $l \rightarrow v$ ) para obtenção de vapor d'água a  $100^\circ\text{C}$  e depois aquecimento do vapor até  $150^\circ\text{C}$ , temos de fazer três processos consecutivos:



**Processo 1:** aquecimento da água líquida :

$$q_p = \Delta H_{(1)} = C_p \Delta T = n C_{p,m} \Delta T$$

Em 180 g de água temos:  $n = m/M = 180/18 = 10 \text{ mols}$

$$\Delta H_{(1)} = n C_{p,m} \Delta T = 10 \times 75 \times (373 - 288) = 63750 \text{ J} = 63,8 \text{ kJ}$$

**Processo 2:** mudança de fase (vaporização):  $q_p = \Delta H_{(2)} = m L_f$

$$L_f = 540 \text{ cal/g} \Rightarrow \text{Em J/g temos: } L_f = 540 \times 4,178 = 2256 \text{ J/g}$$

$$\Delta H_{(2)} = m L_f = 180 \times 2256 = 406080 = 406 \text{ kJ}$$

**Processo 3:** aquecimento do vapor :  $q_p = \Delta H_{(3)} = C_p \Delta T = n C_{p,m} \Delta T$

$$\Delta H_{(3)} = C_p \Delta T = n C_{p,m} \Delta T = 10 \times 34 (423 - 373) = 17000 = 17 \text{ kJ}$$

$$\Delta H_{\text{Total}} = \Delta H_{(1)} + \Delta H_{(2)} + \Delta H_{(3)} = 63,8 + 406 + 17 = 486,8 \text{ kJ}$$

### Atividade final 3

Atende ao Objetivo 3.

Qual a massa de gelo que deve ser adicionada a 1L de água fervente para que a temperatura final de equilíbrio da água seja de 70°C? Suponha não haver perda de calor para o ambiente e lembre-se que o calor latente de fusão do gelo é de 80 cal/g e que o calor específico da água é de 1 cal.g<sup>-1</sup> °C<sup>-1</sup>. Densidade da água = 1kg/L. e 1 cal = 4,18 J

### Resposta Comentada

Dados: massa de água = 1L x 1kg/L = 1 kg = 1000 g

Temperatura inicial da água = 100°C

Temperatura final da água = 70°C

L<sub>f</sub> = 80 cal/g

Calor específico da água = 1 cal.g<sup>-1</sup> °C<sup>-1</sup>

Como não há perda de calor para o ambiente (e também de massa) o sistema água + gelo pode ser considerado um sistema isolado (adiabático), portanto q = 0

Fazendo o balanço de energia temos:

calor fornecido pela água para resfriar o gelo + calor recebido pelo gelo = 0  
que é o mesmo que:

$$\Delta H_{\text{resfriamento}} + \Delta H_{\text{aquecimento}} = 0$$

Observe que  $\Delta H = q_p$ , pois não foi dito que a pressão variava. Você aprendeu que em um processo de aquecimento ou de resfriamento a pressão constante o valor da variação de entalpia é calculado a partir de:

$$\Delta H = C_p \Delta T.$$

Como o problema fornece o calor específico ( energia/g . grau), podemos usá-lo em lugar da capacidade calorífica (energia/mol . grau), lembrando

apenas que em vez de multiplicar a expressão  $\Delta H = C_p \Delta T$  pelo número de mols, devemos multiplicar por massa.

$$\Delta H_{\text{resfriamento}} = m C \Delta T = 1000\text{g} \times 1 \text{ cal/g} \cdot ^\circ\text{C} \times (70 - 100) ^\circ\text{C} = 3000 \text{ cal}$$

Esse é o calor que a água pode fornecer para o gelo.

Observe que não passamos os valores de T para graus Kelvin porque a unidade do calor específico é cal/g  $^\circ\text{C}$ .

$\Delta H_{\text{aquecimento}} =$  calor para fundir o gelo + calor para aquecê-lo de  $0^\circ\text{C}$  até  $70^\circ\text{C}$

$$\Delta H_{\text{aquecimento}} = m \times L_f + m C \Delta T =$$

$$\Delta H_{\text{aquecimento}} = m (\text{g}) \times 80 \text{ cal/g} \cdot ^\circ\text{C} + m \times 1 \text{ cal/g} \cdot ^\circ\text{C} \times (70 - 0) ^\circ\text{C}$$

$$\Delta H_{\text{aquecimento}} = 80 m + 70 m = 150 m$$

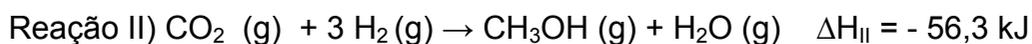
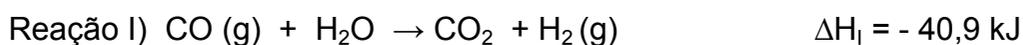
$$\text{Como } \Delta H_{\text{resfriamento}} + \Delta H_{\text{aquecimento}} = 0 \Rightarrow 3000 \text{ cal} = 160 m (\text{cal/g})$$

$$\Rightarrow m = 3000/160 \text{ g} = 18,75 \text{ g}$$

#### Atividade final 4

Atende ao Objetivo 4.

(UFPA) A gaseificação da biomassa pode produzir uma mistura gasosa que, entre outras substâncias, contém CO e H<sub>2</sub>, mistura esta conhecida como gás de síntese. A partir deste gás de síntese, pode-se obter o dimetil – éter, outro combustível alternativo, com potencial para substituir combustíveis derivados do petróleo. Este processo é complexo e envolve uma série de reações, como as representadas pelas seguintes equações termoquímicas:



Resultados experimentais mostram que, para cada mol de dimetil – éter

produzido, se forma também um mol de CO<sub>2</sub>. Assim, a quantidade de calor, em kJ, envolvida na produção de 1 mol de dimetil – éter + 1 mol de CO<sub>2</sub> a partir do gás de síntese, é

- (a) – 21,3    (b) – 118,5    (c) – 256,6    (d) + 75,9    (e) + 214,0

### Resposta Comentada

Letra (C)

Analisando a equação problema devidamente balanceada, temos:



Aplicando a Lei de Hess em duas etapas:

**1<sup>a</sup>)** somando as reações I e III devidamente corrigidas para poder cancelar o que não se deseja.



**2<sup>a</sup>)** somando a equação obtida na etapa 1 e reação II

devidamente corrigidas para poder cancelar o que não se deseja temos:



$$\Rightarrow \Delta H = - 256,6 \text{ kJ}$$

## Resumo

Nesta aula, você aprendeu:

- que a função entalpia é utilizada para calcular quantidades de calor trocadas em processos isobáricos, pois esses são os processos mais comuns na natureza.
- que Lei de Hess é uma consequência da primeira lei da termodinâmica (conservação de energia) e que deve ser utilizada quando se deseja valores de  $\Delta H$  que não podem ser calculados em reações com subprodutos, por exemplo.

## Informações sobre a próxima aula

Na próxima aula, você irá aprender que embora a primeira lei e suas consequências sejam muito úteis e de importância primordial devido ao conceito de conservação de energia, ela não nos informa o porquê de muitos processos naturais seguirem preferencialmente numa dada direção.

## Referências bibliográficas

ATKINS, P.; JONES, L., **Princípios de Química**. Questionando a vida moderna e o meio ambiente. Bookman, 1999.

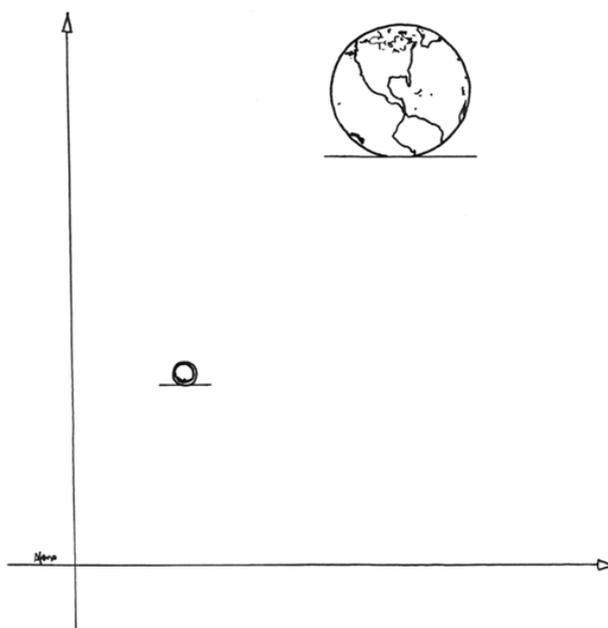
BRADY, James, E.; HUMISTON, Gerard, E. **Química Geral**. Vol 1. 1996.

RUSSEL, J.B. **Química Geral**. 2ª edição. McGraw-Hill do Brasil.

## Um pouco de poesia...

### Transformação

A transformação  
do mundo  
é a química  
das reações:  
reagente - já  
produto - ainda não.  
Dinâmico movimento.  
Só aparente fim  
em incessantes  
micro transformações,  
discretas  
aparentando  
deixar tudo na mesma.  
Sem olhos químicos,  
o mundo soa mais triste,  
como se tudo  
estivesse de mal a pior.  
Mas não:  
a internet e a televisão  
catalizam a reação.  
É tudo mais  
rápido, alucinante  
mas sempre:  
reagente - já  
produto - ainda não.  
Que bom ser químico  
... e saber  
que o dilema é cinético,  
termodinâmica não:  
homem e natureza,  
...união.  
Sempre:  
reagente - já,  
produto - quase já,  
mas ainda não!...



Fonte: Livro “ *Quase Poesia Quase Química*” João Paiva, Centenário da Sociedade Portuguesa de Química, SPQ, 2012

<http://www.poesia.jcpaiva.net/quasepoesia/index.htm>



Licenciatura em Ciências Biológicas

**Elementos de Química Geral**

Carmen Lucia de Oliveira Mendes &  
Mara Lucia Gomes de Campos

## AULA 15

### Segunda Lei da Termodinâmica

#### META

Conceituar entropia;  
Definir processos irreversíveis e reversíveis;  
Enunciar a segunda lei da termodinâmica e suas consequências.

#### OBJETIVO

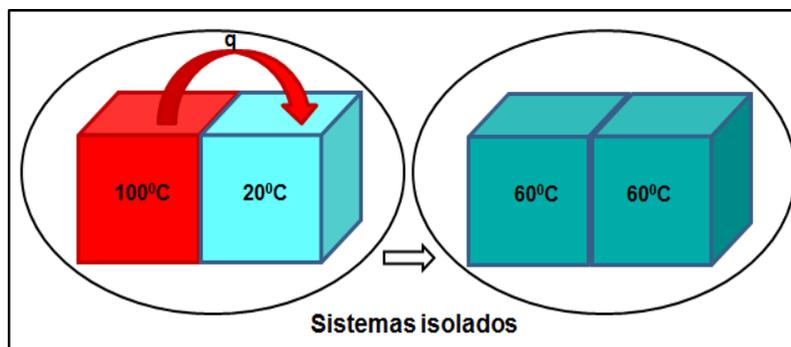
Esperamos que, após o estudo do conteúdo desta aula, você seja capaz de:

1. usar os conceitos abordados para resolver problemas teóricos;
2. calcular a variação de entropia nas reações químicas;
3. calcular a variação de entropia em diferentes processos de troca de calor.



Você aprendeu na Aula 13 que um dos modos de alterar o estado (as propriedades) de um sistema é fazendo com que ele troque (ceda ou receba) calor e/ou sofra ou realize trabalho. Você aprendeu também que a energia é sempre conservada. No entanto, em nenhum momento foi dito que na natureza os processos têm uma direção preferencial (natural ou espontânea). A primeira lei não nos informa qual é esta direção.

Um modo corriqueiro de esfriar um corpo quente é colocando-o num recipiente contendo água fria. O corpo quente transfere calor para a água. Essa transferência de calor em direção ao corpo frio é um processo natural, espontâneo. O inverso não acontece.



Fonte: Mendes & Campos

**Figura 15.1:** Representação do processo de troca de calor entre um corpo quente e um corpo frio, em um sistema isolado, ou seja, que não troca energia com o meio. Após algum tempo, os dois corpos ficam com a mesma temperatura.

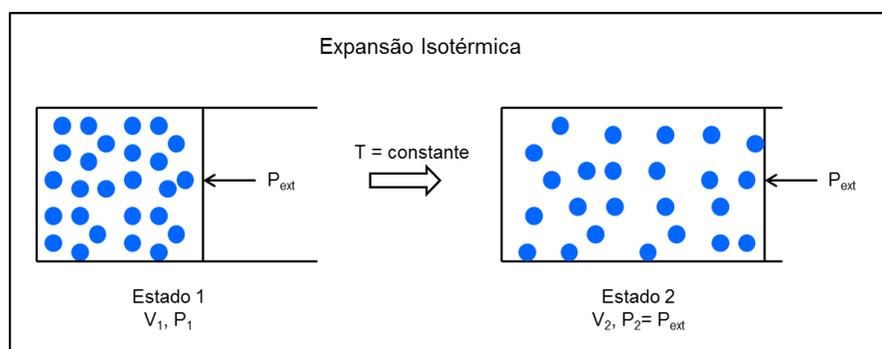
Pela 1ª lei da termodinâmica, nada impede que o processo inverso aconteça (o corpo frio ceda calor para o corpo quente), desde que a energia seja conservada. Entretanto, não é isso que observamos.

Exemplos:

- Ao colocar cubos de gelo dentro de um refrigerante, ele irá descongelar. A água do refrigerante não se transforma em gelo a menos que você o congele.
- A expansão do gás, apresentada na Aula 13, mostrou a você que o gás expandiu-se de um volume inicial  $V_1$  até um volume final  $V_2$  ( $V_2 > V_1$ ) espontaneamente; foi só soltar os parafusos que impediam a tampa de se mover.

Vamos relembrar esse último exemplo através da observação da **Figura 15.2** que mostra a expansão isotérmica (processo à temperatura constante) de um gás de um estado inicial ( $V_1, P_1, T$ ) até um estado final ( $V_2, P_2, T$ ). O que você pode verificar é que as moléculas do gás passaram a ocupar um volume maior. A energia do gás ficou mais distribuída.

Para fazer com que o gás retorne ao estado inicial, precisaríamos aplicar uma pressão externa bem maior do que a pressão  $P_2$  do gás.



Fonte: Mendes & Campos

**Figura 15.2:** Processo isotérmico de expansão de um gás. O gás expandiu e ocupou um volume maior. Isso promoveu uma maior distribuição.

## 1. Entropia

Então por que os processos inversos não ocorrem espontaneamente?

A resposta para esta pergunta está na Segunda Lei da Termodinâmica.

A maneira mais simples de enunciá-la foi proposta por Rudolph Clausius, no século XIX:

*“é impossível haver transferência espontânea de calor de um objeto frio para outro mais quente”.*

Por outro lado, pode-se também enunciar essa lei da seguinte forma:

“em um sistema isolado, a entropia tende sempre a crescer”.

Apesar desses enunciados, você deve estar se perguntando: afinal de contas, o que é essa tal de entropia que faz com que os processos sigam espontaneamente numa direção e não em outra.

Podemos, para simplificar, dizer que:

Entropia é uma medida do grau de distribuição de energia em um sistema.

Muitos autores costumam dizer que entropia pode ser pensada como sendo uma medida do grau de desordem.

Você viu na Figura 15.2 que após a expansão do gás houve um aumento da desorganização das moléculas. Nesse exemplo, a entropia do gás aumentou porque houve maior partilha de energia ou maior desordem.

Então, para exemplificar, podemos dizer:

- os sólidos têm menos entropia que os líquidos, porque suas moléculas ou íons são mais organizados;
- os líquidos têm entropia mais alta que os sólidos, porque suas moléculas ou íons podem se movimentar livremente;
- os gases, por terem a capacidade de ocupar todo o volume de onde estão contidos, têm entropia maior que líquidos e sólidos.

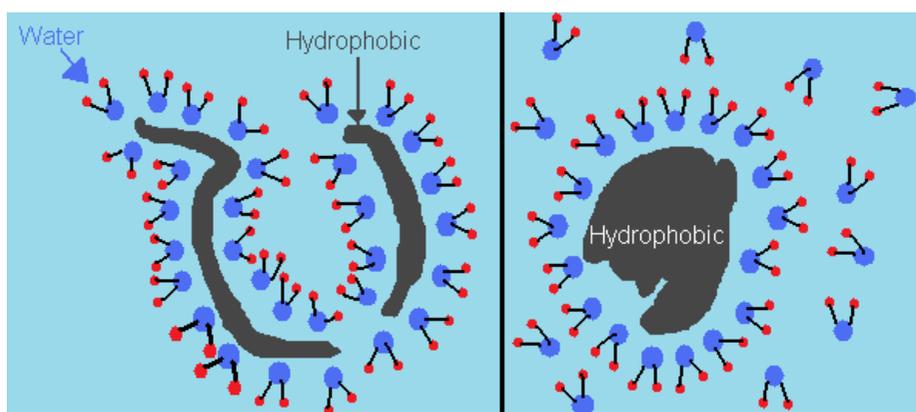
E, o que tem isso a ver com o calor?

Ora, você sabe que ao aquecer um corpo, seja ele sólido, líquido ou gasoso, você está cedendo energia para as moléculas desse corpo e, com isso, aumentando sua energia cinética. Esse aumento de energia facilita o aumento do grau de desorganização do sistema (microscopicamente falando).

Quando a água recebe calor e evapora, sua entropia está aumentando, pois ela está saindo de um estado mais organizado para um menos organizado: o vapor. Ou melhor, ela está saindo de um estado em que sua energia está menos distribuída para outro onde sua energia está mais distribuída.

Um exemplo de aumento de entropia nos processos que ocorrem em nosso corpo a nível microscópico é o dobramento de proteínas. Ao enrolar-se para tomar uma forma tridimensional específica, a proteína passa a ser capaz de realizar sua função biológica.

No processo de enovelamento, ilustrado na Figura 15.3, há aumento de entropia devido ao movimento das secções hidrofóbicas (que possuem aversão à água) da proteína para o interior e das secções hidrofílicas (que possuem afinidade com a água) para o exterior. Isto atribui mais graus de liberdade às moléculas de água circundantes (maior entropia).



Fonte: [http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/b/b3/Water\\_Entropy\\_2.png](http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/b/b3/Water_Entropy_2.png)

**Figura 15.3:** Aumento de entropia no processo de enovelamento de uma proteína

## “Entropia e vida”

A existência da ordem/desordem está relacionada à entropia. Esta, por sua vez, está relacionada com a quantidade de informação necessária para caracterizar um sistema. Portanto, quanto maior a entropia, mais informações são necessárias para descrevermos um sistema.

Deste modo, ao tentar descrever todas as funções de todos os órgãos e constituintes do seu corpo, você com certeza terá muito trabalho, pois nosso corpo é altamente complexo. Essa complexidade é que gera a necessidade de muita informação para tratá-lo adequadamente.

Se você pensar um pouco mais sobre entropia e manutenção da vida, observará que estamos, a todo o momento, tentando diminuir a entropia (a luta contra a desorganização) tanto no sentido biológico, como do nosso cotidiano. À medida que o corpo humano é concebido na fecundação, ele vai se tornando cada vez mais e mais complexo. O fato de nos alimentarmos implica que estamos tentando manter a vida e isso significa que tentamos tornar o processo entrópico de desorganização menos positivo.

Como assim?

A tendência natural é que, após certo tempo, as células comecem a perder suas capacidades de funcionamento e, com isso, inicia-se o processo de envelhecimento e, por fim, a morte. A alimentação e outros procedimentos saudáveis tentam diminuir a velocidade desse processo natural. Isto é, estamos o tempo todo lutando contra o aumento de entropia. Podemos mesmo dizer que a Vida é um processo que se rebela contra o aumento da entropia.

Assim como a vida nos seres vivos, existem outros processos antientróticos que perduram às custas da entropia das vizinhanças que necessariamente aumenta. Tornados, vórtices (redemoinhos) em cursos d'água, são outros exemplos de processos que tendem à ordenação da matéria. No entanto, esses processos perduram enquanto houver um fluxo de energia proveniente do exterior; quando esse fluxo cessa, a ordenação se desfaz e a entropia volta a crescer. É o que ocorre quando a vida cessa – o metabolismo, o processamento dos alimentos e de oxigênio (no caso de organismos aeróbicos) são interrompidos e o ser morre.

### 1.1. Processos Reversíveis e Irreversíveis

Vimos até agora que os processos naturais ou espontâneos são processos irreversíveis, pois eles caminham numa dada direção até atingir um equilíbrio e, *nas mesmas condições*, não podem ocorrer no sentido contrá-

rio. O retorno ao estado original, após o sistema ter sofrido esse processo irreversível, requer alterações nas vizinhanças do sistema.

Exemplos:

- Ao deixar um copo cair e observar os seus cacos espalhados pelo chão, concluímos que fazer o inverso é impossível. Não podemos juntar todos os cacos e obter o copo intacto como era no seu estado inicial.
- Observando a Figura 15.1, após o equilíbrio térmico ter sido atingido (os dois corpos com  $T = 60^{\circ}\text{C}$ ), é necessário colocar uma fonte térmica de um lado para aquecer o primeiro corpo até  $100^{\circ}\text{C}$  (como era originalmente) e colocar uma fonte fria para resfriar o segundo corpo até a temperatura de  $20^{\circ}\text{C}$ . Ou seja, é necessária uma intervenção externa para que o processo seja revertido.

#### Processos espontâneos ou irreversíveis

São aqueles que, sob condições definidas, ocorrem em uma dada direção. O caminho inverso, sob essas mesmas condições, não é possível.



Fonte: [http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/1/16/Melting\\_icecubes.gif](http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/1/16/Melting_icecubes.gif)

**Figura 15.4:** Exemplo clássico de aumento de entropia – derretimento espontâneo do gelo, quando colocado em água a uma temperatura maior que  $0^{\circ}\text{C}$ .

Por outro lado, processos reversíveis são aqueles que são realizados em um número infinito de etapas de modo que, estando em qualquer uma dessas etapas, pode-se retornar à anterior. A transformação evolui de uma etapa a outra como se o estado do sistema fosse alterado tão sutilmente

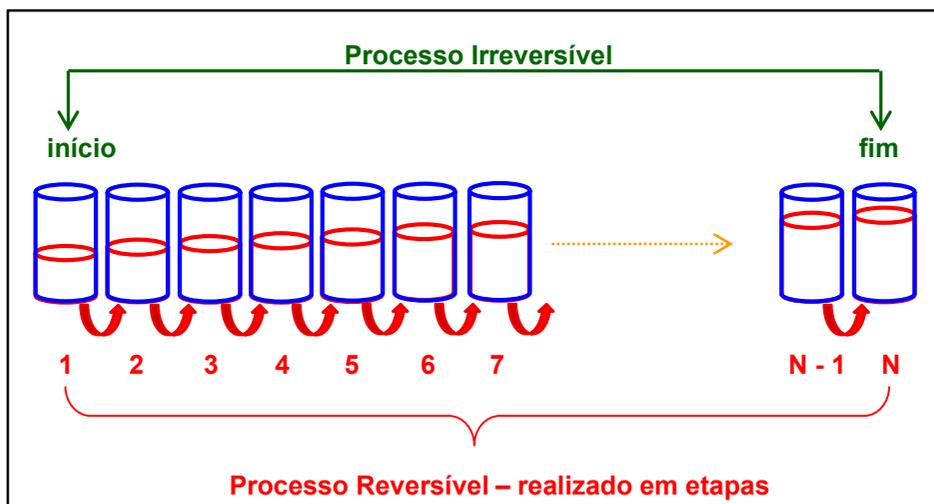
que se poderia afirmar que suas propriedades não estão variando. Podemos dizer que ele está evoluindo de um estado a outro em “quase equilíbrio”.

Na Figura 15.5, você pode ter uma ideia de como seria realizado um processo:

- **irreversivelmente** => em uma única etapa (do estado inicial 1 até o estado final N diretamente)

ou

- **reversivelmente** => do estado inicial 1, ao estado 2, em seguida do estado 2 ao estado 3 e assim sucessivamente até o estado N, isto é processo realizado em **n** etapas onde **n** é um número infinito.



Fonte: Mendes & Campos

**Figura 15.5:** Exemplo clássico de processos irreversível e reversível – expansão isotérmica de um gás.

No processo reversível, em qualquer uma das etapas, podemos retornar à etapa anterior sem que haja modificações consideráveis das vizinhanças e do sistema (o gás). Ao compará-lo com o processo irreversível, você pode observar que não podemos fazer o gás retornar à sua posição original sem aplicarmos uma pressão considerável sobre ele. A expansão reversível aqui ilustrada poderia ser conseguida se a pressão externa variasse de um valor infinitamente pequeno ( $\delta P$ ), de modo que o sistema evoluísse até o

estado n em “quase equilíbrio”, entre uma etapa e outra.

Os processos reversíveis, por serem assim definidos, são processos idealizados e são utilizados para calcular as variações de entropia em processos irreversíveis. Isso porque a entropia é uma função de estado e sua variação ( $\Delta S$ ) só depende dos estados final e inicial, não importando se o processo é reversível ou irreversível.

**Processos irreversíveis** ocorrem em um número finito de etapas, enquanto que os **Processos reversíveis** acontecem em um número infinito de etapas.

## 2. Segunda Lei da Termodinâmica

Como vimos, o calor é o fator que promove a variação de entropia. Observe que você não pode pensar apenas em calor, pois o trabalho, como você viu na representação da Figura 15.2 (expansão do gás), promove também aumento de entropia.

Clausius propôs a seguinte relação matemática (para processos reversíveis) entre entropia e calor: “se em um sistema houver entrada ou saída de calor, a entropia deste sistema irá variar do seguinte modo:

$$\Delta S = q_{\text{rev}}/T$$

onde  $q_{\text{rev}}$  é o calor trocado num processo reversível e  $T$  é a temperatura do sistema ou das vizinhanças”.

Observe que somente nos processos reversíveis pode-se calcular a variação de entropia através do calor. Entretanto, essa variação ( $\Delta S = S_f - S_i$ ) só depende dos valores inicial e final da entropia do sistema após ele ter sofrido uma transformação. Ora, se isso é verdade, então podemos calculá-la em processos irreversíveis, sabendo  $S_f$  e  $S_i$ .

Em processos adiabáticos (ou que ocorrem em sistemas isolados), temos:

**Reversíveis** =>  $\Delta S = 0$

**Irreversíveis** =>  $\Delta S > 0$  e isso significa que em sistemas isolados a entropia sempre cresce.

## 2.1. Entropia molar e Entropia molar padrão

Você aprendeu nas aulas anteriores o que é uma grandeza molar; logo, entropia molar é:

$$S_m = S/n$$

Além disso, a entropia depende da temperatura e da pressão  
=>  $S = S(T, P)$ . Se especificarmos que a pressão é 1 bar, teremos o que se denomina *entropia molar padrão*.

$$S_m^0 = S_m(T, 1\text{bar}) = \text{entropia molar padrão (no SI)}.$$

o índice zero indica que P é 1 bar.

## 2.2. Unidades de Entropia

No SI, a unidade de entropia é Joule (J)/K ou seu múltiplo, o quilojoule (kJ)/K.

Além disso, é muito comum o uso da unidade caloria (cal)/K ou de seu múltiplo a quilocaloria (kcal)/K.

Com isso, a unidade da entropia molar será então, no SI, igual a J/mol.K (ou kJ/mol.K). Temos também a unidade cal/mol.K (ou kcal/mol.K).

### 2.3. Cálculo de $\Delta S$ de uma reação química

Usando a mesma metodologia da Aula 14 para calcular  $\Delta H$  de uma reação, você pode calcular  $\Delta S$  de uma reação:

Considere uma reação do tipo:  $A + B \rightarrow C + D$

$\Rightarrow \Delta S^0 =$  entropia padrão dos produtos - entropia padrão dos reagentes

$$\Rightarrow \Delta S^0 = (S^0_C + S^0_D) - (S^0_A + S^0_B)$$

Como, em geral, existem vários produtos e reagentes escrevemos:

$$\Delta S^0_{\text{reaç}} = \sum (S^0_{\text{prod}}) - \sum (S^0_{\text{reag}})$$

Como,  $S^0_m = S^0/n \Rightarrow S^0 = n S^0_m$

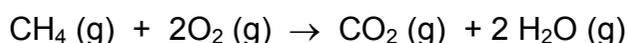
$$\Delta S^0_{\text{reaç}} = \sum (n_{\text{prod}} S^0_m(\text{prod})) - \sum (n_{\text{reag}} S^0_m(\text{reag}))$$

Observe que nem sempre a pressão é 1 bar, logo essa expressão pode ser escrita como:

$$\Delta S_{\text{reaç}} = \sum (n_{\text{prod}} S_m(\text{prod})) - \sum (n_{\text{reag}} S_m(\text{reag}))$$

#### Exemplo

Calcule a variação da entropia para a reação de combustão do metano



Sabendo que as entropias molares padrão, em J/mol.K, dos componentes são:

$$\text{CH}_4(\text{g}) = 186,3$$

$$\text{O}_2(\text{g}) = 205,1$$

$$\text{CO}_2(\text{g}) = 213,7$$

$$\text{H}_2\text{O}(\text{g}) = 188,8$$

Solução:

$$\Delta S^0 = (S^0_{m(\text{CO}_2)} + 2 S^0_{m(\text{H}_2\text{O})}) - (S^0_{m(\text{CH}_4)} + 2 S^0_{m(\text{O}_2)})$$

$$\Delta S^0 = (213,7 + 2 \times 188,8) - (186,3 + 2 \times 205,1)$$

$$\Delta S^0 = 591,3 - 596,5 = - 5,2 \text{ J/mol.K}$$

Observe que a entropia do  $\text{H}_2$ , do C e do  $\text{O}_2$  (substâncias elementares puras), diferente da entalpia, não são iguais a zero.

#### **Terceira Lei da Termodinâmica**

*“Somente substâncias cristalinas puras, a zero Kelvin, têm entropias iguais a zero Isso ocorre porque todos os átomos ou íons, no cristal, estão uniformemente distribuídos e a zero Kelvin não há movimento térmico.”*

### **Atividade 1**

Atende ao Objetivo 1.

Se um processo tiver uma variação de entropia negativa, então:

- a) a reação é endotérmica.
- b) aumenta a organização do sistema.
- c) a reação é exotérmica.
- d) o calor flui do sistema para a vizinhança.

#### **Resposta Comentada**

Letra b. A diminuição da entropia dá origem a uma maior organização do sistema.

### **Atividade 2**

Atende ao Objetivo 1.

Uma afirmação da segunda lei da termodinâmica é que:

- a) as reações espontâneas são sempre exotérmicas.
- b) a energia é conservada em uma reação química.
- c) a entropia do universo está aumentando continuamente.

- d) a entalpia da reação é a diferença entre as entalpias dos produtos e dos reagentes.

### Resposta Comentada

Letra c. Pela segunda lei, a entropia é uma função crescente em sistemas isolados. Como o Universo é um sistema isolado, sua entropia está crescendo.

### Atividade 3

Atende ao Objetivo 1.

- a) Um gás confinado em um cilindro isolado, é comprimido adiabaticamente e reversivelmente até metade do volume inicial. A entropia do gás aumenta, diminui ou permanece constante durante o processo?
- b) Um gás confinado em um cilindro é comprimido, isotérmica e reversivelmente até metade de seu volume inicial. A entropia do gás aumenta, diminui ou permanece constante durante o processo?

### Resposta Comentada

- a)  $q = 0$ , porque a compressão é adiabática e como em um processo reversível  $\Delta S = q/T$ , então  $\Delta S = 0 \Rightarrow$  a entropia do gás permanece constante.
- b) Como o gás está sendo comprimido, o seu volume está diminuindo. Desse modo, ele está ficando mais organizado, portanto, sua entropia está diminuindo.

Observe que, diferentemente do item (a), a entropia não é zero, pois neste caso o processo é isotérmico ( $T = \text{constante}$ )  $\Rightarrow$  o sistema tem que trocar calor com a vizinhança de modo a manter a temperatura constante. No item (a), o processo é adiabático ( $q=0$ ), não troca calor.

### Atividade 4

Atende ao Objetivo 2.

Qual é a variação de entropia da seguinte reação?



Dados:

$$S^0_{\text{NH}_3} = 193 \text{ J / K} \cdot \text{mol}$$

$$S^0_{\text{O}_2} = 205 \text{ J / K} \cdot \text{mol}$$

$$S^0_{\text{NO}} = 211 \text{ J / K} \cdot \text{mol}$$

$$S^0_{\text{H}_2\text{O}} = 189 \text{ J / K} \cdot \text{mol}$$

### Resposta Comentada

$$\Delta S^0 = (4 \times S^0_{\text{m}(\text{NO})} + 6 S^0_{\text{m}(\text{H}_2\text{O})}) - (4 \times S^0_{\text{m}(\text{NH}_3)} + 5 S^0_{\text{m}(\text{O}_2)})$$

$$\Delta S^0 = (4 \times 211 + 6 \times 189) - (4 \times 193 + 5 \times 205)$$

$$\Delta S^0 = 1978 - 1797 = 181 \text{ J/mol.K}$$

### 2.4. Cálculo de $\Delta S$ em uma transição de fase

Na Aula 14, você aprendeu como calculamos  $\Delta H$  numa transição de fase. Mas vamos lembrar:  $\Delta H = m L$  onde  $L$  = calor latente de transição.

Sabendo que  $\Delta S = q/T$  e que, num processo isobárico e, uma transição de fase é um processo isotérmico e isobárico,  $q = \Delta H$ , temos:

$$\Delta S_{\text{trans}} = \Delta H_{\text{trans}}/T_{\text{trans}} \Rightarrow \Delta S_{\text{trans}} = m L_{\text{trans}}/T_{\text{trans}}$$

### Exemplo

Calcule a variação de entropia, em joule, no processo de fusão de 1 kg de gelo, sabendo que o calor latente de fusão é igual a 80 cal/g.

Resolução:

$$1 \text{ cal} = 4,184 \text{ J}$$

$$L_f = 80 \text{ cal/g} = 80 \text{ cal/g} \times 4,184 \text{ J/cal} = 334,72 \text{ J/g}$$

$$T_f = 0^\circ\text{C} = 273\text{K}$$

$$\Delta S = m L_f/T_f \Rightarrow DS_f = 1000 \times 334,72/273 = 1226 \text{ J} = 1,226 \text{ kJ}$$

#### Um pouco mais sobre a relação de entropia e vida

Ficou interessado em entender mais?

leia o livro " O que é a vida?" de Erwin Schrodinger – Editora Unesp.

Ou, se gostar muito, acesse o link abaixo e veja o que os cientistas estão criando.

<http://www.inovacaotecnologica.com.br/noticias/noticia.php?artigo=ordem-partir-desordem-entropia-sozinha-cria-cristais-complexos&id=010160100107>

Ordem a partir da desordem: Entropia sozinha cria cristais complexos. Divirta-se.

#### Conclusão

Os processos que ocorrem na Natureza (processos irreversíveis) seguem uma direção específica e a função de estado entropia veio ajudar a entender o porquê desse fenômeno. Agora, você acabou de aprender que a primeira lei sozinha não resolve todos os problemas observados na natureza. A primeira lei só diz respeito à conservação de energia. O aumento de entropia diz respeito ao aumento de distribuição de energia ou, como muitos tratam, do aumento da desordem. Quanto mais a entropia cresce, mais “desorganizado” fica o sistema.

#### Atividade final 1

Atende ao Objetivo 1.

Corrija as frases, se estiverem erradas:

- uma variação positiva na entropia significa que o sistema ficou mais organizado.
- a entropia é uma função de estado.
- a entropia é zero para substâncias simples sob condições padrão

- d) a entropia de uma substância na fase gasosa é maior do que em fase sólida.

### Resposta Comentada

Letra c) a entropia é zero para sólidos cristalinos puros a zero Kelvin.

### Atividade final 2

Atende ao Objetivo 3.

Quanta energia deve ser transferida em forma de calor para uma expansão isotérmica reversível de um gás ideal a 120°C, se a entropia do gás aumenta de 50 J/K?

### Resposta Comentada

Em processos reversíveis  $\Delta S = q/T$

$$\Rightarrow q = T\Delta S \Rightarrow q = (273 + 120) \times 50 = 1,97 \times 10^4 \text{ J}$$

### Atividade final 3

Atende ao Objetivo 1.

Qual dos seguintes processos leva a  $\Delta S$  negativo?

- a) a dissolução do NaCl na água
- b) a evaporação do etanol
- c) a sublimação do gelo seco
- d) congelamento da água líquida

### Resposta Comentada

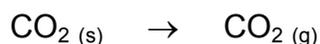
a) Errado. Uma variação positiva na entropia significa que o sistema ficou mais desorganizado devido à dissociação do NaCl.



b) Errado. Aumento da entropia, do estado líquido para o gasoso.



c) Errado. Aumento da entropia, do estado sólido para o gasoso.

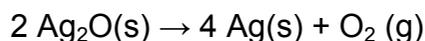


d) Correto. O congelamento da água leva à formação de gelo que é sólido e tem entropia menor que o da água líquida.

#### Atividade final 4

Atende ao Objetivo 2.

Dada a reação:



Calcule a variação da entropia, sabendo que as entropias molares padrão dos componentes, em J/mol.K são:

$$\text{Ag}_2\text{O}(\text{s}) = 121,3$$

$$4 \text{Ag}(\text{s}) = 42,6$$

$$\text{O}_2(\text{g}) = 205,1$$

#### Resposta Comentada

$$\Delta S^0 = (4 \times S_m^0(\text{Ag}) + S_m^0(\text{O}_2)) - (2 S_m^0(\text{Ag}_2\text{O}))$$

$$\Delta S^0 = (4 \times 42,6 + 205,1) - (2 \times 121,3)$$

$$\Delta S^0 = 375,5 - 242,6 = 132,9 \text{ J/mol.K}$$

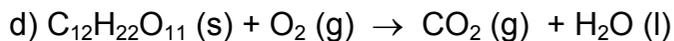
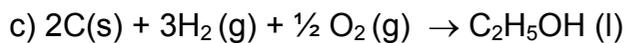
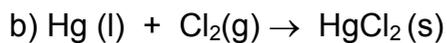
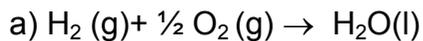
#### Atividade final 5

Atende ao Objetivo 2.

Retirando da tabela abaixo os valores das entropias molares padrão:

Substâncias	$S_m^0$ (J/mol.K)
Grafita = C (s)	5,7
Cloreto de mercúrio = HgCl <sub>2</sub>	146,0
Sacarose = C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> O <sub>11</sub> (s)	360,2
Iodo = I <sub>2</sub> (s)	116,1
Etanol = C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH (l)	160,7
Água = H <sub>2</sub> O (l)	69,9
Mercúrio = Hg (l)	76,0
Metano = CH <sub>4</sub> (g)	186,3
Dióxido de carbono = CO <sub>2</sub> (g)	213,7
Hidrogênio = H <sub>2</sub> (g)	130,7
Cloro = Cl <sub>2</sub> (g)	223,07
Oxigênio = O <sub>2</sub> (g)	205,1

Calcule a variação de entropia das seguintes reações, a 298 K:



### Resposta Comentada

$$\text{a) } \Delta S^0 = (S_{\text{m}}^0(\text{H}_2\text{O})) - (S_{\text{m}}^0(\text{H}_2) + \frac{1}{2} S_{\text{m}}^0(\text{O}_2))$$

$$\Delta S^0 = (69,9) - (130,7 + \frac{1}{2} \times 205,1)$$

$$\Delta S_{\text{f}}^0 = 69,9 - (233,25) = -163,35 \text{ J}$$

$$\text{b) } \Delta S^0 = (S_{\text{m}}^0(\text{HgCl}_2)) - (S_{\text{m}}^0(\text{Hg}) + S_{\text{m}}^0(\text{Cl}_2))$$

$$\Delta S^0 = (146,0) - (76,0 + 223,07)$$

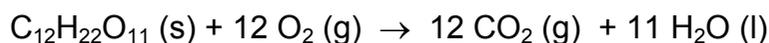
$$\Delta S^0 = 146,0 - (299,07) = -153,07 \text{ J}$$

$$\text{c) } \Delta S^0 = (S_{\text{m}}^0(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})) - (2 \times S_{\text{m}}^0(\text{C}) + 3 \times S_{\text{m}}^0(\text{H}_2) + \frac{1}{2} S_{\text{m}}^0(\text{O}_2))$$

$$\Delta S^0 = (160,7) - (2 \times 5,7 + 3 \times 130,7 + \frac{1}{2} \times 205,1)$$

$$\Delta S^0 = (160,7) - (506,05) = -345,35 \text{ J}$$

d) A reação dada não está balanceada; logo, precisamos primeiro balanceá-la:



$$\Delta S^0 = (12 \times S_{\text{m}}^0(\text{CO}_2) + 11 \times S_{\text{m}}^0(\text{H}_2\text{O})) - (S_{\text{m}}^0(\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}) + 12 \times S_{\text{m}}^0(\text{O}_2))$$

$$\Delta S^0 = (12 \times 213,7 + 11 \times 69,9) - (360,2 + 12 \times 205,1)$$

$$\Delta S^0 = (3333,3) - (2821,4) = 511,9 \text{ J}$$

## Resumo

- A segunda lei da termodinâmica nos indica a direção de um dado processo.
- Entropia é uma função de estado e, portanto, o valor de  $\Delta S$  independe do modo como ela é calculada (se reversível ou irreversivelmente).
- Os processos naturais são espontâneos e irreversíveis. São aqueles que, sob condições definidas, ocorrem em uma dada direção. O caminho inverso, sob essas mesmas condições, não é possível. Processos reversíveis são os que são realizados em infinitas etapas. São idealizações, mas que, no entanto, facilitam o cálculo da variação de entropia.
- O valor da variação de entropia em um processo reversível indica a direção em que o processo está seguindo. Se  $\Delta S > 0$  o processo é espontâneo (irreversível) na direção indicada. Se  $\Delta S < 0$  o processo não é espontâneo e se  $\Delta S = 0$  (isentrópico), o processo é reversível.

## Informações sobre a próxima aula

Na próxima aula, você irá aprender que espontaneidade de um processo não é apenas ter  $\Delta S$  maior que zero. É um balanço entre energia entálpica (relativa à entalpia) e energia entrópica (relativa à entropia). Você vai aprender sobre energia livre de Gibbs e trabalho útil.

## Referências bibliográficas

ATKINS, P.; JONES, L., **Princípios de Química**. Questionando a vida moderna e o meio ambiente. Bookman, 1999.

BRADY, James, E.; HUMISTON, Gerard, E. **Química Geral**. Vol 1. 1996.

RUSSEL, J.B. **Química Geral**. 2ª edição. McGraw-Hill do Brasil.

## Um pouco de poesia...

### Segunda Lei

Tudo o que  
vou sendo  
é como  
a entropia:  
aquela desordem  
caótica  
que misteriosa  
galga o tempo e  
gera poços  
de harmonia...



Fonte: Livro “ *Quase Poesia Quase Química*” João Paiva, Centenário da Sociedade Portuguesa de Química, SPQ, 2012

<http://www.poesia.jcpaiva.net/quasepoesia/index.htm>

**AULA 16**

## Energia Livre de Gibbs

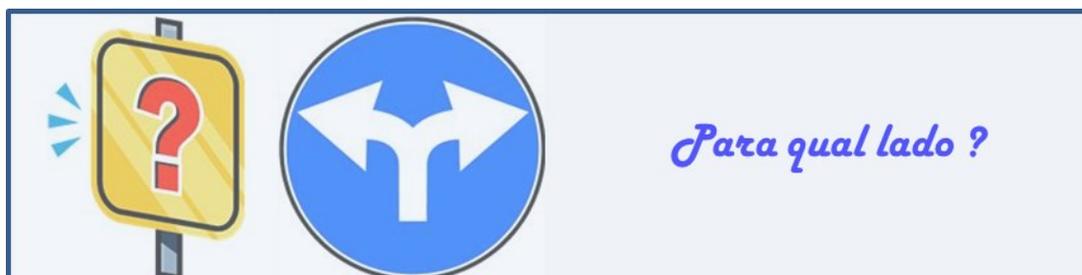
### **META**

Conceituar energia livre de Gibbs e definir processos espontâneos e em equilíbrio.

### **OBJETIVO**

Esperamos que, após o estudo do conteúdo desta aula, você seja capaz de:

1. aplicar os conceitos de energia livre de Gibbs e Processos espontâneos e em equilíbrio na resolução de problemas.
2. calcular a variação da energia livre de Gibbs nas reações químicas.
3. verificar se um processo é espontâneo ou não.



Uma reação segue espontaneamente para a direita ou para a esquerda? É a variação de entalpia ou a variação de entropia que indica a direção de um processo?

Nem uma e nem outra!

A espontaneidade e o equilíbrio de um processo ou de uma reação química não são apenas definidos pela variação de entalpia da reação ( $\Delta H$ ) e nem apenas pela variação de entropia ( $\Delta S$ ).

Vamos averiguar.

Reações endotérmicas, que absorvem energia (a entalpia dos produtos é maior que a dos reagentes), também podem ocorrer espontaneamente. Vejamos o caso da fusão do gelo, que você viu na Aula 14. Essa mudança de fase é um processo endotérmico e é, como você sabe, um processo natural (espontâneo) quando o gelo é deixado ao ambiente ( $T > 0^{\circ}\text{C}$ ). Sendo assim, nem sempre o fato de uma reação ser endotérmica é razão para que ela não seja espontânea.

A razão do gelo transformar-se em água espontaneamente tem a ver também com a variação de entropia na mudança de fase. Na Aula 15, você aprendeu que nessa transformação há uma variação positiva da entropia (não só numérica, também porque a entropia de líquidos é maior que a de sólidos).

Agora vem a pergunta: como considerar essas duas variações? Isto é, como juntá-las para obtermos uma resposta conclusiva?

Então, o que você pode concluir para responder à pergunta acima é: devemos considerar as variações de entalpia e de entropia, num dado processo, para sabermos se ele será espontâneo ou não.

### 1. Função Energia livre de Gibbs (G)

Você acabou de verificar que não podemos falar em processos ou reações espontâneas, considerando apenas os valores de  $\Delta H$  ou de  $\Delta S$ . Portanto, uma nova função (G) deve incluir essas duas variáveis, H e S, que nos ajudará a prever o comportamento de processos químicos.

A função Energia livre de Gibbs (**G**) é definida como:

$$\mathbf{G = H - TS}$$

onde, **H** é a entalpia, **T** é a temperatura (em Kelvin) e **S** é a entropia.

H e S são funções de estado e T é uma variável de estado; logo, G também é, e por consequência sua variação pode ser calculada, usando apenas o conhecimento de seus valores inicial e final.

Observe que para que G tenha unidade de energia foi necessário multiplicar a entropia pela temperatura, pois S tem unidade de energia/grau (J/K ou cal/K).

Um sistema que, no estado 1, tenha entalpia  $H_1$  e entropia  $S_1$  e que sofra um processo que o faça ir para o estado 2, com entalpia  $H_2$  e entropia  $S_2$ , apresentará uma variação de G ( $\Delta G$ ) dada por:

$$G_1 = H_1 - TS_1 \quad \rightarrow \quad G_2 = H_2 - TS_2$$

$$\text{Como: } \Delta G = G_2 - G_1 \Rightarrow \Delta G = (H_2 - TS_2) - (H_1 - TS_1)$$

$$\Rightarrow \Delta G = (H_2 - H_1) - T(S_2 - S_1)$$

$$\mathbf{\Delta G = \Delta H - T\Delta S}$$

onde admitimos que a temperatura permanece constante e igual a T.

### 1.1. Condições de espontaneidade e equilíbrio

A relação acima é usada para verificarmos se um processo ou uma reação é espontânea na direção direta ou não. Os seguintes fatores indicam se um processo é espontâneo ou não, veja:

- Os sistemas tendem para um estado de mais baixa energia

$$\Delta H < 0 \quad \text{ou} \quad H_{\text{produtos}} < H_{\text{reagentes}}$$

- Os sistemas tendem para um estado mais desorganizado (maior entropia).

$$\Delta S > 0 \quad \text{ou} \quad S_{\text{produtos}} > S_{\text{reagentes}}$$

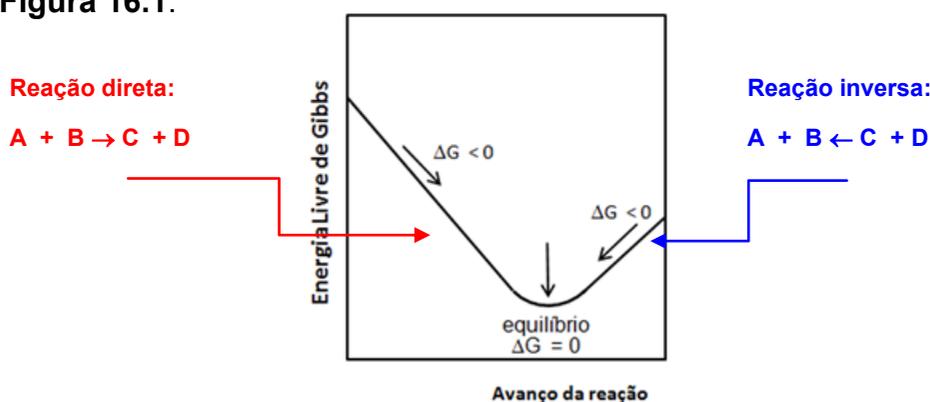
- Processos não espontâneos**

Nos processos não espontâneos, à T e P constantes, a energia livre aumenta =>  $\Delta G > 0$

- Processos espontâneos**

Nos processos espontâneos, à T e P constantes, a energia livre diminui =>  $\Delta G < 0$

Uma reação ocorre espontaneamente, à T e P constantes, com diminuição da sua energia livre de Gibbs até que atinja o equilíbrio, onde  $\Delta G = 0$ . Veja a **Figura 16.1**.



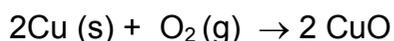
**Figura 16.1:** Diagrama apresentando a variação de energia livre de Gibbs com o avanço da reação.

Exemplo:

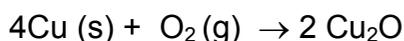
Seja a reação:  $A + B \rightarrow C + D$

Se o  $\Delta G$  desta reação for menor que zero, ela é espontânea no sentido direto da reação.

Se duas reações forem espontâneas, a mais favorável de ocorrer será aquela que tiver o menor valor de  $\Delta G$ . Um exemplo disso são as reações de oxidação de metais. Observe:



$$\Delta G = - 60,84 \text{ Kcal} \Rightarrow \Delta G_m = - 30,42 \text{ Kcal/mol} \quad (T = 298 \text{ K})$$



$$\Delta G = - 69,94 \text{ Kcal} \Rightarrow \Delta G_m = - 34,97 \text{ Kcal/mol} \quad (T = 298 \text{ K})$$

Ambas as reações são espontâneas. Entretanto, a reação de formação do  $\text{Cu}_2\text{O}$  é mais favorável, pois tem um valor de  $\Delta G$  mais negativo. Na natureza, encontramos os dois óxidos:  $\text{CuO}$  (cobre negro) e  $\text{Cu}_2\text{O}$  (cuprita).

**Condições de espontaneidade: T e P constantes  $\Rightarrow \Delta G < 0$**

Uma reação espontânea é um processo irreversível e a variação da energia livre de Gibbs é menor que zero. Quanto mais negativo for o valor de  $\Delta G$ , mais favorável é a reação na direção indicada.

Uma reação não espontânea tem  $\Delta G > 0$ .

**Condições de equilíbrio: a T e P constantes  $\Rightarrow \Delta G = 0$**

Uma reação em equilíbrio é um processo reversível e  $\Delta G = 0$

## Atividade 1

Atende ao Objetivo 1.

A dissolução do nitrato de amônio ocorre espontaneamente na água. Enquanto o  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  dissolve-se, a temperatura da água diminui. Quais são os sinais de  $\Delta H$ , de  $\Delta S$ , e de  $\Delta G$  para este processo?

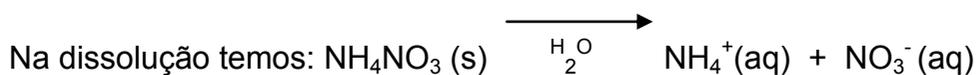
- a)  $\Delta H < 0$ ,  $\Delta S < 0$ ,  $\Delta G < 0$
- b)  $\Delta H < 0$ ,  $\Delta S > 0$ ,  $\Delta G < 0$
- c)  $\Delta H < 0$ ,  $\Delta S > 0$ ,  $\Delta G > 0$
- d)  $\Delta H > 0$ ,  $\Delta S > 0$ ,  $\Delta G < 0$
- e)  $\Delta H > 0$ ,  $\Delta S < 0$ ,  $\Delta G > 0$

### Resposta Comentada.

Letra d)

Se o processo é espontâneo, isso significa que  $\Delta G$  é menor que zero.

O problema também nos informa que a temperatura diminui durante a dissolução, o que significa que o sistema está retirando calor das vizinhanças; portanto,  $\Delta H$  é maior que zero (endotérmico). Além disso, como está havendo uma dissolução (maior desorganização do sistema)  $\Delta S$  é maior que zero.



### 1.2. Energia livre de Gibbs molar e Energia livre de Gibbs molar padrão

Do mesmo modo que fizemos com a entalpia, na Aula 14 e com a entropia na aula 15, podemos definir:

- energia livre molar como sendo:  $G_m = G/n$
- energia livre de Gibbs molar padrão como sendo:

$$G_m^0 = G_m (T, 1\text{bar}) = \text{energia livre de Gibbs molar padrão}$$

### 1.3. Unidades de Energia livre e Energia livre molar

As unidades de energia livre de Gibbs são: Joule (J) ou seu múltiplo, o quilojoule (kJ), no SI, ou caloria (cal) ou seu múltiplo quilocaloria (kcal).

As unidades de energia livre molar de Gibbs são: J/mol ou kJ/mol, no SI ou cal/mol ou kcal/mol.

### 2. Função de Gibbs e processos reversíveis e irreversíveis

- **processos reversíveis, à T e P constantes.**

Você aprendeu nas aulas 14 e 15 que:

$$\Delta H = q_p \text{ e } \Delta S = q_p/T \Rightarrow \Delta G = q_p - T(q_p/T)$$

então, em processos reversíveis a T e P constantes

= >

$$\Delta G_{\text{rev}} = 0$$

- **processos irreversíveis (espontâneos) e adiabáticos.**

Das aulas 14 e 15, você aprendeu que:

$\Delta S > 0$  nos processos irreversíveis e que  $\Delta H = 0$  nos processos adiabáticos

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \Rightarrow -T\Delta S = \Delta G - \Delta H \Rightarrow \Delta S = (\Delta H - \Delta G)/T$$

$$\text{Se, } \Delta S > 0 \Rightarrow (\Delta H - \Delta G)/T > 0 \Rightarrow \Delta H - \Delta G > 0$$

$$\text{Se, } \Delta H = 0 \Rightarrow -\Delta G > 0$$

= >

$$\Delta G_{\text{irr}} < 0$$

## Atividade 2

Atende aos Objetivos 1 e 2.

Um sistema, com 50 mols, realiza um processo que necessita de 120 kJ (endotérmico) e sua entropia varia de 250 J/K. Tudo a  $T = 30^{\circ}\text{C}$ . Qual será a variação da energia livre molar?

### Resposta Comentada.

$$\Delta H = 120 \text{ kJ} = 120 \times 10^3 \text{ J}$$

$$\text{Como } \Delta G = \Delta H - T\Delta S \Rightarrow \Delta G = 120 \times 10^3 - 303 \times 250 = 44250 \text{ J} \\ \Rightarrow 44,25 \text{ kJ.}$$

$$\text{Como são 50 mols } \Rightarrow \Delta G_m = 44,25/50 = 0,885 \text{ kJ/mol.}$$

### 3. Influência da temperatura em $\Delta G$

Pelo o que você acabou de aprender, existe um balanço energético entre entalpia e entropia que é influenciado pela temperatura, o qual gera valores positivos ou negativos de  $\Delta G$ . A **Tabela 16.1** apresenta diferentes situações de atuação da temperatura. Vejamos.

**Tabela 16.1** Influência da temperatura no valor de  $\Delta G$

	Se $\Delta H$ for	e se $\Delta S$ for	$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ será
a)	- (exotérmica) favorável	+ favorável	- <b>espontânea</b>
b)	- (exotérmica) favorável	- desfavorável	<b>espontânea somente para temperaturas menores que <math>T = \Delta H/\Delta S</math></b>
c)	+ (endotérmica) desfavorável	+ favorável	<b>espontânea somente para temperaturas menores que <math>T = \Delta H/\Delta S</math></b>
d)	+ (endotérmica) desfavorável	- desfavorável	+ <b>não espontânea</b>

Na Tabela, “favorável” significa que a reação tem uma grande probabilidade de ocorrer. O fato de uma reação ser exotérmica significa que ela não precisa de calor para que ocorra logo, se espera que ela ocorra com facilidade. Por outro lado, se ela for endotérmica espera-se que ela tenha dificuldade para ocorrer (desfavorável), mas nem sempre isso acontece. O que irá definir se ela é espontânea ou não é o valor de  $\Delta G$  da reação conforme o exemplo da fusão do gelo visto acima.

No caso de valores de  $\Delta S$  positivos, conforme você viu na Aula 15, a reação tem grande probabilidade de ocorrer (2ª Lei da Termodinâmica). Se  $\Delta S$  for menor que zero, a reação no sentido direto não será espontânea (desfavorável)

Deve ser ressaltado que uma reação pode ser, termodinamicamente falando, espontânea e por isso espera-se que ela ocorra com facilidade. Entretanto devemos lembrar que uma reação tem um tempo definido para ocorrer o qual depende da sua velocidade de reação (cinética química). Um exemplo disso é a reação de combustão do carbono:



Entretanto, no caso de carbono sob forma de diamante essa reação é tão lenta que não percebemos essa combustão. Você não corre o risco de ver um anel de diamantes ser oxidado a gás carbônico após algum tempo!!!!

### Exemplos

**a) Quando  $\Delta H < 0$  (favorável) e  $\Delta S > 0$  (favorável)**

**=> conclusão  $\rightarrow \Delta G < 0$  espontânea**

Se, a  $T = 300 \text{ K}$ ,  $\Delta H = - 56 \text{ kJ}$  e se  $\Delta S = 36 \text{ J/K}$

**=>  $\Delta G = - 56 \times 10^3 - 300 \times (36) = - 66,8 \text{ kJ} \Rightarrow$  espontânea**

**b1) Quando  $\Delta H < 0$  (favorável) e  $\Delta S < 0$  (desfavorável) onde  $T < \Delta H/\Delta S$**

**conclusão  $\rightarrow \Delta G < 0$  espontânea**

Se, a  $T = 300 \text{ K}$ ,  $\Delta H = - 56 \text{ kJ}$  e se  $\Delta S = - 36 \text{ J/K}$

$\Rightarrow \Delta G = - 56 \times 10^3 - 300 (- 36) = - 45,2 \text{ kJ} \Rightarrow$  espontânea, pois  $T = 300 \text{ K}$  é menor que  $\Delta H/\Delta S = 56\,000/36 = 1555,6 \text{ K}$ .

**b2) Quando  $\Delta H < 0$  (favorável) e  $\Delta S < 0$  (desfavorável) onde  $T > \Delta H/\Delta S$   
conclusão  $\rightarrow \Delta G > 0$  não espontânea**

Se, a  $T = 500 \text{ K}$ ,  $\Delta H = - 10 \text{ kJ}$  e se  $\Delta S = - 36 \text{ J/K}$

$\Rightarrow \Delta G = - 10 \times 10^3 - 500 (- 36) = + 8 \text{ kJ} \Rightarrow$  não espontânea, pois  $T = 500 \text{ K}$  é maior que  $\Delta H/\Delta S = 10000/36 = 277,8 \text{ K}$ .

**c1) Quando  $\Delta H > 0$  (desfavorável) e  $\Delta S > 0$  (favorável) onde  $T < \Delta H/\Delta S$   
conclusão  $\rightarrow \Delta G > 0$  não espontânea**

Se, a  $T = 300 \text{ K}$ ,  $\Delta H = + 56 \text{ kJ}$  e se  $\Delta S = + 36 \text{ J/K}$

$\Rightarrow \Delta G = + 56 \times 10^3 - 300 (+ 36) = + 45,2 \text{ kJ}$

$\Rightarrow$  não espontânea, pois  $T = 300 \text{ K}$  é menor que  $\Delta H/\Delta S = 56000/36 = 1555,6 \text{ K}$ .

**c2) Quando  $\Delta H > 0$  (desfavorável) e  $\Delta S > 0$  (favorável) onde  $T > \Delta H/\Delta S$   
conclusão  $\rightarrow \Delta G < 0$  espontânea**

Se, a  $T = 500 \text{ K}$ ,  $\Delta H = + 10 \text{ kJ}$  e se  $\Delta S = + 40 \text{ J/K}$

$\Rightarrow \Delta G = + 10 \times 10^3 - 500 (+ 40) = - 10 \text{ kJ}$

$\Rightarrow$  espontânea, pois  $T = 500 \text{ K}$  é maior que  $\Delta H/\Delta S = 10000/40 = 250 \text{ K}$ .

**d) Quando  $\Delta H > 0$  (desfavorável) e  $\Delta S < 0$  (desfavorável)**

**conclusão  $\rightarrow \Delta G > 0$  não espontânea**

Se, a  $T = 300 \text{ K}$ ,  $\Delta H = + 10 \text{ kJ}$  e se  $\Delta S = - 36 \text{ J/K}$

$\Rightarrow \Delta G = + 10 \times 10^3 - 300 (- 36) = + 20800 \text{ J}$

$\Rightarrow$  não espontânea.

### Atividade 3

Atende ao Objetivo 1.

Considere os seguintes dados:  $\Delta H = 154 \text{ kJ}$  e  $\Delta S = 250 \text{ J/K}$ .

Acima de qual temperatura o processo será espontâneo?

### Resposta Comentada.

Um processo para ser espontâneo terá de ter um valor de  $\Delta G < 0$ , logo:

$$\text{Como } \Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

$$\text{se } \Delta G < 0 \Rightarrow \Delta H - T\Delta S < 0 \Rightarrow -T\Delta S < -\Delta H$$

$$\Rightarrow +T\Delta S > +\Delta H \Rightarrow T > \Delta H/\Delta S$$

$$\Rightarrow T > 154 \times 10^3 / 250$$

$$\Rightarrow T > 616 \text{ K}$$

### Atividade 4

Atende ao Objetivo 2.

(UEPA) Uma reação química apresentou, a 27°C, uma variação de entalpia igual a -224,52 kcal e uma variação de entropia igual a 1,5cal/ K.mol. A variação da energia livre de Gibbs para essa reação é:

- a) - 674,52 cal/mol
- b) - 674,52 kcal/mol
- c) - 224,97 kcal/mol
- d) - 224,97 cal/mol
- e) 674,52 kcal/mol

### Resposta Comentada

Letra c)

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

$$\Delta G = - 224,52 \times 10^3 - (273 + 27) \times 1,5$$

$$\Delta G = - 224520 - 450 = - 224970 = - 224,97 \text{ kcal/mol}$$

### 4. Cálculo de $\Delta G$ de uma reação

Podemos calcular  $\Delta G$  de reação de dois modos diferentes:

1) Usando o mesmo procedimento usado para o cálculo de  $\Delta H$  ou  $\Delta S$  vistos nas aulas 14 e 15. Vamos relembrar.

$$\Delta H^0_{\text{reaç}} = \sum (H^0_{\text{prod}}) - \sum (H^0_{\text{reag}}) \text{ ou}$$

$$\Delta H^0_{\text{reaç}} = \sum (n_{\text{prod}} H^0_{\text{m}}(\text{prod})) - \sum (n_{\text{reag}} H^0_{\text{m}}(\text{reag}))$$

$$\Delta S^0_{\text{reaç}} = \sum (S^0_{\text{prod}}) - \sum (S^0_{\text{reag}}) \text{ ou}$$

$$\Delta S^0_{\text{reaç}} = \sum (n_{\text{prod}} S^0_{\text{m}}(\text{prod})) - \sum (n_{\text{reag}} S^0_{\text{m}}(\text{reag}))$$

Sendo assim, temos:

$$\Delta G^0_{\text{reaç}} = \sum (G^0_{\text{prod}}) - \sum (G^0_{\text{reag}})$$

ou:

$$\Delta G^0_{\text{reaç}} = \sum (n_{\text{prod}} G^0_{\text{m}}(\text{prod})) - \sum (n_{\text{reag}} G^0_{\text{m}}(\text{reag}))$$

onde  $G^0_{\text{m}}$  é a *energia livre de Gibbs molar padrão* ( $G^0_{\text{m}} = G^0/n$  e  $G^0 = f(T, 1 \text{ bar})$ , do mesmo modo que  $H$  e  $S$ ) e  $n_{\text{prod}}$  e  $n_{\text{reag}}$  são os coeficientes estequiométricos dos produtos e dos reagentes, respectivamente.

2) usando a expressão  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ , com o cuidado de aplicá-la à reação.

$$\Delta G_{\text{reaç}} = \Delta H_{\text{reaç}} - T\Delta S_{\text{reaç}}$$

ou

$$\Delta G^0_{\text{reaç}} = \Delta H^0_{\text{reaç}} - T\Delta S^0_{\text{reaç}}$$

(quando a pressão for 1 bar)

Em geral, os valores de  $\Delta H$  são apresentados em kJ ou kcal e de  $\Delta S$  em J/K ou cal/K. Portanto, ao fazer os cálculos de  $\Delta G$  pela relação  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$  (quer seja num processo ou em uma reação), você não pode esquecer que tem de acertar as unidades, pois  $\Delta S$  é três ordens de grandeza menor que  $\Delta H$ .

### Atividade 5

Atende ao Objetivo 3.

(PUC – MG) Os  $\Delta G^0_f$  da glicose e etanol, em solução aquosa, são:

-219,20 e - 43,40 Kcal/mol, respectivamente, e o  $\Delta G_f^0$  do dióxido de carbono gasoso é - 94,30 Kcal/mol. A 25°C, o  $\Delta G^0$ , em Kcal/mol, da reação:



é:

### Resposta Comentada



$$\Delta G_{\text{reaç}}^0 = \sum (n_{\text{prod}} G_{\text{m (prod)}}^0) - \sum (n_{\text{reag}} G_{\text{m (reag)}}^0)$$

$$\Delta G_{\text{reaç}}^0 = [2 \times G_{\text{m CO}_2}^0 + 2 \times G_{\text{m etanol}}^0] - [G_{\text{m glicose}}^0]$$

$$\Delta G_{\text{reaç}}^0 = 2 \times (-94,30) + 2 \times (-43,40) - (-219,20)$$

$$\Delta G_{\text{reaç}}^0 = -188,60 - 86,80 + 219,20 = -56,2 \text{ kcal.}$$

Como essa reação é para 1 mol, temos:  $\Delta G_{\text{reaç}}^0 = -56,2 \text{ kcal/mol}$

## 5. Energia livre de Gibbs e Trabalho útil

Você viu até agora a definição de energia livre de Gibbs e como ela pode ser calculada em diferentes situações. Entretanto, fica a pergunta: por que  $\Delta G$  é chamada de energia livre?

Se aprofundarmos nosso estudo, poderemos, após algumas manipulações matemáticas, chegarmos à seguinte resposta:

$$\text{Em processos reversíveis, à T e P constantes,}$$
$$\Delta G = \text{trabalho útil}$$

onde trabalho útil é todo trabalho que não é de volume (expansão ou contração). É o trabalho que pode ser extraído de um processo.

Sendo assim, energia livre de Gibbs pode ser vista como a quantidade de energia, à T e P constantes, disponível para realizar um trabalho que não é de volume. Exemplo: as pilhas operam reversivelmente e a energia química é transformada em energia elétrica.

Essa energia produzida pelas pilhas é trabalho útil (trabalho elétrico) e é igual a  $\Delta G$  (exceto pelo sinal).

Então,

**$\Delta G$  é energia livre porque é energia disponível para realizar trabalho.**

Atende ao Objetivo 3.

### Atividade 6

Qual a energia disponível para sustentar a atividade muscular e nervosa na combustão de 180g de glicose ( $C_6H_{12}O_6$ ) ?  $T = 37^\circ C$ .

Dados:

Reação de combustão  $C_6H_{12}O_6 (s) + O_2 (g) \Rightarrow CO_2 (g) + H_2O (g)$

$$\Delta H^0_{\text{comb (glicose)}} = - 2828 \text{ kJ/mol}$$

$$S^0_{\text{m (C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6)} = 211,7 \text{ J/mol.K}$$

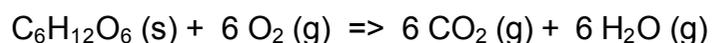
$$S^0_{\text{m (O}_2)} = 204,4 \text{ J/mol.K}$$

$$S^0_{\text{m (CO}_2)} = 213,3 \text{ J/mol.K}$$

$$S^0_{\text{m (H}_2\text{O)}} = 190,4 \text{ J/mol.K}$$

### Resposta Comentada

Primeiro, observe que a reação não está balanceada; portanto, é necessário balanceá-la:



Para calcular a energia disponível, você deve calcular  $\Delta G$  da reação.

Como  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ , falta apenas calcular  $\Delta S$ , com os valores das entropias molares padrão dos componentes da reação, já que  $\Delta H$  é dado no problema.

$$\Delta S_{\text{reaç}}^0 = \sum (n_{\text{prod}} S_{\text{m}}^0(\text{prod})) - \sum (n_{\text{reag}} S_{\text{m}}^0(\text{reag}))$$

$$\Delta S_{\text{reaç}}^0 = [6 \times S_{\text{m}}^0(\text{H}_2\text{O}) + 6 \times S_{\text{m}}^0(\text{CO}_2)] - [6 \times S_{\text{m}}^0(\text{O}_2) + S_{\text{m}}^0(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6)]$$

$$\Delta S_{\text{reaç}}^0 = [6 \times 190,4 + 6 \times 213,3] - [6 \times 204,4 + 211,7]$$

$$\Delta S_{\text{reaç}}^0 = 2422,2 - 1438,1 = 984,1 \text{ J/K}$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

$$\Delta G = -2828 \times 10^3 \text{ J/mol} - (273 + 37) = 984,1 \text{ J/K}$$

$$\Delta G^0 = -3133071 \text{ J ou } 3133,07 \text{ kJ, para 1 mol de glicose queimada.}$$

Como são 180g de glicose e a massa molar da glicose é 180 g/mol => a energia disponível é 3133,07 kJ.

### Conclusão

A energia livre de Gibbs é uma função de estado que permite prever a espontaneidade ou o equilíbrio de um processo químico.

Como você verá na próxima aula, ela é um parâmetro importante na dedução das constantes de equilíbrio de uma reação química. Além disso, essa função de estado é muito utilizada pelos termodinâmicos nas questões que envolvem equilíbrio de fases (líquido-vapor, sólido-líquido e outras). Podemos citar também os processos osmóticos que ocorrem nas membranas celulares; todo o processo de osmose é regulado pela diferença  $G_m$  (chamado de potencial químico pelos termodinâmicos) entre as partes interna e externa da célula.

Atende aos Objetivos 2 e 3.

### Atividade final 1

Numa determinada reação, que ocorre a  $37^\circ\text{C}$ , a variação de entalpia é de  $-162 \text{ kJ/mol}$  e a variação de entropia é de  $-186 \text{ J/mol.K}$ .

- Calcule a variação de energia livre de Gibbs.
- A reação é espontânea?

### Resposta Comentada

a)  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$

$$\Delta G = -162 \times 10^3 - (273 + 37) \times (-186)$$

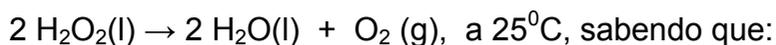
$$\Delta G = -162000 - (310) \times (-186) \quad \Delta G = -104340 \text{ J/mol} = -104,34 \text{ kJ/mol}$$

b) Como  $\Delta G < 0$  a reação é espontânea.

### Atividade final 2

Atende ao Objetivo 3.

O Peróxido de hidrogênio é usado em medicina como agente antibacteriano. A decomposição dele se dá segundo a reação abaixo. Calcule  $\Delta G$  da reação



$$G_{\text{m,f}}^0(\text{H}_2\text{O}_2(\text{l})) = -120,35 \text{ kJ/mol},$$

$$G_{\text{m,f}}^0(\text{H}_2\text{O}(\text{l})) = -237,13 \text{ kJ/mol},$$

$$G_{\text{m,f}}^0(\text{O}_2(\text{g})) = 0 \text{ kJ/mol}.$$

### Resposta Comentada

$$\Delta G_{\text{reaç}}^0 = \sum (n_{\text{prod}} G_{\text{m}}^0(\text{prod})) - \sum (n_{\text{reag}} G_{\text{m}}^0(\text{reag}))$$

$$\Delta G_{\text{reaç}}^0 = (0 + 2 \times (-237,13)) - (2 \times (-120,35))$$

$$\Delta G_{\text{reaç}}^0 = -474,26 + 240,70 = -233,56 \text{ kJ}$$

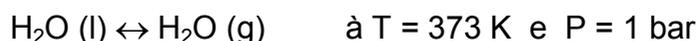
### Atividade final 2

Atende ao Objetivo 1.

Em uma transição de fases, coexistem duas fases em equilíbrio. Calcule a entalpia de vaporização da água em seu ponto de ebulição normal ( $T_{\text{eb}}^0 = 100^\circ\text{C}$ ), sabendo que:

$$S^0[\text{H}_2\text{O}(\text{l})] = 69,9 \text{ J/mol.K} \text{ e } S^0[\text{H}_2\text{O}(\text{g})] = 188,8 \text{ J/mol.K}.$$

### Resposta Comentada



No equilíbrio, você sabe que:  $\Delta G^0 = 0$

Além disso, você também sabe que  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$

Logo, no equilíbrio  $\Rightarrow \Delta H = T\Delta S$  que no estado padrão dá:  $\Delta H^0 = T\Delta S^0$

Agora, vamos calcular  $\Delta S^0$  da reação:  $\Delta S^0 = ( S^0_{\text{H}_2\text{O (g)}} - S^0_{\text{H}_2\text{O (l)}} )$

$$\Rightarrow \Delta S^0 = 188,8 - 69,9 = 118,9 \text{ J/mol.K}$$

$$\Rightarrow \Delta H^0 = 373 \times 118,9 = 44349,7 \text{ J/mol} = 44,35 \text{ kJ/mol}$$

Observe que as unidades do problema, são todas molares (J/mol.K), portanto, a unidade de  $\Delta H^0$  também o é e, sendo assim o valor de 44,35 kJ é para 1mol de água.

Para sabermos a entalpia de vaporização de uma massa de água que gere um valor de mols maior que um, devemos multiplicar a quantidade de mols pelo valor de delta H equivalente a um mol que é: 44,35 KJ.

Por exemplo:

Para uma massa de: 5400 g  $\Rightarrow n = 5400/18 = 300$  mols logo,  $\Delta H^0 = 44,35 \text{ kJ/mol} \times 300 \text{ mol} = 13305 \text{ kJ}$

### Resumo

- Nesta aula, você aprendeu mais uma função importante da termodinâmica que trata de espontaneidade de uma reação - a Energia Livre de Gibbs (G).
- Em qualquer processo sofrido ou realizado por um sistema, se houver variação de entalpia e/ou entropia, a sua espontaneidade ou equilíbrio ocorrerá dependendo do balanço energético entre essas duas funções de estado através da relação  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ , onde T é uma constante e no processo não há realização de trabalho útil. A saber:

- Se  $\Delta G > 0$  (à T e P constantes), a reação não é espontânea;
- Se  $\Delta G = 0$  (à T e P constantes), a reação está em equilíbrio - processo reversível;
- Se  $\Delta G < 0$  (à T e P constantes), a reação é espontânea - processo irreversível.

### Informações sobre a próxima aula

Na próxima aula, você vai aprender sobre os fatores que influenciam o equilíbrio químico de uma reação. Vai conhecer o Princípio de Le Chatelier e os aspectos termodinâmicos que envolvem o equilíbrio químico.

### Referências bibliográficas

ATKINS, P.; JONES, L., **Princípios de Química**. Questionando a vida moderna e o meio ambiente. Bookman, 1999.

BRADY, James, E.; HUMISTON, Gerard, E. **Química Geral**. Vol 1. 1996.

RUSSEL, J.B. **Química Geral**. 2ª edição. McGraw-Hill do Brasil.

## AULA 17

### Equilíbrio Químico

#### META

Conceituar equilíbrio químico nos aspectos termodinâmicos, identificando os fatores que influenciam no deslocamento do equilíbrio. Apresentar o Princípio de Le Chatelier.

#### OBJETIVO

Esperamos que, após o estudo do conteúdo desta aula, você seja capaz de:

1. identificar as condições nas quais uma reação encontra-se em equilíbrio.
2. calcular o quociente de reação ( $Q$ ) e a constante de equilíbrio ( $K_p$  e  $K_c$ ) a partir do cálculo de  $\Delta G^0$  de uma reação química.
3. calcular a constante de equilíbrio para uma reação química em função de pressão e concentração.
4. calcular grau de equilíbrio de uma reação química.
5. verificar a influência dos fatores que alteram o equilíbrio de uma reação.

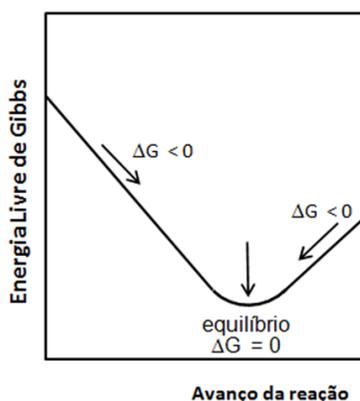


Condições de espontaneidade e de equilíbrio de processos termodinâmicos foram abordadas nas últimas aulas. Se através da termodinâmica podemos inferir se uma reação está em equilíbrio ou não, é agora adequado que a utilizemos para definir as constantes de equilíbrio, que você já aprendeu no Ensino Médio, utilizando outro método de abordagem (velocidade de reação e lei da ação das massas).

Na Aula 16, você aprendeu que a expressão  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$  é válida para qualquer transformação (física ou química). No caso de uma reação química, quanto mais energia livre (G) a reação disponibiliza, maior quantidade de produtos será produzida.

À medida que a reação avança espontaneamente, à temperatura e pressão constantes,  $\Delta G$  vai diminuindo até que  $\Delta G$  iguale-se a zero, isto é,  $\Sigma G_{\text{prod}} = \Sigma G_{\text{reag}}$ , e a reação entra em equilíbrio.

Entretanto, em muitas reações, os produtos podem reagir e transformarem-se nos reagentes. Nesse caso, a reação é reversível e  $\Delta G$ , na reação inversa volta a diminuir. Veja, na **Figura 17.1**, de modo esquemático, como isso ocorre.



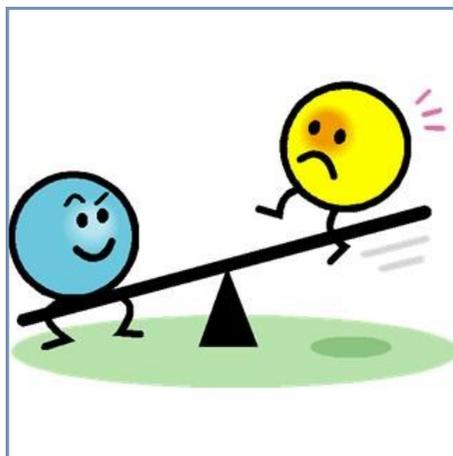
**Figura 17.1:** Avanço de uma reação química reversível. No ponto de mínimo da curva =>  $\Sigma G_{\text{prod}} = \Sigma G_{\text{reag}}$ .

## 1. Equilíbrio e tipos de equilíbrios

Nós temos falado algumas vezes de equilíbrio, inclusive de equilíbrio termodinâmico, mas não falamos ainda sobre equilíbrio químico.

Mas, o que é equilíbrio? E que tipos de equilíbrio você conhece?

Vamos começar nos lembrando de uma gangorra. Imagine duas crianças de pesos bem próximos, subindo numa gangorra, **Figura 17.1**. No início, a gangorra pende para o lado no qual a primeira criança sentou, certo? Agora, imagine a segunda criança, sentando do lado oposto. O que ocorre? A gangorra oscila até atingir um ponto de equilíbrio, pois as duas crianças têm praticamente o mesmo peso. A não ser que alguém coloque mais uma criança ou apoie-se em um dos lados da gangorra, ela permanecerá na horizontal (em equilíbrio). Assim, é preciso que haja uma ação externa para alterar a posição da gangorra.



Fonte: <http://officeimg.vo.msecnd.net/en-us/images/MH900435268.jpg>

**Figura 17.1:** A maior força, exercida pelo boneco da esquerda, alterou o equilíbrio da gangorra.

Como você pode ver, o princípio que rege um equilíbrio já é bem conhecido de todos nós desde a infância, ainda que intuitivamente.

Agora, observe que para cada tipo de equilíbrio exemplificado a seguir haverá em comum a necessidade de um contraponto onde forças opostas serão neutralizadas de forma a se apresentarem com uma aparente estabilidade, que conhecemos como “equilíbrio”. Digo “aparente” porque você verá que para que esta estabilidade seja mantida várias ações estão acontecendo concomitantemente entre as partes envolvidas no equilíbrio, independente do tipo apresentado.

Assim, existem vários tipos de equilíbrio:

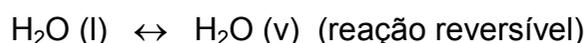
- mecânico – ex: uma bola caindo de uma grande altura, em velocidade constante, está em equilíbrio mecânico. Isto porque no início da queda a bola é acelerada devido ao seu peso. Depois de um tempo em queda acelerada, o peso da bola iguala-se ao empuxo exercido pelo ar sobre a bola, o que acarreta em um equilíbrio onde a velocidade permanece constante.
- estático – ex: um livro em repouso sobre uma mesa.
- dinâmico – ex: um acrobata andando em cima de uma corda está em equilíbrio dinâmico. Isto porque a todo movimento que realiza ele necessita corrigir sua postura para não cair. Quando ele faz isso, o equilíbrio é atingido, mas não permanece, pois um novo movimento faz com que ele saia do equilíbrio. Novamente, ele necessita corrigir sua postura. E assim sucessivamente.
- térmico – dois corpos de temperaturas diferentes, colocados juntos até que ambos atinjam a mesma temperatura (Aula 14).
- termodinâmico – quando ocorrem simultaneamente equilíbrios: mecânico, térmico e químico.
- químico – ex: reações reversíveis.

Este último tipo de equilíbrio será o foco desta aula.

## 1. Equilíbrio Químico

Ao observarmos a ebulição da água em um sistema fechado (aquele onde há apenas troca de energia), como o da **Figura 17.3**, verificamos que o volume de líquido não se altera. Isso acontece, pois parte da água que evaporou, ao encontrar uma superfície mais fria, condensa-se, mantendo assim o volume da fase líquida constante. Esse processo, se não houver perda de massa (vapor escapando) manter-se-á assim.

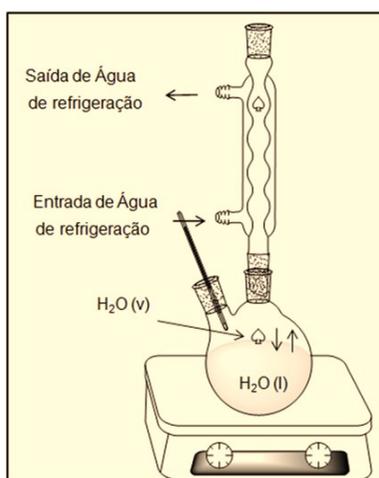
Dizemos, nesse caso, que o equilíbrio dinâmico foi atingido, pois o número de moléculas de água líquida que passa para a fase de vapor é igual ao número de moléculas de água vapor que passa para a fase líquida. Esse equilíbrio é representado por:



onde:  $\text{H}_2\text{O (l)} \rightarrow \text{H}_2\text{O (v)}$  vaporização da água (reação direta)

$\text{H}_2\text{O (l)} \leftarrow \text{H}_2\text{O (v)}$  condensação da água (reação inversa)

Como é uma mudança de fase (vaporização ou condensação), a temperatura e a pressão permanecem constantes e, como você aprendeu na **Aula 16**, esse processo é reversível e tem  $\Delta G = 0$ .



Fonte: Mendes & Campos.

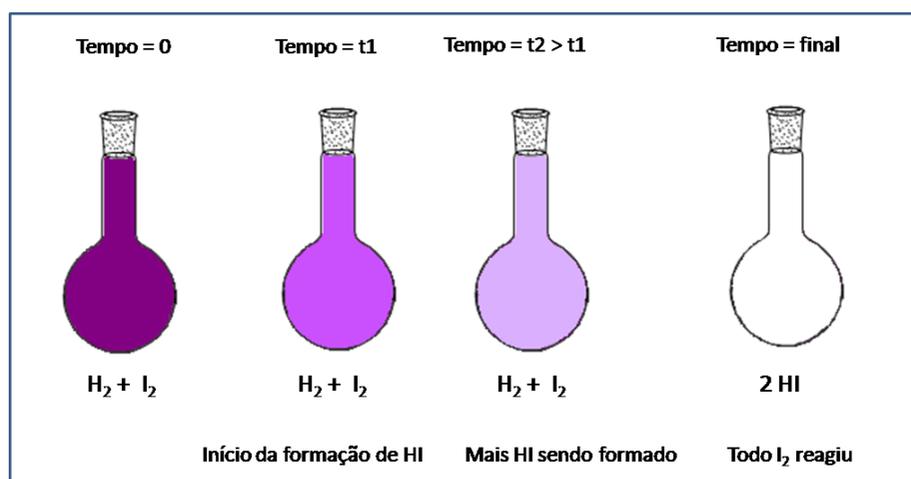
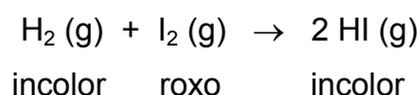
**Figura 17.3:** Sistema fechado – Equilíbrio dinâmico durante a mudança de fase (vaporização e liquefação) da água.

**Vamos recordar:**

A espontaneidade de uma reação, à temperatura e pressão constantes, é expressa pelo valor da energia livre de Gibbs da reação.

- Quando  $\Delta G_{\text{reaç}} < 0$ , a reação direta é espontânea,
- Quando  $\Delta G_{\text{reaç}} > 0$ , a reação inversa é espontânea,
- Quando  $\Delta G_{\text{reaç}} = 0$ , a reação está em equilíbrio.

Outro exemplo de reação em equilíbrio é a de formação do ácido iodídrico (HI), um gás incolor, a partir da reação (cujo andamento ao longo do tempo está representado na **Figura 17.4**):



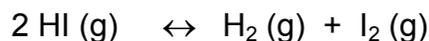
Fonte: Mendes & Campos

**Figura 17.4:** Formação do ácido iodídrico, gasoso, a partir da reação de hidrogênio e iodo. Essa reação é usada para produção do ácido com alto teor de pureza.

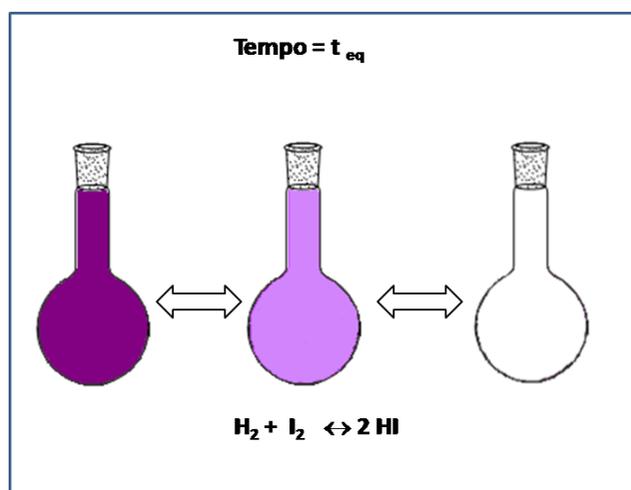
À medida que a reação se processa, a cor roxa do iodo deve, segundo a reação direta, diminuir, indicando que HI está sendo formado ou que iodo escapou. Como o sistema é fechado, não há escapamento de gás; logo, a conclusão é de que HI se formou.

Entretanto, o que se observa é a formação de uma cor intermediária; nem

roxo forte, que indica que o iodo reagiu pouco, nem incolor, que indica que o iodo reagiu totalmente. A cor intermediária indica que as moléculas de HI formadas estão se decompondo e formando iodo segundo a reação:



Ao atingir o equilíbrio, a cor resultante será levemente roxa, conforme **Figura 17.5**.



Fonte: Mendes & Campos

**Figura 17.5:** Reação de formação de HI no estado de equilíbrio químico. A cor do frasco do meio representa um roxo de tonalidade intermediária entre o roxo do  $\text{I}_2$  (primeiro frasco) e o incolor do HI (último frasco)

**Equilíbrio químico só ocorre em sistemas fechados**

### **3. Energia Livre e Equilíbrio Químico numa reação com gases**

Você acabou de lembrar que, a T e P constantes, se  $\Delta G$  é igual a zero, a reação está em equilíbrio. Vamos aproveitar essa condição termodinâmica para desenvolver algumas relações ligadas ao equilíbrio químico.

Vamos começar aplicando essa condição a uma reação em sistemas gasosos:



Você já aprendeu que, para um gás ideal:  $G_m = G_m^0 + RT \ln p$

onde:  $G_m$  é a energia de Gibbs molar, à pressão  $p$  do gás (em bar);  $G_m^0$  é a energia de Gibbs molar à pressão de 1 bar.

Quando a pressão ( $p$ ) do gás for 1 bar  $\Rightarrow G_m = G_m^0$ , pois  $\ln 1 = 0$

$$\Delta G_{\text{reaç}} = \sum G_{m,\text{prod}} - \sum G_{m,\text{reag}} = G_{m,B} - G_{m,A}$$

Considerando que as pressões de A e B na reação (mistura de gases) são  $p_A$  e  $p_B$  (**pressões parciais de A e B**), respectivamente, e substituindo nas expressões de  $G_m$  e  $\Delta G_{\text{reaç}}$ , temos:

$$\Delta G_{\text{reaç}} = G_{m,B}^0 + RT \ln p_B - G_{m,A}^0 + RT \ln p_A$$

$$\Rightarrow \Delta G_{\text{reaç}} = G_{m,B}^0 - G_{m,A}^0 + RT [\ln p_B - \ln p_A]$$

$$\Rightarrow \Delta G_{\text{reaç}} = \underbrace{G_{m,B}^0 - G_{m,A}^0}_{\Delta G_{\text{reaç}}^0} + RT \ln [p_B / p_A]$$

$$\Rightarrow \Delta G_{\text{reaç}} = \Delta G_{\text{reaç}}^0 + RT \ln Q$$

onde  $Q$  é denominado quociente reacional.

#### Pressão parcial de um gás numa mistura de gases ideais

Quando você estudou gases, na Aula 4, você aprendeu que a pressão de um gás ideal puro é dada pela equação:  $P = nRT/V$ .

Quando temos uma mistura de gases ideais, a pressão de cada gás dentro da mistura é dada por:  $p_i = n_i RT/V$ , onde  $i$  significa qualquer um dos gases dessa mistura. O volume que esse gás  $i$  ocupa é  $V$  (o volume total), pois é como se esse gás estivesse sozinho dentro do frasco que contém a mistura. Isso só ocorre para gases ideais, nos quais não há força de interações entre as moléculas dos diferentes gases da mistura.

Sendo assim, **para um gás  $i$  numa mistura temos:  $p_i = n_i RT/V$ . A pressão  $p_i$  é chamada de **pressão parcial do gás  $i$** .**

Assim,  $[p_B / p_A]$  corresponde ao quociente reacional  $Q$ .

Ao atingir o equilíbrio, sabemos que:  $\Delta G_{\text{reaç}} = 0$ . Então:

$$0 = \Delta G^0_{\text{reaç}} + RT \ln K_p,$$

onde  $Q$  foi substituído por  $K_p$  (para informar que a reação está no equilíbrio)

$$\Rightarrow \Delta G^0_{\text{reaç}} = - RT \ln K_p$$

onde  $K_p = p_B/p_A$

$K_p$  é denominada *constante de equilíbrio* da reação de sistemas gasosos. As pressões  $p_A$  e  $p_B$  são as **pressões parciais de A e B no equilíbrio**.

Observe que a constante de equilíbrio foi obtida em função das variáveis de estado do sistema gasoso ( $T$ ,  $p_A$  e  $p_B$ ).

Pela relação obtida entre  $\Delta G^0_{\text{reaç}}$  e  $K_p$ , podemos concluir que:

- Se  $\Delta G^0_{\text{reaç}} > 0 \Rightarrow K_p < 1$  o que significa que  $p_A > p_B$ . O equilíbrio favorece a reação de formação de A.
- Se  $\Delta G^0_{\text{reaç}} < 0 \Rightarrow K_p > 1$  o que significa que  $p_B > p_A$ . O equilíbrio favorece a reação de formação de B.
- Se  $\Delta G^0_{\text{reaç}} = 0 \Rightarrow K_p = 1$  o que significa que  $p_A = p_B$ . Sistema em equilíbrio.

O valor de  $\Delta G^0_{\text{reaç}}$  nos informa o quanto o estado padrão está afastado do equilíbrio. Valores pequenos (próximos de 1) de  $\Delta G^0_{\text{reaç}}$  indicam proximidade do equilíbrio. Já valores grandes (afastados de 1) indicam o quanto a reação deve “andar” para que o equilíbrio seja atingido.

Lembre que  $\Delta G^0_{\text{reaç}} = \Sigma G^0_{\text{m,prod}} - \Sigma G^0_{\text{m,reat}} = \Sigma \Delta G^0_{\text{f,prod}} - \Sigma \Delta G^0_{\text{f,reat}}$ .  
(semelhante a  $\Delta H^0_{\text{reaç}}$ ).

*Quem é igual a zero no equilíbrio é  $\Delta G_{\text{reaç}}$  e não  $\Delta G^0_{\text{reaç}}$ .*

### Atividade 1

Atende ao Objetivo 1.

(Cefet-PR) Com relação ao equilíbrio químico, afirma-se:

- I. O equilíbrio químico só pode ser atingido em sistema fechado (onde não há troca de matéria com o Meio Ambiente).
- II. Em um equilíbrio químico, as propriedades macroscópicas do sistema (concentração, densidade, massa e cor) permanecem constantes.
- III. Em um equilíbrio químico, as propriedades microscópicas do sistema (colisões entre as moléculas e transformações de umas substâncias em outras) permanecem em evolução, pois o equilíbrio é dinâmico.

É(são) correta(s) a(s) afirmação(ões):

- a) Somente I e II
- b) Somente I e III
- c) Somente II e III
- d) Somente I
- e) I, II e III

### Resposta Comentada

Letra e)

Vamos analisar cada uma das proposições dadas.

I) Correta, porque se o sistema for aberto haverá perda de massa e o equilíbrio não será estabelecido.

II) Correta. No equilíbrio, as concentrações dos participantes da reação permanecem constantes, as cores também e as densidades também já que densidade,  $d = m/V$ . Como não há perda de massa, as densidades não mudam.

III) Correta. Um equilíbrio químico é sempre dinâmico.

## Atividade 2

Atende ao Objetivo 1.

(FAETEC) Nas condições ambientes, é exemplo de sistema em estado de equilíbrio uma:

- a) xícara de café bem quente;
- b) garrafa de água mineral gasosa fechada;
- c) chama uniforme de bico de Bunsen;
- d) porção de água fervendo em temperatura constante;
- e) tigela contendo feijão cozido.

### Resposta Comentada

Vamos comentar cada proposição:

- a) Não, pois no café há perda de vapor.
- b) Sim, pois a garrafa está fechada. Sistema fechado e água e CO<sub>2</sub> em equilíbrio.
- c) Não, pois a chama do bico de Bunsen é um sistema aberto, porque o oxigênio do ar participa da reação de combustão.
- d) Não, porque a água fervendo libera vapor => sistema aberto.
- e) Não, tigela com feijão => sistema aberto.

### 3.1. Energia livre e Constante de Equilíbrio - K<sub>c</sub>

Para qualquer reação do tipo



podemos, usando a mesma metodologia acima, escrever que:

$$\Delta G_{\text{reaç}}^0 = - RT \ln K_c \quad (\text{Lei do Equilíbrio})$$

com

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

onde  $[X]^x$  é igual à concentração molar do reagente ou produto X elevado ao seu respectivo coeficiente estequiométrico (x).

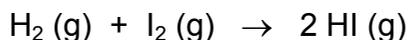
No caso,

X corresponde a: A, B, C ou D e

x corresponde aos coeficientes estequiométricos: a, b c ou d.

- **As concentrações de A, B, C e D são as concentrações molares dos reagentes e produtos no equilíbrio e não as concentrações iniciais.**
- **O valor de  $K_c$  depende da temperatura, pois  $\ln K_c = -\Delta G^0/RT$ .**
- **Quanto maior o valor de  $K_c$ , maior a quantidade de produto formado (maior o rendimento da reação).**
- **Para sólidos e líquidos puros, as concentrações molares no equilíbrio são iguais a 1.**

Exemplo de como utilizar a expressão da Lei de Equilíbrio: vamos considerar a reação de formação do ácido iodídrico (HI),



e calcular  $K_c$  por dois processos:

**i) Através do valor de  $\Delta G^0_{\text{reaç}}$ .**

Sabendo que:  $\Delta H^0_{\text{reaç}}$  de formação do HI é igual a 26,50 kJ/mol e que  $\Delta S^0_{\text{reaç}}$  de formação do HI é igual a 83,2 J/mol.K. Calcule  $K_c$  para a reação à temperatura de 298 K.

Resolução:

Você aprendeu, na Aula 16, que  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$

$$\Rightarrow \Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$$

$$\Rightarrow \Delta G^0 = 26,50 \times 10^3 - 298 \times 83,2 = -1706,4 \text{ J/mol}$$

$$\text{Como } \Delta G^0 = -RT \ln K_c \Rightarrow \ln K_c = -(-1706,4 / (8,314 \times 298))$$

$$\Rightarrow \ln K_c = 0,688$$

$$\Rightarrow K_c = e^{(0,688)} \cong 2$$

**ii) Através de valores de concentração, no equilíbrio, das espécies envolvidas.**

Se no equilíbrio as concentrações, em mol/L, de H<sub>2</sub>, I<sub>2</sub> e HI, forem respectivamente iguais a 4, 2 e 4, então:

$$K_c = \frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]} \Rightarrow K_c = \frac{[4]^2}{[4][2]} = 2$$

Comparação entre Q e K<sub>c</sub> para este exemplo.

Vamos comparar esse resultado com valores de quocientes das concentrações (Q) para entender o que acontece quando seus valores são maiores ou menores que K<sub>c</sub>.

*iii) se as concentrações fossem: 0,2 mol/L para o H<sub>2</sub> e para o I<sub>2</sub> e 0,4 para o HI obteríamos:*

$$Q = \frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]} = \frac{[0,4]^2}{[0,2][0,2]} = 4$$

$$4 > 2 \Rightarrow Q > K_c.$$

Logo, as concentrações de H<sub>2</sub> e I<sub>2</sub> estão menores que o valor da concentração de HI. Isto significa que HI deve ser consumido para que haja mais produção dos reagentes e a reação atinja o equilíbrio.

Conclusão:

Se Q > K<sub>c</sub>, então a concentração dos reagentes é menor que a dos produtos, o que resulta num deslocamento para a esquerda, aumentando a concentração dos reagentes e diminuindo a concentração do produto.

*iv) se as concentrações fossem: 0,4 mol/L para o H<sub>2</sub> e para o I<sub>2</sub> e 0,5 para o HI obteríamos:*

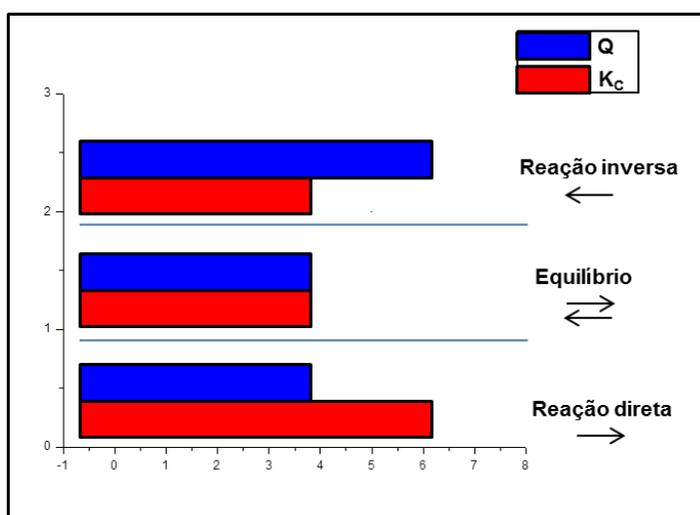
$$Q = \frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]} = \frac{[0,5]^2}{[0,4][0,4]} = 1,56$$

$$1,56 < 2 \Rightarrow Q < K_c.$$

Logo, a concentração de HI está menor do que seria o valor necessário para atingir o equilíbrio. Isto significa que mais HI deve ser produzido para que a reação atinja o equilíbrio.

Conclusão:

Neste caso, se  $Q < K_c$ , então a concentração dos reagentes é maior que a dos produtos o que resulta num deslocamento para a direita aumentando a concentração dos reagentes e diminuindo a concentração do produto.



Fonte: Mendes & Campos.

**Figura 17.6:** Comparação entre valores de Q e  $K_c$  para verificação do andamento de uma reação.

O valor da constante de equilíbrio indica a extensão com que a reação química favorece os reagentes ou os produtos no equilíbrio químico.

Para:

- Valores elevados de  $K_c$  (ou  $K_p$ ), maiores que  $10^3$ , o equilíbrio favorece fortemente os produtos;
- Valores intermediários de  $K_c$  (ou  $K_p$ ), entre  $10^{-3}$  e  $10^3$ , as concentrações de reagentes e produtos são praticamente iguais;
- Valores pequenos de  $K_c$  (ou  $K_p$ ), menores que  $10^{-3}$ , o equilíbrio favorece fortemente os reagentes.

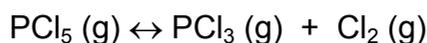
### 3.2. Cálculo das concentrações, no equilíbrio, a partir do conhecimento de $K_c$

Se tivermos a constante de equilíbrio de uma reação e as concentrações iniciais de reagentes, como posso determinar as concentrações no equilíbrio?

A partir dos seguintes exemplos, vamos ajudá-lo a responder a essa questão.

#### Exemplo

(Vunest – adaptada) Considere o equilíbrio a 25 °C:



Conhecendo-se as concentrações iniciais:  $[\text{PCl}_5]_i = 0,100 \text{ mol/L}$ ;  $[\text{Cl}_2]_i = 0,020 \text{ mol/L}$ ;  $[\text{PCl}_3]_i = 0$  e a concentração de  $\text{PCl}_5$  no equilíbrio, igual a 0,065, calcule o valor de  $K_c$ .

Resolução:

No início (tempo = 0) temos 0,1 mol/L de  $\text{PCl}_5$  e 0,02 mol/L de  $\text{Cl}_2$ .

Imagine que, após algum tempo,  $x$  mols/L de  $\text{PCl}_5$  tenham sido consumidos (decompostos).

Se  $x$  mols/L foram consumidos significa que  $x$  mols/L de  $\text{PCl}_3$  e de  $\text{Cl}_2$  foram produzidos, uma vez que a reação tem a proporção estequiométrica de 1:1:1.

Se haviam 0,02 mol/L de  $\text{Cl}_2$  no início, então, nesse intervalo de tempo, foram formados  $x$  mol/L de  $\text{Cl}_2$  e  $x$  mol/L de  $\text{PCl}_3$ .

No equilíbrio, teremos:  $[0,1 - x]$  mols/L de  $\text{PCl}_5$ ,  $(0,02 + x)$  mol/L de  $\text{Cl}_2$  e  $(0 + x)$  mols/L de  $\text{PCl}_3$ . Veja a tabela 17.1.

**Tabela 17.1:** Concentração de produtos e reagentes com o andamento da reação até o equilíbrio.

	PCl <sub>5</sub>	PCl <sub>3</sub>	Cl <sub>2</sub>
	Mol/L	Mol/L	Mol/L
Início	0,1	0	0,02
Reagente consumido	x		
Produto formado		x	0,02 + x
Equilíbrio	0,1 – x = 0,065	0 + x	0,02 + x

Fonte: Mendes & Campos

$x = 0,1 - 0,065 = 0,035 \Rightarrow$  No equilíbrio:  $[PCl_3] = 0,035$  e  $[Cl_2] = 0,055$

$$K_c = \frac{[PCl_3][Cl_2]}{[PCl_5]} = K_c = \frac{0,035 \times 0,055}{0,065} = 0,03 \text{ mol/L}$$

### Atividade 3

Atende ao Objetivo 3.

No equilíbrio, a uma dada temperatura,  $2 HI (g) \leftrightarrow H_2 (g) + I_2 (g)$ , encontramos as seguintes concentrações: 10 mol/L de H<sub>2</sub> e 0,01 mol/L de I<sub>2</sub>.

- Se a concentração de HI for igual a 10 mol/L qual será o valor de K<sub>c</sub> para esta reação?
- Se a reação fosse  $HI (g) \leftrightarrow \frac{1}{2} H_2 (g) + \frac{1}{2} I_2 (g)$  o valor de K<sub>c</sub> seria o mesmo?

### Resposta Comentada

$$a) K_c = \frac{[H_2][I_2]}{[HI]^2} \Rightarrow K_c = \frac{[10][0,01]}{[10]^2} \Rightarrow K_c = 10^{-3}$$

$$b) K_c = \frac{[H_2]^{1/2}[I_2]^{1/2}}{[HI]} \Rightarrow K_c = \frac{[10]^{1/2}[0,01]^{1/2}}{[10]} \Rightarrow K_c = 0,032$$

Observe que o valor de K<sub>c</sub> depende de como a reação é escrita. K<sub>c</sub> deve ser dado junto com a reação.

### 3.3. Relação entre $K_c$ e $K_p$

Para a reação  $aA + bB \leftrightarrow cC + dD$ , você aprendeu que:

$$K_p = \frac{(p_C)^c (p_D)^d}{(p_A)^a (p_B)^b} \quad \text{e} \quad K_c = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

Você vai ver agora que para facilitar os cálculos, a partir do conhecimento de uma delas, podemos calcular o valor da outra. Como então, podemos relacionar essas duas constantes?

Sabendo que para o gás  $i$ ,  $p_i = n_i RT/V = n_i/V (RT) = [i] (RT)$  (onde  $[i] = n_i/V =$  concentração do componente  $i$ ), substituindo essa relação, para cada componente, na expressão de  $K_c$  temos:

$$K_p = \frac{[C]^c (RT)^c [D]^d (RT)^d}{[A]^a (RT)^a [B]^b (RT)^b}$$

$$K_p = \frac{[C]^c [D]^d (RT)^{c+d-a-b}}{[A]^a [B]^b}$$

Como  $K_c = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$

temos;

=>

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n}$$

onde  $\Delta n = (n_c + n_d) - (n_a + n_b) = n_{\text{prod}} - n_{\text{reag}}$

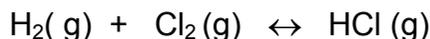
Se  $\Delta n = 0 \Rightarrow K_p = K_c$

Observe que  $K_p$  também depende da temperatura.

## Atividade 4

Atende ao Objetivo 3.

Seja a reação de formação de HCl a partir de hidrogênio e cloro:



No equilíbrio, a uma dada temperatura, as pressões parciais dos componentes são:  $p_{\text{H}_2} = 0,5 \text{ atm}$ ;  $p_{\text{Cl}_2} = 0,4 \text{ atm}$  e  $p_{\text{HCl}} = 0,6 \text{ atm}$ . Calcule o valor da constante de equilíbrio em termos de pressões parciais ( $K_p$ ).

### Resposta Comentada

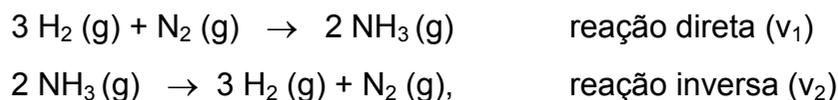
Devemos inicialmente balancear a reação  $\Rightarrow \text{H}_2(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g}) \leftrightarrow 2 \text{HCl}(\text{g})$ .

Usando a expressão de  $K_p$  obteremos: 
$$K_p = \frac{p_{\text{HCl}}^2}{p_{\text{H}_2} p_{\text{Cl}_2}} = \frac{0,6^2}{0,5 \times 0,4} = 1,8$$

## 4. Equilíbrio Químico e Velocidade de reação

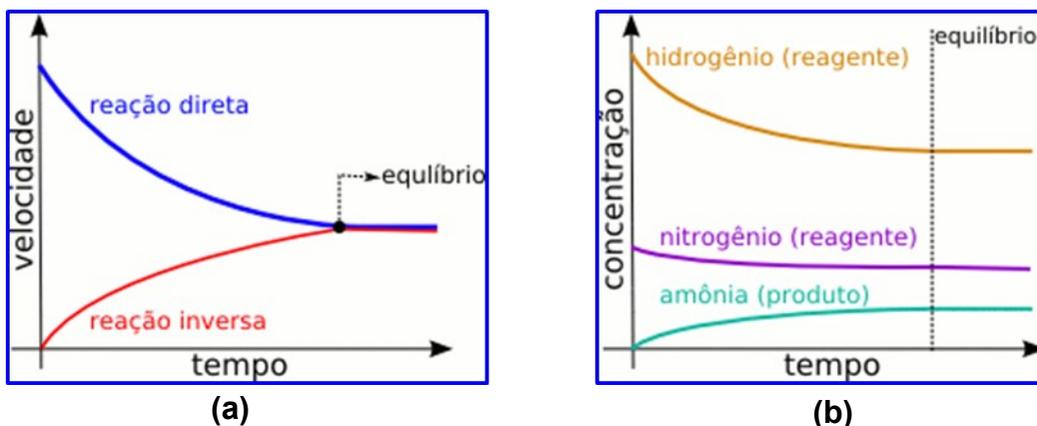
Em muitos livros, você irá encontrar a definição de equilíbrio químico em função das velocidades das reações direta e inversa de uma reação reversível.

Exemplo:



Essas velocidades,  $v_1$  e  $v_2$ , podem ser obtidas através da observação de como as concentrações de reagentes ou produtos variam com o tempo.

O equilíbrio químico ocorre quando, em uma reação reversível, a velocidade da reação direta ( $v_1$ ) é igual à velocidade da reação inversa ( $v_2$ ). Quando o estado de equilíbrio é alcançado, as concentrações de reagentes e produtos permanecem constantes. Vejamos esse conceito em termos gráficos – **Figura 17.7:**



Fontes: [http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/a/a9/Reacao\\_de\\_equilibrio\\_%28velocidade%29.png](http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/a/a9/Reacao_de_equilibrio_%28velocidade%29.png)  
[http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/c/c2/Reacao\\_de\\_equilibrio\\_%28concentracoes%29.png](http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/c/c2/Reacao_de_equilibrio_%28concentracoes%29.png)

**Figura 17.7:** a) Velocidades das reações direta e inversa em função do tempo. (b) Concentração dos participantes da reação em função do tempo.

Na **Figura 17.7 (a)**, você pode observar que à medida que o tempo passa, há formação de produto na reação direta. No caso da reação inversa o produto da primeira reação dá origem aos reagentes. No ponto indicado, as velocidades das duas reações são iguais.

Na **Figura 17.7 (b)**, você também observa que com o passar do tempo há decréscimo das concentrações dos reagentes da reação  $3 \text{H}_2 (\text{g}) + \text{N}_2 (\text{g}) \rightarrow 2 \text{NH}_3 (\text{g})$  e aumento da concentração do produto. Como a reação inversa acontece,  $2 \text{NH}_3 (\text{g}) \rightarrow 3 \text{H}_2 (\text{g}) + \text{N}_2 (\text{g})$ , no equilíbrio as concentrações de todos os participantes da reação ficam constantes.

### 5. Grau de equilíbrio

Indica a porcentagem, em mols, de uma determinada espécie que reagiu (sofreu uma transformação) para estabelecer o equilíbrio. Podemos representar essa porcentagem como:

$$\alpha = \frac{\text{quantidade de matéria consumida (em mols)}}{\text{quantidade inicial de matéria (em mol)}}$$

## Exemplos

a) Considere a reação



Se no início, tivermos: 1,4 mols de A e no equilíbrio forem encontrados 0,60 mols de A, sem reagir, concluímos, então, que reagiram  $1,40 - 0,60 = 0,8$  mols de A.

Neste caso o grau de equilíbrio será:

$$\alpha = \frac{0,8}{1,4} = 0,57 \Rightarrow 57 \%$$

Você poderia ter calculado essa percentagem através de uma regra de três:

$$\begin{array}{l} 1,4 \text{ mols de A no início} \quad \text{-----} \quad 100\% \\ 0,8 \text{ mols de A que reagiram} \quad \text{-----} \quad x \quad \Rightarrow \quad x = 0,8 \times 100/1,4 = 57 \% \end{array}$$

b) Considere um balão de 10L, onde está acontecendo o processo:



Se, numa dada temperatura, 1 mol de  $PCl_5$  está 74% dissociado, calcule a constante da dissociação do  $PCl_5$ . Obs: Aqui a constante de equilíbrio pode ser chamada de constante de dissociação pois, a reação é de dissociação e está em equilíbrio.

Como o  $PCl_5$  está 74% dissociado, isto é, se transformou em produto, temos que 0,74 mols de  $PCl_5$  reagiram.

**Tabela 17.2:** Concentração de produtos e reagentes com o andamento da reação até o equilíbrio.

	PCl <sub>5</sub>	PCl <sub>3</sub>	Cl <sub>2</sub>
	Mol/L	Mol/L	Mol/L
Início	1/10	0	0
Reagente consumido	0,74/10		
Produto formado		0,74/10	0,74/10
Equilíbrio	(1 – 0,74)/10	0,74/10	0,74/10

Fonte: Mendes & Campos

Observe que em cada coluna os valores são em mol/L, por isso dividimos o número de mols por 10 (litros) que é o volume do balão.

$$K_c = \frac{0,074 \times 0,074}{0,026} = 0,21$$

## 6. Fatores que influenciam no equilíbrio químico

Você acabou de aprender que quando uma reação atinge o equilíbrio as concentrações dos participantes ficam constantes e em equilíbrio dinâmico. Então, o que acontecerá:

- **Se as concentrações forem alteradas?**

Considere a reação:  $\text{SO}_2(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) \leftrightarrow \text{SO}_3(\text{g})$

- Quando aumentamos a concentração de um dos participantes da reação em equilíbrio, a reação deve ser deslocada no sentido de consumir o que foi acrescentado, ou seja, o equilíbrio desloca-se para o lado oposto.

Adicionando  $\text{SO}_2$  ou  $\text{O}_2$ , a reação se desloca para a direita. Estamos adicionando mais reagentes. Ao adicionarmos  $\text{SO}_3$  a reação se deslocará para a esquerda.

- Quando diminuimos a concentração de um dos participantes da reação em equilíbrio, a reação deve ser deslocada no sentido de recom-

por o que foi perdido, ou seja, o equilíbrio desloca-se para o mesmo lado.

Retirando  $\text{SO}_2$  ou  $\text{O}_2$ , a reação se desloca para a esquerda, pois o  $\text{SO}_3$  irá se decompor para recompor a falta de reagentes. Se retirarmos  $\text{SO}_3$  a reação se deslocará para a direita para formar  $\text{SO}_3$  que está faltando para atingir o novo equilíbrio.

- **Se a pressão total for alterada?**

Considere a reação:  $2 \text{NO} (\text{g}) + \text{Cl}_2 (\text{g}) \leftrightarrow 2 \text{NOCl} (\text{g})$

A formação de  $\text{NOCl}$  através da reação entre  $\text{NO}$  e  $\text{Cl}_2$  faz com que o número de mols ( $2 \text{NO} + 1 \text{Cl}_2 = 3$ ), no recipiente, diminua para 2 mols (de  $\text{NOCl}$ ).

Você aprendeu que a pressão é dependente do número de mols ( $PV = nRT$ ), logo, ao formar  $\text{NOCl}$ , a pressão que a mistura exerce dentro do recipiente diminui. A reação direta, com o aumento da pressão, será favorecida na direção de menor número de mols ou menor volume. No caso da reação acima, na direção de formação do produto  $\text{NOCl}$ .

Portanto, se aumentarmos a pressão desta reação, o equilíbrio irá se deslocar em direção ao produto. Se diminuirmos a pressão desta reação, o equilíbrio irá se deslocar em direção aos reagentes (reação inversa  $\Rightarrow$  para a esquerda).

Observe que para qualquer reação em equilíbrio podemos dizer que:

- O aumento da pressão desloca o equilíbrio para o lado de menor volume gasoso, ou seja, para o lado onde a soma dos números de mols dos gases for menor.
- A diminuição da pressão desloca o equilíbrio para o lado de maior volume gasoso, ou seja, para o lado onde a soma dos números de mols dos gases for maior.

## Observação

A adição de um **gás inerte** aumenta a pressão total, mas não aumenta as pressões parciais ou concentração dos gases envolvidos na reação. Logo, o equilíbrio químico não sofre deslocamentos.

.Entende-se por **gás inerte** aquele que não participa da reação.

- **Se a temperatura for alterada?**

Numa reação endotérmica, como você já aprendeu, o calor necessário para a reação acontecer pode ser visto como reagente; logo, segue a regra do aumento de reagente. Ver item sobre alteração das concentrações.

- O aumento da temperatura, na reação endotérmica, desloca o equilíbrio no sentido direto. A diminuição da temperatura desloca o equilíbrio no sentido inverso.



Numa reação exotérmica, como você também aprendeu, o calor liberado na reação pode ser visto como produto. Logo, segue a regra da diminuição de produto. Ver item sobre alteração das concentrações.

- O aumento da temperatura numa reação exotérmica desloca o equilíbrio no sentido inverso. Por sua vez, a diminuição da temperatura desloca no sentido direto.



A Tabela 17.3 apresenta um resumo do que foi abordado acima sobre deslocamento de equilíbrio a partir de alterações sobre reações em equilíbrio.

**Tabela 17.3** - Fatores que alteram o equilíbrio e suas consequências

Influência no Equilíbrio	Deslocamento
Adição de Reagente	No sentido dos produtos →
Adição de Produto	No sentido dos reagentes ←
Redução de Reagente	No sentido dos reagentes ←
Redução de Produtos	No sentido dos produtos →
Aumento de Pressão	No sentido da contração de volume
Diminuição de Pressão	No sentido da expansão de volume
Aumento de Temperatura	No sentido da reação endotérmica
Diminuição de Temperatura	No sentido da reação exotérmica

Fonte: Mendes & Campos

Os resultados observados quando da alteração desses três fatores (concentração, pressão e temperatura) no equilíbrio de uma reação química foram estudados pelo químico Francês, Henry Louis Le Chatelier, em 1888. A conclusão de seu trabalho é conhecida como: “**Princípio de Le Chatelier**”.

**“Quando um sistema em equilíbrio é perturbado, ele reage no sentido de anular o efeito desta perturbação”.**

Ou, em outras palavras:

**“Quando se aplica uma força em um sistema em equilíbrio, ele tende a se reajustar no sentido de diminuir os efeitos dessa força”.**

### Atividade 5

Atende ao Objetivo 5.

No equilíbrio  $\text{SO}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \leftrightarrow \text{SO}_3$ , o aumento da concentração de  $\text{SO}_2$  provocará:

- menor produção de  $\text{SO}_3$
- aumento da concentração de  $\text{O}_2$
- deslocamento do equilíbrio para a esquerda
- alteração da constante  $K_c$
- formação de maior número de moléculas  $\text{SO}_3$

### Resposta Comentada

Letra e), pois um aumento de reagente gera aumento de produto.

#### Atividade 6

Atende ao Objetivo 5.

O equilíbrio da reação  $2 \text{CO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \leftrightarrow 2 \text{CO}_2(\text{g}) + \text{calor}$  poderá ser deslocado para a direita, efetuando-se:

- a) uma diminuição da pressão
- b) um aumento da concentração de  $\text{CO}_2$
- c) um aquecimento do sistema
- d) um aumento da concentração de  $\text{O}_2$

### Resposta Comentada

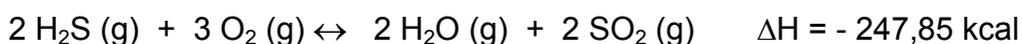
Vamos analisar cada resposta proposta:

- a) uma diminuição da pressão desloca a reação para o lado de maior número de mols (lado esquerdo =  $2 + 1 = 3$  mols). Errada.
- b) um aumento da concentração de  $\text{CO}_2$  desloca o equilíbrio para a esquerda no sentido de consumi-lo. Errada.
- c) o aquecimento do sistema favorece a reação inversa já que esta reação libera calor. Errada.
- d) um aumento da concentração de  $\text{O}_2$  acarreta em deslocamento para a direita no sentido de formar mais  $\text{CO}_2$ . **Correta**

#### Atividade 7

Atende ao Objetivo 5.

(UFRS) Considere o seguinte sistema em equilíbrio:



Diga o que ocorrerá com a concentração do dióxido de enxofre,  $\text{SO}_2$ , quando o equilíbrio for alterado apenas por:

- a) Remoção de sulfeto de hidrogênio (H<sub>2</sub>S).
- b) Aumento da temperatura.
- c) Aumento da pressão.
- d) Adição de oxigênio.

### Resposta Comentada

- a) A remoção de reagente diminui produção de água e SO<sub>2</sub>. A reação desloca-se para a esquerda para recompor o H<sub>2</sub>S.
- b) o aumento da temperatura favorece a reação inversa já que esta reação é exotérmica (libera calor).
- c) o aumento da pressão favorece a reação no lado que tiver menor número de mols => o lado direito ( 2 + 2 = 4)
- d) a adição de O<sub>2</sub> favorece a produção de água e SO<sub>2</sub>; portanto, a reação se desloca para a direita.

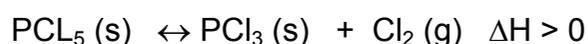
### Conclusão

O método aqui abordado para conceituar equilíbrio químico tem a vantagem de relacionar as constantes de equilíbrio às transformações termodinâmicas que ocorrem na reação. A comparação entre o quociente reacional e a constante de equilíbrio informa-nos o quão afastada a reação está do equilíbrio. Alguns fatores, como: temperatura, pressão e concentração influenciam no equilíbrio químico, segundo o Princípio de Le Chatelier.

### Atividade final 1

Atende ao Objetivo 5.

UFMG-MG – Considerando-se o sistema em equilíbrio:



Pode-se afirmar que:

- a) a adição de mais Cl<sub>2</sub> desloca o equilíbrio para a direita.
- b) a adição de mais PCl<sub>5(s)</sub> desloca o equilíbrio para a direita.
- c) a elevação da pressão favorece a formação de PCl<sub>5</sub> (s).

- d) o aumento de temperatura desloca o equilíbrio para a esquerda.  
e) o sistema entra em equilíbrio mesmo em frasco aberto.

### Resposta Comentada

Resposta certa. Letra C (menor número de mols gasosos)

A opção (a) está errada, pois ao adicionar um produto a reação desloca no sentido de formar mais reagentes.

A opção (b) está errada, pois o  $\text{PCl}_5$  (s) está no estado sólido e, sólidos não participam do cálculo de  $K_c$  pois, se admite que sua concentração seja igual a 1.

A opção (d) está errada, pois a reação direta é endotérmica, assim o aumento da temperatura desloca o equilíbrio para a direita.

E a opção (e) também está errada, pois para que uma reação entre em equilíbrio é necessário que esteja em um sistema fechado.

### Atividade final 2

Atende ao Objetivo 3.

Fuvest-SP – O equilíbrio de dissociação do  $\text{H}_2\text{S}$  gasoso é representado pela equação:  $2 \text{H}_2\text{S} (\text{g}) \leftrightarrow 2 \text{H}_2 (\text{g}) + \text{S}_2 (\text{g})$

Em um recipiente de  $2,0 \text{ dm}^3$  estão em equilíbrio 1 mol de  $\text{H}_2\text{S}$ , 0,20 mol de  $\text{H}_2$  e 0,80 mols de  $\text{S}_2$ . Qual o valor da constante de equilíbrio  $K_c$ ?

- a) 0,016      b) 0,032      c) 0,080      d) 12,5      e) 62,5

### Resposta Comentada

Opção a : 0,016

$$K_c = \frac{[\text{H}_2]^2 [\text{S}_2]}{[\text{H}_2\text{S}]^2}$$

Como  $2 \text{ dm}^3 = 2\text{L}$  então, em termos em mol/L

=> 0,5 mol de  $\text{H}_2\text{S}$ , 0,10 mol de  $\text{H}_2$  e 0,40 mol de  $\text{S}_2$

$$K_c = \frac{[0,1]^2 [0,4]}{[0,5]^2} = 0,016$$

### Atividade final 3

Atende ao Objetivo 5.

(Cesgranrio-adaptada) O decréscimo da massa do monóxido de carbono no sistema em equilíbrio:



Pode ser obtido através da seguinte modificação imposta ao sistema:

- Decréscimo na pressão total, à temperatura constante.
- Aquecimento da mistura gasosa, a pressão constante.
- Adição de dióxido de carbono gasoso.
- Aumento na pressão total, à temperatura constante.

### Resposta Comentada

Opção d.

Para que a massa de CO seja reduzida, é necessário que o sistema seja deslocado no sentido da formação dos produtos, então vamos analisar cada resposta para ver qual delas atende a este critério:

- Decréscimo na pressão total, à temperatura constante. A redução da pressão total do sistema deslocará no sentido de maior número de mols gasosos neste caso temos: 3 mols nos reagentes e 2 mols nos produtos logo esta opção irá fazer com que a concentração de CO seja aumentada.
- Aquecimento da mistura gasosa, a pressão constante. Reação exotérmica desloca para o lado dos reagentes.
- Adição de dióxido de carbono gasoso. Vai deslocar no sentido dos reagentes, ou seja, formação de CO, também não atende.

- d) Desloca no sentido da formação de menor número de mols gasosos, neste caso para formação do produto. Essa é a resposta que atende ao critério indicado na pergunta.

#### Atividade final 4

Atende aos Objetivos 2 e 5.

Fuvest-SP – À temperatura ambiente, o  $\text{NO}_2$ , gás castanho-avermelhado, está sempre em equilíbrio com o seu dímero, o  $\text{N}_2\text{O}_4$ , gás incolor. Preparam-se dois tubos fechados com a mesma coloração inicial. Um deles foi mergulhado em banho de gelo + água e o outro em água a  $80^\circ\text{C}$ . O tubo frio tornou-se incolor e o quente assumiu uma coloração castanho-avermelhada mais intensa.

- a) Com base nas observações descritas, explique se a reação de dimerização é endotérmica ou exotérmica.  
b) Em qual das duas temperaturas o valor numérico da constante de equilíbrio é maior? Explique.

#### Resposta Comentada

a) A reação de dimerização é  $\text{NO}_2 \rightarrow \text{N}_2\text{O}_4$

Observando os dados, vemos que:

Fornecendo calor forma  $\text{NO}_2$  (quente - avermelhado)

Retirando calor forma  $\text{N}_2\text{O}_4$  (frio - incolor)

Logo, podemos dizer que a reação de dimerização ( $\text{NO}_2 \rightarrow \text{N}_2\text{O}_4$ ) é exotérmica, pois ao retirar calor da reação houve um deslocamento no sentido de formar o dímero, ou seja uma compensação para a redução do calor.

b)  $K_c = \frac{[\text{N}_2\text{O}_4]}{[\text{NO}_2]^2}$  Se o aumento de temperatura desloca para a esquerda,

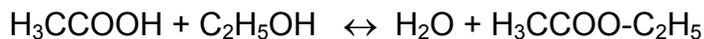
diminuindo  $[\text{N}_2\text{O}_4]$  e aumentando  $[\text{NO}_2]$ , ocorrerá a diminuição do valor de  $K_c$ .

Portanto,  $K_c 80^\circ\text{C} < K_c 0^\circ\text{C}$ . Então, a resposta para o item b é a  $T = 0^\circ\text{C}$ .

**Atividade final 5**

Atende ao Objetivo 3.

(USP 2003) Na reação de esterificação:



verifica-se que, a 25°C, as concentrações das substâncias em equilíbrio são:

$$[\text{H}_3\text{CCOOH}] = 0,33 \text{ mol/L}$$

$$[\text{H}_2\text{O}] = 0,66 \text{ mol/L}$$

$$[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}] = 0,33 \text{ mol/L}$$

$$[\text{H}_3\text{CCOO-C}_2\text{H}_5] = 0,66 \text{ mol/L}$$

A constante de equilíbrio ( $K_c$ ), a 25°C, vale:

- a) 5   b) 4   c) 0,66   d) 0,33   e) 0,11

**Resposta Comentada**

Letra b)

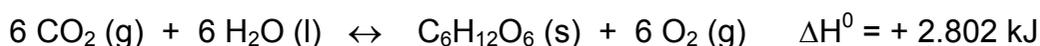
$$K_c = \frac{[\text{H}_3\text{CCOO-C}_2\text{H}_5] [\text{H}_2\text{O}]}{[\text{H}_3\text{CCOOH}] [\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]}$$

$$K_c = \frac{[0,66] [0,66]}{[0,33] [0,33]} = 0,4356 / 0,1089 = 4$$

**Atividade final 6**

Atende ao Objetivo 5.

(UFMS) A reação de fotossíntese é:



Assumindo que a reação está em equilíbrio e que a célula vegetal é um sistema isolado, é correto afirmar que:

- a) Quando a pressão parcial de  $\text{O}_2$  é aumentada, o equilíbrio se desloca na direção da formação dos produtos.
- b) Quando se aumenta a temperatura, o equilíbrio se desloca no sentido da formação dos produtos.

- c) Quando se remove um pouco de  $C_6H_{12}O_6$ , o equilíbrio se desloca no sentido da formação de reagentes.
- d) Quando a pressão atmosférica aumenta, o equilíbrio se desloca no sentido da formação dos produtos.
- e) A adição de água desloca o equilíbrio no sentido dos reagentes.

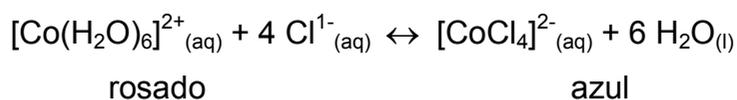
### Resposta Comentada

- a) Errada. Os critérios de deslocamento com a concentração são também válidos para as pressões parciais pois  $P_i = n_iRT/V = C_i(RT)$ .
- b) Correta. A reação é endotérmica; logo, ceder calor favorece a formação dos produtos.
- c) Errada. A remoção de produtos desloca a reação na direção em que favorece sua recomposição (direita).
- d) Errada. O sistema é fechado e a pressão atmosférica não interfere.
- e) Errada. A adição de reagente sempre favorece a formação de produtos.

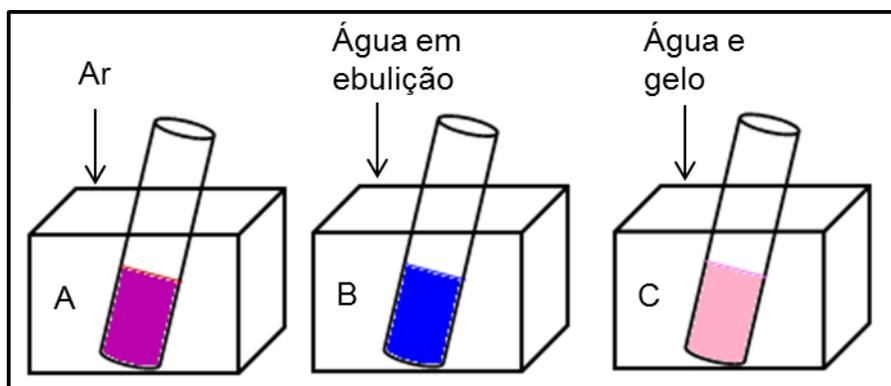
### Atividade final 7

Atende ao Objetivo 5.

(Fuvest-SP) Em uma solução obtida pela dissolução de cloreto de cobalto II em ácido clorídrico, tem-se:



Essa solução foi dividida em três partes, cada uma colocada em um tubo de ensaio. Cada tubo de ensaio foi submetido a uma temperatura diferente, sob pressão ambiente, como ilustrado abaixo.



- a) Em que sentido a reação acima representada absorve calor? Justifique.  
b) Em qual desses três experimentos a constante do equilíbrio apresentado tem o menor valor? Explique.

### Resposta Comentada

a) Se em água quente ela ficou azul (formação de produtos) significa que a reação é endotérmica (necessita de calor para ocorrer). Logo, o sentido é para a direita.

b) De acordo com a resolução da letra A, a reação direta é endotérmica.



Com a diminuição da temperatura, o deslocamento da reação ocorre para a esquerda (aumento da coloração rosa), isto significa que a concentração dos reagentes será maior que a concentração dos produtos, o que torna o valor de  $K_c$  menor. Portanto,  $K_c$  é menor no Tubo C.

### Atividade final 8

Atende ao Objetivo 3.

Para a dissociação do trióxido de enxofre  $2 \text{SO}_3(\text{g}) \leftrightarrow 2 \text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$  o valor de  $K_c$  é igual a 5, a uma dada temperatura. Num recipiente de 10 L, a essa mesma temperatura, verifica-se que estão presentes no equilíbrio 40 mols de  $\text{SO}_2$  e 50 mols de  $\text{O}_2$ . Portanto, o número de mols de  $\text{SO}_3$  não dissociados é igual a:

- a) 4            b) 5            c) 16            d) 20            e) 40

### Resposta Comentada

Se, no equilíbrio, temos:

$$K_c = \frac{[\text{SO}_2]^2[\text{O}_2]}{[\text{SO}_3]^2}$$

É só substituir os valores e teremos a concentração de  $\text{SO}_3$  que está não dissociado.

$$[\text{SO}_2] = 40 \text{ mols}/10 \text{ L} = 4 \text{ mol/L}$$

$$[\text{O}_2] = 50 \text{ mols}/10 \text{ L} = 5 \text{ mol/L}$$

$$K_c = \frac{[4]^2[5]}{[\text{SO}_3]^2} = 80/5 \Rightarrow [\text{SO}_3]^2 = 16 \text{ mols/L}$$

$$\Rightarrow [\text{SO}_3] = 4 \text{ Mol/L} \Rightarrow \text{número de mols de SO}_3 = 40 \text{ mols (em 10 L)}$$

### Resumo

- O equilíbrio de reação química é um equilíbrio dinâmico.
- As constantes de equilíbrio informam-nos o ponto onde as concentrações de produtos e reagentes são constantes. Podem ser calculadas em função de  $\Delta G^0_{\text{reac}}$  ou pelas velocidades de reação (cinética química).
- Uma reação pode estar em equilíbrio com seus participantes em estados físicos diferentes, porém as substâncias em estados sólidos ou líquidos não são consideradas na expressão para o cálculo de  $K_c$ .
- O Princípio de Le Chatelier auxilia-nos a prever o que ocorrerá com o equilíbrio de uma reação à medida que temperatura, pressão ou concentração são alteradas.

### Informações sobre a próxima aula

Na próxima aula, você continuará estudando equilíbrio, mas abordando o equilíbrio iônico.

### Referências bibliográficas

ATKINS, P.; de Paula, J. **Físico Química**. Vol1, 7ª edição, LTC, 2007.

BRADY, James, E., Humiston, Gerard, E. **Química Geral**. Vol 1. 1996.

RUSSEL, J.B. **Química Geral**. 2ª edição. McGraw-Hill do Brasil.

<http://qnesc.sbg.org.br/online/qnesc25/ccd02.pdf>

## Um pouco de poesia...

### Recomeço

Cresce desordem,  
desinformação.

Perdido,  
então,  
sustido,  
parado  
na segunda lei.

No equilíbrio,  
bem sei,  
a energia livre  
não varia.

E o tempo anda  
até um dia.

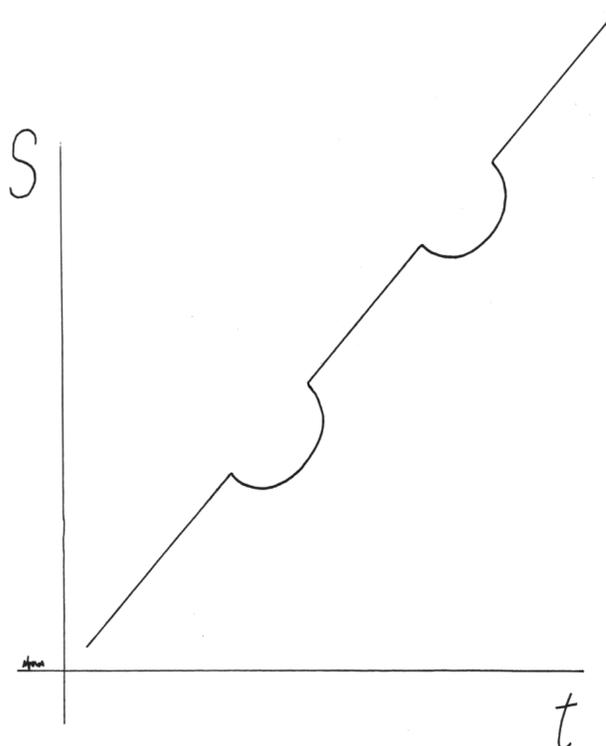
E eu espero  
e desespero.

E o acaso?  
Haverá sorte?

A dúvida  
não é morte.

Morrer  
é entropia  
congelada.

E a vida,  
agitada,  
quem diria,  
é incerta  
mas aberta  
à alegria.



Fonte: Livro “ *Quase Poesia Quase Química*” João Paiva, Centenário da Sociedade Portuguesa de Química, SPQ, 2012

<http://www.poesia.jcpaiva.net/quasepoesia/index.htm>



## AULA 18

### Equilíbrio Iônico - Ácidos e Bases

#### META

Conceituar ácidos, bases, pH, pOH,  $pK_a$  e  $pK_b$

#### OBJETIVO

Esperamos que, após o estudo do conteúdo desta aula, você seja capaz de:

1. distinguir o que são ácidos, bases e pares conjugados;
2. calcular a constante de ionização e grau de dissociação;
3. calcular o valor de pH e pOH de soluções ácidas e básicas;
4. reconhecer a força de um ácido e uma base, através da capacidade de formação de íons em meio aquoso.



A função normal das células depende de uma série de processos bioquímicos e enzimáticos do metabolismo celular. Dentre eles, devemos citar a regulação da quantidade de íons hidrogênio nos líquidos intra e extracelulares no organismo. Fora de uma faixa aceitável de concentração desses íons, proteínas são desnaturadas e digeridas, e as enzimas perdem sua capacidade de funcionar. Variações nas suas concentrações geram alterações na permeabilidade das membranas plasmáticas e nas suas funções, podendo gerar, se não corrigidas, disfunções graves dos órgãos.

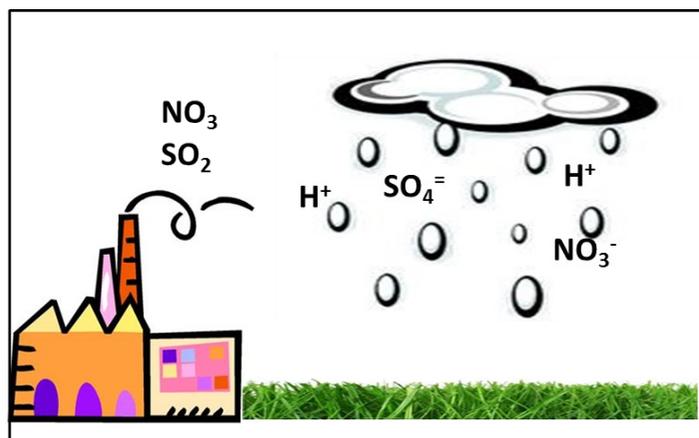
Sendo assim, controlar a concentração de íons  $H^+$  intra e extracelularmente significa controlar o grau de acidez desses líquidos, pois a quantidade de íons  $H^+$  livres no meio é que define o quão ácido este se encontra.

O controle de acidez também é realizado na agricultura, pois solos muito ácidos causam a **lixiviação** de nutrientes que passam a ficar indisponíveis para as plantas. O solo fica pobre em nutrientes, como o cálcio, magnésio e potássio. Para resolver esse problema, os agricultores utilizam o processo de calagem, que é a adição de calcário, com o objetivo de aumentar o teor de cálcio, magnésio e de alumínio e diminuir a concentração de íons hidrogênio.

**Lixiviação** é uma espécie de lavagem do solo, provocado por fatores ambientais como a chuva. Nesse processo, os nutrientes do solo são carreados junto à água para profundidades maiores do solo ou para fora dele (como para corpos d'água), empobrecendo-o.

Um dos responsáveis pela alta acidez no solo é a chuva ácida. Toda chuva possui naturalmente uma pequena acidez, proveniente da presença de gás carbônico na atmosfera, que reage com a água, formando o ácido carbônico durante a precipitação pluvial. Porém, em áreas industriais ou

próximas a elas, é comum um aumento nesta acidez devido à liberação de gases poluentes na atmosfera, como óxidos de enxofre (SO<sub>x</sub>) e de nitrogênio (NO<sub>x</sub>). Estes, ao reagirem com a água da chuva, formam outros ácidos como os ácidos sulfúrico e nítrico – **Figura 18.1**.



Fonte (adaptada): Mendes & Campos

<http://officeimg.vo.msecnd.net/en-us/images/MB900290305.jpg>

<http://officeimg.vo.msecnd.net/en-us/images/MB900433166.jpg>

<http://officeimg.vo.msecnd.net/en-us/images/MB900237936.jpg>

**Figura 18.1:** A poluição atmosférica gerada nos grandes centros industriais pode gerar chuva ácida na própria cidade (ou em regiões agrícolas próximas a estes centros) devido ao arraste dos gases poluentes pelos ventos, prejudicando a agricultura destes locais.

Nesta aula, você vai estudar o que são ácidos e bases, e como ocorrem seus equilíbrios. Vai aprender o que é reação de neutralização da acidez e porque ao tomar um antiácido você melhora de um incômodo no estômago – a famosa “queimação”.

## 1. Ácidos e Bases

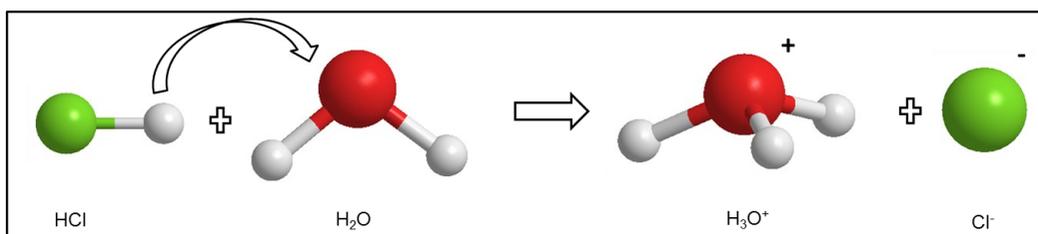
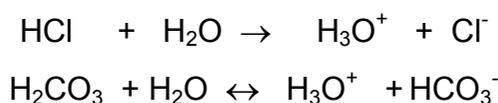
A partir do que leu nesse começo de aula, você já deve ter concluído que os conceitos de ácido e base são importantes tanto no nosso dia a dia como no funcionamento do nosso organismo. Sendo assim, vamos começar esta aula, fornecendo duas definições; uma proposta pelo cientista Arrhenius e outra por dois outros estudiosos, Brønsted e Lowry.

- **Definição de ácidos e bases de Arrhenius**

Ácido é toda substância que pode aumentar a concentração de íons hidrônio,  $H_3O^+$ , em solução aquosa.

Ver **Figura 18.2**.

Exemplos:



Fonte : Mendes & Campos

**Figura 18.2:** Doação de um próton formando o íon hidrônio

Em reações de soluções aquosas, há surgimento do íon hidrônio que é uma associação do íon hidrogênio e uma molécula de água. Em geral, escrevemos:



mas, na realidade, por ser uma solução aquosa de ácido clorídrico, o que temos é:

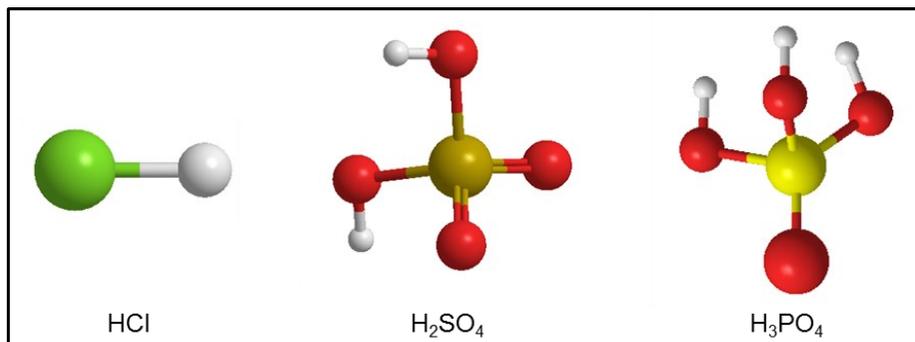


onde o  $H^+$  reagiu com  $H_2O$  produzindo o  $H_3O^+$

Há, portanto, diferentes tipos de ácidos, que são classificados quanto ao número de **hidrogênios ionizáveis**, **Figura 18.3**:

- ◇ Monoácidos - presença de 1  $H^+$  ionizável - HCl
- ◇ Diácidos - presença de 2  $H^+$  ionizáveis -  $H_2SO_4$
- ◇ Triácidos - presença de 3  $H^+$  ionizáveis -  $H_3PO_4$

**Hidrogênio ionizável** é o hidrogênio da substância que, ao se dissolver em água, é liberado como o cátion  $H^+$  e associa-se a uma molécula de água, produzindo  $H_3O^+$ .

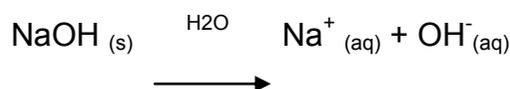


Fonte : Mendes & Campos

**Figura 18.3:** Representação das moléculas dos ácidos clorídrico, sulfúrico e fosfórico. As bolinhas pequenas representam os hidrogênios ionizáveis.

*Quanto à base, segundo Arrhenius, ela é uma substância que aumenta a concentração de íons hidroxila,  $OH^-$ , em água.*

Exemplo:



Classificação das bases, quanto ao número de hidroxilas presentes na molécula:

- ◇ monobase – presença de 1  $OH^-$  - NaOH, KOH
- ◇ dibase - presença de 2  $OH^-$  - Ba(OH)<sub>2</sub>, Fe(OH)<sub>2</sub>
- ◇ tribase - presença de 3  $OH^-$  - Cr(OH)<sub>3</sub>, Al(OH)<sub>3</sub>
- ◇ tetrabase - presença de 4  $OH^-$  - Pb(OH)<sub>4</sub>, Sn(OH)<sub>4</sub>

- **Definição de Brønsted-Lowry**

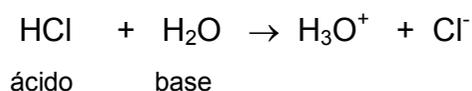
**Ácido** é uma espécie química (molécula ou íon) capaz de doar um **próton**.

**Base** é uma espécie química (molécula ou íon) capaz de aceitar um **próton**.

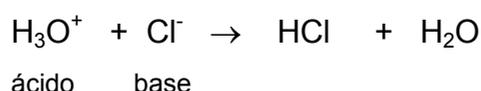
**Próton**, neste contexto, é um íon hidrogênio ( $H^+$ ) que está sendo transferido de um ácido para uma base, independente do solvente utilizado como meio.

Você pode, então, concluir que uma substância não pode atuar como ácido sem a presença de uma base.

Em soluções aquosas, temos:



Invertendo a reação, temos:



### Exemplo 1

O HCl (na reação direta) e o  $H_3O^+$  (na reação inversa) são ácidos porque doam um próton para as bases  $H_2O$  (na reação direta) e  $Cl^-$  (na reação inversa).

Juntando as duas reações, obteremos uma reação reversível, na qual o ácido produz uma base e a base produz um ácido. A esse par damos o nome de par-conjugado. Identificando este conceito na reação acima, temos:

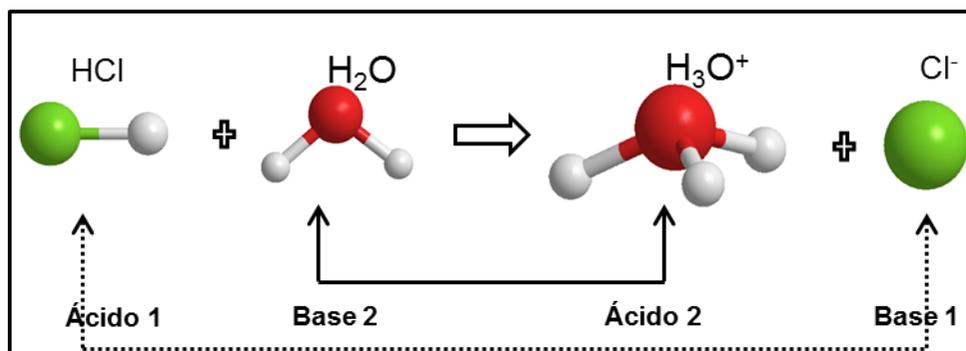


Resumindo:

o HCl (**ácido 1**) reage produzindo o  $Cl^-$  (**base 1**) => par conjugado

e a  $H_2O$  (**base 2**) produzindo o  $H_3O^+$  (**ácido 2**) => par conjugado.

=> Dois pares conjugados:  $[HCl \text{ e } Cl^-]$  e  $[H_2O \text{ e } H_3O^+]$ , como mostrados na **Figura 18.4**.

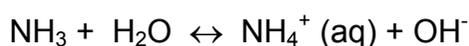


Fonte : Mendes & Campos

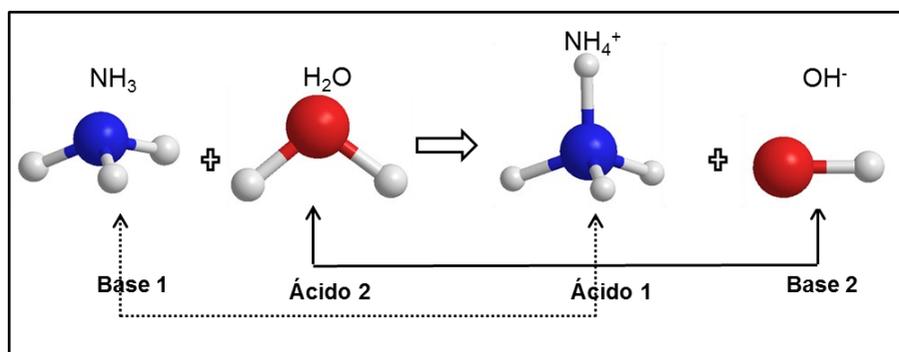
**Figura 18.4:** Exemplo de pares conjugados segundo a definição de Brønsted-Lowry

### Exemplo 2

Observe a reação:



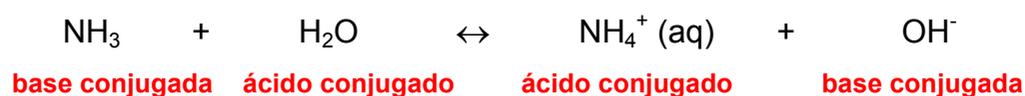
O  $\text{NH}_3$ , ao reagir com a água, recebe um próton, portanto é uma base e a água é um ácido. Já o  $\text{NH}_4^+$ , ao reagir com o  $\text{OH}^-$ , cede um próton para a hidroxila, dando origem à água na reação inversa, logo  $\text{NH}_4^+$  é um ácido e o  $\text{OH}^-$  é uma base. Veja a **Figura 18.5**



Fonte : Mendes & Campos

**Figura 18.5:** Figura apresentando os pares conjugados na reação do  $\text{NH}_3$  com água.

Resumindo:

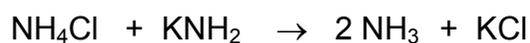


o  $\text{NH}_3$  (**base 1**) reage produzindo o  $\text{NH}_4^+$  (**ácido 1**) => par conjugado  
 e a  $\text{H}_2\text{O}$  (**ácido 2**) produzindo o  $\text{OH}^-$  (**base 2**) => par conjugado  
 => Dois pares conjugados:  $[\text{NH}_3 \text{ e } \text{NH}_4^+]$  e  $[\text{H}_2\text{O} \text{ e } \text{OH}^-]$

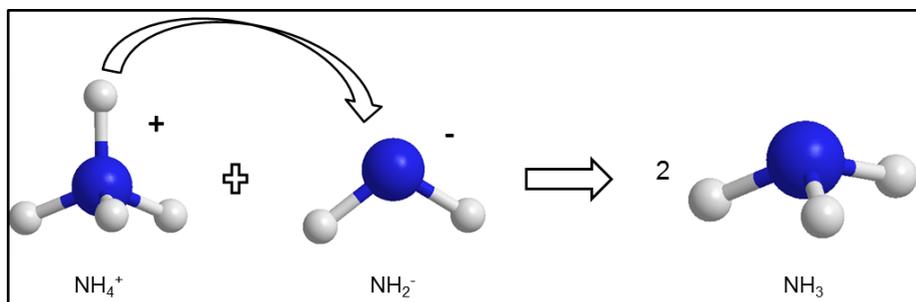
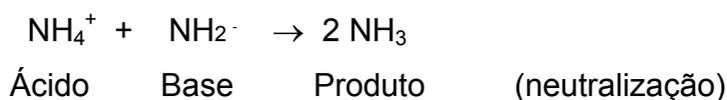
### Em soluções não aquosas:

Pela definição de Brønsted-Lowry, a reação ácido-base é uma reação de transferência de prótons e é mais abrangente que a de Arrhenius, porque não necessita da presença de água. Por esta definição, qualquer solvente, como amônia líquida ou ácido sulfúrico, pode ser utilizado. Veja **Figura 18.6**

Exemplo:



que sob forma iônica fica:



Fonte : Mendes & Campos

**Figura 18.6 base:** O íon  $\text{NH}_4^+$  se comporta como um ácido, pois cede um próton para o íon  $\text{NH}_2^-$  que deste modo se comporta como uma base.

### Atividade 1

Atende ao Objetivo 1.

(FUC-MT adaptada) No equilíbrio  $\text{HCl} + \text{NH}_3 \leftrightarrow \text{NH}_4^+ + \text{Cl}^-$ , de acordo com o conceito ácido-base de Brønsted-Lowry,:

I) podemos afirmar que:

a)  $\text{NH}_4^+$  atua como base.

- b)  $\text{NH}_3$  atua como base.
- c)  $\text{HCl}$  atua como base.
- d)  $\text{Cl}^-$  atua como ácido.
- e)  $\text{NH}_3$  atua como ácido

II) identifique os pares conjugados

### Resposta Comentada

I) Letra b).  $\text{NH}_3$  atua como base, pois recebe um próton do  $\text{HCl}$ .

II) Pares:  $\text{HCl}$  e  $\text{Cl}^-$  e  $\text{NH}_3$  e  $\text{NH}_4^+$

### Atividade 2

Atende ao Objetivo 1.

Qual das substâncias abaixo pode ser uma base de Arrhenius?

- a)  $\text{CH}_3\text{COOH}$ .
- b)  $\text{HCl}$ .
- c)  $\text{KOH}$ .
- d)  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .
- e)  $\text{CH}_3\text{OH}$ .

### Resposta Comentada

Letra c). Segundo Arrhenius, base é uma substância que aumenta a concentração de íons hidroxila,  $\text{OH}^-$ , em água. Logo,



Observe que as opções (a) e (e) também apresentam compostos com presença de  $\text{OH}$ , porém estes não são considerados base de Arrhenius por não liberarem a hidroxila em meio aquoso. Os compostos orgânicos, tais como ácido carboxílico e álcool, citados nestas opções, por serem moleculares não se dissociam em meio aquoso, liberando  $\text{OH}^-$  no meio; portanto, não são bases de Arrhenius.

Para saber mais sobre compostos orgânicos, consulte o *link* <http://qnesc.sbgq.org.br/online/qnesc15/v15a02.pdf>

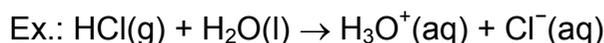
## 2. Equilíbrio Iônico

O equilíbrio iônico é um caso particular do equilíbrio químico, no qual, além de moléculas na reação, estão presentes íons.

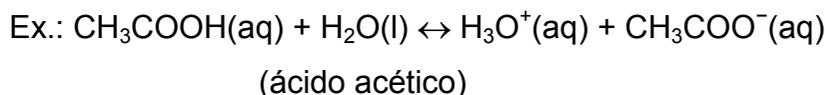
Antes de tratarmos o equilíbrio iônico, devemos definir o que são ácidos e bases em relação às suas forças, para que você possa entender melhor esse novo tipo de equilíbrio.

### Definições

- **ácido forte:** completamente **ionizado** em solução.



- **ácido fraco:** apenas uma pequena fração da molécula se ioniza em solução.



**Ionização** – é o fenômeno de liberação de íons, em meio aquoso, de substâncias com ligações covalentes ou moleculares.

Você pode pensar assim: quanto maior a facilidade em doar um próton, mais forte é o ácido. Mas como podemos saber, na prática, se um ácido ou uma base é forte ou fraco?

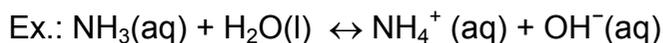
Você aprendeu, na Aula 11, que a água, quando quimicamente pura, conduz muito pouco a corrente elétrica. Isso significa que ela se ioniza muito pouco. Os ácidos fortes conduzem bem a corrente elétrica, pois a maioria das moléculas encontram-se ionizadas. Já no caso de ácidos fracos, onde as moléculas encontram-se pouco ionizadas, a corrente é fraca.

### Definições

- **base forte:** completamente **dissociada** em solução.



- **base fraca:** uma pequena fração das moléculas se **dissocia** em solução.



Para as bases, quanto maior a facilidade em receber um próton mais forte ela é.

**Dissociação – é o fenômeno onde ocorre a separação de íons em substâncias com ligação iônica.**

Voltando, então, aos pares conjugados, podemos dizer que:

- se um ácido é forte sua base conjugada é fraca

Ex.:  $\text{HCl}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$ , onde a base  $\text{Cl}^-$  é muito fraca, pois não tem capacidade de receber prótons.

- se uma base é forte necessariamente seu ácido conjugado é fraco.

Ex.:  $\text{NaOH}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{Na}^+(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq})$ , onde a água é um ácido fraco, pois tem pouca capacidade de doar prótons.

Existem aparelhos, denominados condutivímetros, **Figura 18.7**, que medem a condutividade elétrica de soluções. Quanto maior o valor da condutividade elétrica, mais ionizado estará o ácido. Observe que a ionização de um ácido ocorre em solução aquosa.



Fonte: [http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/3/36 Electrical\\_conductivity\\_meter.jpg/800px-Electrical\\_conductivity\\_meter.jpg](http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/3/36 Electrical_conductivity_meter.jpg/800px-Electrical_conductivity_meter.jpg)

**Figura 18.7:** Condutímetro – aparelho que mede a condutividade elétrica de soluções.

O condutímetro também é utilizado para medir condutividade de bases, pois o que ele mede está associado a fluxo de íons. Portanto, serve para ácidos, bases e sais que formam íons, quando em solução.

**Um ácido puro não se ioniza.**

#### **Experiência sobre condutividade**

Em um laboratório que não possua um condutímetro podemos usar uma experiência que nos informa se um ácido e uma base são fortes ou fracos. Veja o vídeo indicado no link:

<http://www.youtube.com/watch?v=yrBA5MFMsKI>

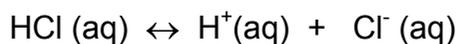
Esse vídeo mostra apenas que ácidos, bases e sais conduzem corrente, pois acendem a luz. Ele não faz menção à questão fraco ou forte, mas você pode diferenciá-los observando a intensidade da luz => ácidos e bases fracas apresentarão luz fraca, ácidos e bases fortes apresentarão luz forte.

*Substâncias moleculares sólidas ou fundidas não conduzem corrente elétrica, pois não estão em sua forma ionizada. É o caso da maioria dos ácidos.*

*Substâncias iônicas, quando fundidas, apresentam-se dissociadas, portanto conduzem corrente elétrica; o mesmo ocorre quando estão em meio aquoso. Porém em estado sólido não conduzem corrente elétrica. É o caso das bases.*

### **2.1. Constante de Acidez ou de ionização de um ácido - $K_a$**

Agora que você já viu as definições acima, podemos voltar a falar sobre equilíbrio iônico. Vamos considerar a reação de ionização do ácido clorídrico:



Você observa que esta é uma reação em equilíbrio. Logo, pelo que você aprendeu de equilíbrio químico na Aula 17, podemos escrever a constante de equilíbrio iônico,  $K_a$  ou  $K_i$  (constante de acidez ou de ionização de um ácido):

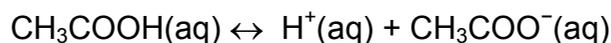
$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{Cl}^-]}{[\text{HCl}]}$$

O valor experimental de  $K_a$  para o HCl, à temperatura de 25°C, foi obtido experimentalmente como sendo igual a  $10^3$ .

$$\Rightarrow K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{Cl}^-]}{[\text{HCl}]} = 10^3 \Rightarrow [\text{H}^+][\text{Cl}^-] = 10^3 [\text{HCl}]$$

=> No equilíbrio, existem muito mais espécies iônicas ( $\text{H}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$ ) do que moléculas de HCl => ácido forte.

Vejamos agora a ionização do ácido acético:



$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

Experimentalmente,  $K_a$  para o ácido acético a 25°C é igual a  $1,8 \times 10^{-5}$

$$\Rightarrow K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = 1,8 \times 10^{-5}$$

$$\Rightarrow [\text{H}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-] = 1,8 \times 10^{-5} [\text{CH}_3\text{COOH}]$$

=> No equilíbrio, existem mais moléculas não ionizadas (ácido acético -  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) do que íons ( $\text{H}^+(\text{aq}) + \text{CH}_3\text{COO}^-(\text{aq})$ ) em solução => ácido fraco.

**Quanto maior o valor de  $K_a$ , mais ionizado está o ácido => mais forte ele é => tem maior tendência a doar prótons.**

## 2.2. Constante de Basicidade ou de dissociação de uma base - $K_b$

Vamos agora considerar a reação de dissociação do hidróxido de sódio:



Tratando esse equilíbrio do mesmo modo que fizemos para o ácido clorídrico, podemos escrever:

$$K_b = \frac{[\text{Na}^+][\text{OH}^-]}{[\text{NaOH}]}$$

onde  $K_b$  é a constante de basicidade ou de dissociação da base.

No equilíbrio, existem mais íons em solução ( $\text{Na}^+(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq})$ ) do que hidróxido de sódio, associado ( $\text{NaOH}(\text{aq})$ ). O hidróxido de sódio é uma base forte.

Para a dissociação da base fraca, hidróxido de amônio ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ), temos:



$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4\text{OH}]} = 1,7 \times 10^{-5}$$

=> No equilíbrio, existem mais moléculas de hidróxido de amônio ( $\text{NH}_4\text{OH}(\text{aq})$ ) não ionizadas que íons ( $\text{NH}_4^+(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq})$ ) em solução. A amônia é uma base fraca.

O hidróxido de amônio ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) é uma base de origem molecular e, dessa forma, ele não dissocia em água, pois sofre ionização como os ácidos. É uma exceção às demais bases que são formadas por metais e possuem ligações iônicas.

O hidróxido de amônio é formado a partir da dissolução do gás amônia ( $\text{NH}_3$ ) em água segundo a reação abaixo:



O hidróxido de amônio não existe fora do meio aquoso.

Quanto maior o valor de  $K_b$ , mais dissociada está a base => mais forte ela é => tem maior tendência a receber prótons.

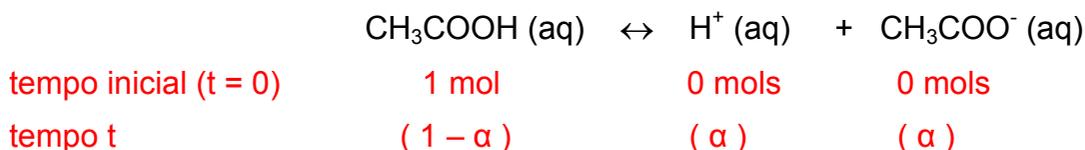
### 2.3. Grau de ionização ( $\alpha$ ) e Lei da diluição de Ostwald

Grau de ionização é a relação entre o número de mols ionizados e o número de mols iniciais.

$$\alpha = \frac{\text{número de mols ionizados}}{\text{número de mols iniciais}}$$

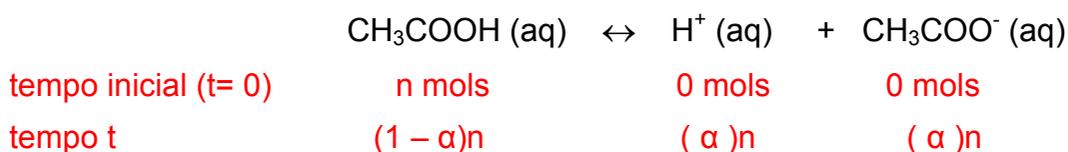
Vamos usar um exemplo para que você entenda bem esse conceito: Considere a reação de ionização do ácido acético ( $\text{CH}_3\text{COOH}$  ou HAC), um ácido fraco, que não se ioniza totalmente quando em solução. Sua constante de ionização  $K_a = 1,8 \times 10^{-5}$ . Calcule o grau de ionização de uma solução de molaridade igual a  $0,02 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

Resolução:

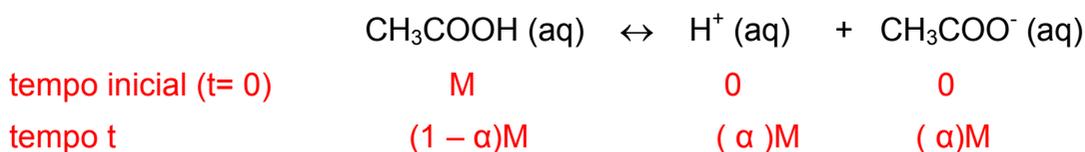


Observe que no tempo t, uma quantidade,  $\alpha$ , foi ionizada, restando  $(1 - \alpha)$  moléculas de ácido acético que não se ionizaram.

Se tivermos n mols de HAC em vez de 1 mol teremos:



Se, além disso, tivermos essa quantidade de matéria (n), dissolvida em um volume V litros, teremos uma concentração de:  $M = n/V$  (L) então:



Substituindo esses valores na equação da constante de dissociação (ou ionização) teremos a **Lei da diluição de Ostwald**

$$K_a = \frac{[\alpha M][\alpha M]}{[(1-\alpha)M]} \Rightarrow K_a = \frac{\alpha^2 M}{(1-\alpha)}$$

$$\alpha^2 M = K_a (1 - \alpha)$$

$$2 \times 10^{-2} \alpha^2 = 1,8 \times 10^{-5} - 1,8 \times 10^{-5} \alpha$$

$$2 \times 10^{-2} \alpha^2 + 1,8 \times 10^{-5} \alpha - 1,8 \times 10^{-5} = 0 \text{ (simplificando por dois)}$$

$$1 \times 10^{-2} \alpha^2 + 9 \times 10^{-6} \alpha - 9 \times 10^{-6} = 0$$

Esta é uma equação de 2º grau ( $ax^2 + bx + c$ ) cuja solução é dada por:

$$x = \frac{-b \pm \sqrt{\Delta}}{2a} \quad \text{onde } \Delta = b^2 - 4ac$$

No exemplo,  $a = 1 \times 10^{-2}$ ,  $b = 9 \times 10^{-6}$  e  $c = -9 \times 10^{-6}$  então:

$$\Delta = b^2 - 4ac$$

$$\Delta = (9 \times 10^{-6})^2 - 4 \times 1 \times 10^{-2} \times (-9 \times 10^{-6})$$

$$\Delta = 81 \times 10^{-12} + 36 \times 10^{-8}$$

$$\Delta = 3,6 \times 10^{-7}$$

$$\alpha = -9 \times 10^{-6} \pm \sqrt{3,6 \times 10^{-7}} \Rightarrow$$

$$\alpha = (-9 \times 10^{-6} \pm 6 \times 10^{-4}) / 2 \times 1 \times 10^{-2} \Rightarrow \alpha = +0,0296 \text{ e } \alpha = -0,0305$$

O valor de  $\alpha$  é aproximadamente igual a 0,03.

Observe que o resultado com o sinal negativo não aparece, pois não existe grau de ionização negativo.

Observe que:

- O grau de ionização de um eletrólito fraco aumenta com a diluição ou com a diminuição da sua concentração molar (mol/L). Isso porque, ao diluirmos, estamos diminuindo o número de íons por unidade de volume  $\Rightarrow$  o equilíbrio é deslocado no sentido de produzir mais íons.
- Diluindo um ácido fraco, aumenta o  $\alpha$ , mas diminui a  $[H^+]$ ; isto é, o número

de mols de íons aumenta =>  $\alpha$  aumenta. Entretanto, como diluímos, o volume aumenta => o número de mols de  $H^+$  por unidade de volume diminui.

- Da mesma forma que os ácidos, diluindo uma base fraca, aumenta-se o  $\alpha$ , mas diminui-se a  $[OH^-]$ .

**Eletrólitos** – são substâncias capazes de formar íons (positivos e negativos) em soluções aquosas ou quando fundidos.

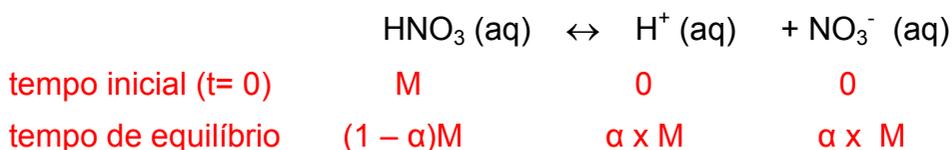
### Atividade 3

Atende ao Objetivo 2.

Em uma solução 0,02 M de  $HNO_3$ , a porcentagem de moléculas ionizadas, à 25°C, é de 15%. Qual a constante de ionização deste ácido ?

### Resposta Comentada

Pelos dados do problema, 15% das moléculas iniciais ionizaram-se. Então, como o número das moléculas iniciais é igual a 100%, podemos imaginar que o número das que se ionizaram é igual  $15/100 = 0,15$ .



Como  $\alpha$  é a porcentagem de moléculas que se ionizaram =>  $\alpha = 0,15$

$$[H^+] = [NO_3^-] = \alpha \times M = 0,15 \times 0,02 \Rightarrow 0,003M \text{ e}$$

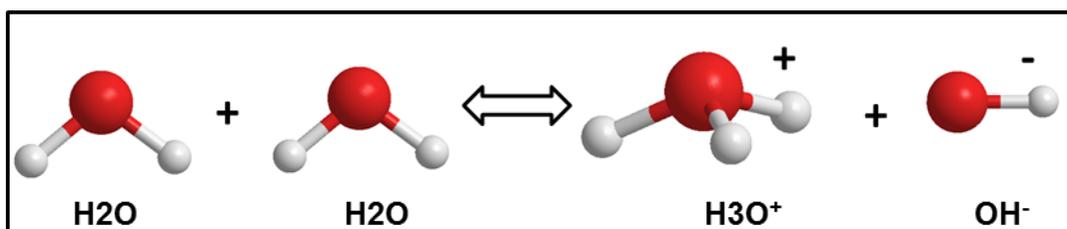
$$[HNO_3] = (1 - \alpha)M = (1 - 0,15) \times 0,02 \Rightarrow 0,017M$$

$$K_a = \frac{[H^+][NO_3^-]}{[HNO_3]} \Rightarrow K_a = (0,003) \times (0,003) / 0,017 = 5,3 \times 10^{-4}$$

### 2.4. Equilíbrio iônico da água

A reação de ionização da água, **Figura 18.8**, é chamada de reação de **autoionização**, pois uma molécula de água cede um próton ( $H^+$ ) para outra

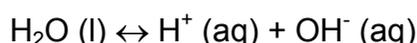
molécula de água, formando o íon hidrônio e a hidroxila. Observe a reação:



Fonte: Mendes & Campos

**Figura 18.8:** Reação de ionização da água. Duas moléculas de água “reagem” entre si; uma doa um próton à outra, produzindo um íon hidrônio e uma hidroxila.

Esta reação pode também ser escrita como:



A constante de equilíbrio desta reação é:  $K_c = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]}$

Reescrevendo, temos:

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

A água quimicamente pura é muito pouco ionizável. Devido a isto, podemos dizer que sua concentração molar é constante e, logo, o produto  $K_c [\text{H}_2\text{O}]$  é uma constante. Chamamos a este produto de **constante de ionização da água ( $K_w$ )**.

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

À temperatura de 25<sup>o</sup>C, o valor de  $K_w$  é igual a  $1,0 \times 10^{-14}$ . Pela estequiometria da reação você pode verificar que a relação de produção de  $\text{H}^+$  e  $\text{OH}^-$  é 1:1, isso significa que sendo

$$K_w = 10^{-14} \Rightarrow [\text{H}^+] [\text{OH}^-] = 10^{-7} \text{ mol/L}$$

Sendo assim:

- se  $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7} \text{ mols/L}$ , dizemos que a **solução é neutra** como na água pura;

- Se  $[H^+] > [OH^-]$  dizemos que a **solução é ácida** porque há presença de um ácido que está cedendo um próton;
- Se  $[H^+] < [OH^-]$  dizemos que a **solução é básica** porque há presença de uma base que está cedendo hidroxilas.

Observe que pode haver  $H^+$  em uma solução básica e  $OH^-$  em uma solução ácida, mas elas serão ácidas ou básicas dependendo da relação entre as concentrações, seguindo o que foi dito acima.

### 3. pH e pOH

Você já deve ter ouvido falar em pH. Existem propagandas de *shampoo* que dizem assim: “o pH desta marca é neutro”.

Mas o que é pH? E, o que tem a ver pH com nossos estudos sobre acidez e basicidade? Tem muito. Vejamos.

Muitas soluções têm suas concentrações dadas em mol/L e em escala decimal ( $10^{-2}$ ,  $10^{-3}$ ,  $10^{-5}$ ). No caso de soluções ácidas ou básicas, para facilitar os cálculos de acidez dessas soluções, o bioquímico Peter Sorënsen propôs a utilização de uma escala logarítmica (decimal) que varia mais lentamente, chamada escala de pH. Na verdade, ela é uma escala de logaritmo do inverso da concentração dos íons  $H^+$ . Vejamos como isso funciona:

Aplicando a proposta de Sorënsen para uma concentração de íons  $H^+$ , temos que:

$$pH = \log \{1/[H^+]\}$$

ou

$$pH = - \log [H^+]$$

onde log = logaritmo na base 10 ou logaritmo decimal ( $\log_{10}$ ).

Vamos aplicar essa definição à água pura:

- **na água pura à 25°C =>  $[H^+] = 10^{-7}$  mols/L.**  
=>  $pH = \log ( 1/10^{-7} )$  ou  $pH = - \log (10^{-7})$

Aplicando a propriedade de logaritmos:  $\log(a^b) = b \log(a)$ , temos:  
 $\Rightarrow -\log[H^+] = -(-7 \log 10)$ .

Como  $\log_{10}(10) = 1 \Rightarrow \text{pH} = -(-7) \Rightarrow \text{pH} = 7$

Essa transformação de escala de concentração também pode ser aplicada a íons  $\text{OH}^-$ . Vamos novamente aplicar essa definição a água pura, mas usando tais íons:

$$\text{pOH} = \log \{1/[\text{OH}^-]\}$$

ou

$$\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-]$$

- **na água pura à 25°C  $\Rightarrow [\text{OH}^-] = 10^{-7}$  mols/L.**  
 $\Rightarrow \text{pOH} = \log(1/10^{-7})$  ou  $\text{pOH} = -\log(10^{-7})$

Aplicando a propriedade de logaritmos:  $\log(a^b) = b \log(a)$ , temos:  
 $\Rightarrow -\log[\text{OH}^-] = -(-7 \log 10)$ .

Como  $\log_{10}(10) = 1 \Rightarrow \text{pOH} = -(-7) \Rightarrow \text{pOH} = 7$

- **Relação entre pH e pOH**

Agora, sabendo como a transformação de Sorënsen é usada, podemos aplicá-la e, com isso, obter relações matemáticas que nos auxiliam bastante ao trabalhar com cálculos, envolvendo ácidos e bases.

Você viu que  $K_w = [H^+][OH^-]$ . Vamos aplicar o logaritmo decimal em ambos os lados desta equação:

$$\Rightarrow \log K_w = \log([H^+][OH^-])$$

Trocando o sinal em ambos os lados temos;

$$\Rightarrow -\log K_w = -\log([H^+][OH^-])$$

Aplicando a regra:  $\log(a \cdot b) = \log(a) + \log(b)$  temos:

$$\Rightarrow -\log K_w = -\log[H^+] + (-\log[OH^-])$$

$$\Rightarrow -\log K_w = \text{pH} + \text{pOH}.$$

$$\Rightarrow -\log (10^{-14}) = \text{pH} + \text{pOH}$$

$$\Rightarrow -(-14) = \text{pH} + \text{pOH} \quad \Rightarrow$$

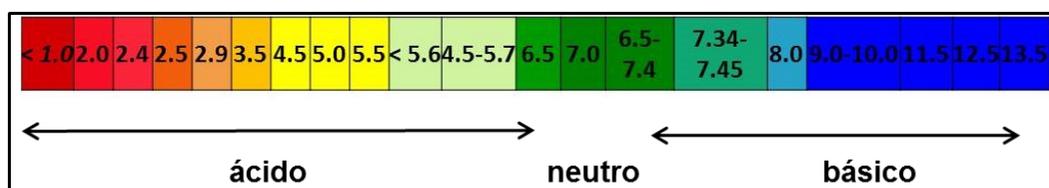
$$\text{pH} + \text{pOH} = 14$$

Por esta relação você pode verificar que quando o pH de uma solução é igual a 1 o pOH é igual a 13. E o que isso quer dizer?

pH igual a 1 significa que a concentração de  $\text{H}^+$  é  $10^{-1}$  mol/L (um ácido muito concentrado) e pOH igual a 13 significa que a concentração de íons  $\text{OH}^-$  é igual a  $10^{-13}$  mol/L (uma base muito diluída).

- **Escala de pH**

Nessa escala logarítmica, os valores de pH variam de zero a 14. Quando a concentração de íons  $\text{H}^+$  é alta (ex:  $10^{-1}$  mol/L), o seu pH é baixo (1); e quando a concentração de íons  $\text{H}^+$  é baixa (ex:  $10^{-14}$  mol/L), o seu pH é alto (14). Deste modo, podemos fazer uma escala de pH onde podem ser mostradas as regiões de acidez ( $\text{pH} < 7$ ), neutralidade ( $\text{pH} = 7$ ) e basicidade ( $\text{pH} > 7$ ). Veja **Figura 18.9**.



Fonte: Mendes & Campos

**Figura 18.9:** Escala de pH

- **Indicadores e medidores de pH**

O pH de uma solução pode ser inferido através da utilização de indicadores de ácido-base que são compostos cujas cores variam conforme a faixa de pH da solução em teste. Eles podem ser soluções líquidas ou podem estar impregnados em fitas de papéis e neste modo são chamados de papéis indicadores.

A **Figura 18.10** apresenta a forma com que esses papéis estão disponíveis no mercado. Para utilizá-lo corta-se um pedaço de cerca de 10 cm de fita que está na embalagem e submerge-se uma pequena parte deste pedaço na solução em teste. A cor original do papel é alterada e para saber o pH compara-se com a tabela que vem indicada na embalagem



Fontes: [http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/a/af/Papier\\_pH.jpg](http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/a/af/Papier_pH.jpg)  
[http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/b/be/PH\\_indicator\\_paper.jpg](http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/b/be/PH_indicator_paper.jpg)

**Figura 18.10:** Indicadores de pH em papéis.

Além dos indicadores que alteram suas cores, dependendo do pH, existem nos laboratórios equipamentos que são muito mais precisos, chamados de pHmetros (Lê-se peagômetros) ou medidores de pH, ver **Figura 18.11**.



Fonte: <http://portaldoprofessor.mec.gov.br/storage/discovirtual/galerias/imagem/0000002004/md.0000024634.jpg>

**Figura 18.11:** pHmetro – aparelho usado em laboratório que mede o pH de soluções eletrolíticas.

### ***Há indicadores de pH na sua casa?***

Indicadores de pH, são compostos químicos que possuem a capacidade de apresentar cores características ao entrar em contato com substâncias

ácidas e básicas. São, portanto, de grande utilidade para os químicos na sua diferenciação.

Algumas substâncias presentes em nosso cotidiano apresentam esta propriedade, basta darmos uma busca em nossa cozinha que encontraremos várias delas. Como, por exemplo, a beterraba, o curry e o repolho roxo; e até mesmo em nossos jardins elas estão presentes, pois algumas flores como a hortências e a Azaléia também as possuem.



Fonte: <http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/0/0f/Hortensiapink.JPG/90px-Hortensiapink.JPG>

**Figura 18.12:** A Hortências, muito encontrada em jardins de lugares frios, apresenta a característica de mudar de cor, conforme o pH do solo.

#### Atividade 4

Atende ao Objetivo 3.

Qual o pH de uma solução que contém  $6,8 \times 10^{-3}$  g por litro de  $\text{OH}^-$ ? Ela é ácida ou básica?

Dado:  $\log 4 = 0,6$       O = 16      H = 1

#### Resposta Comentada

Como as concentrações usadas para calcular pH e pOH são em mol/L, temos de calcular a concentração dada no problema em termos molares.

$$n = m/M \Rightarrow n = 6,8 \times 10^{-3} / 17 = 4 \times 10^{-4} \text{ mols} \Rightarrow [\text{OH}^-] = 4 \times 10^{-4} \text{ mol/L.}$$

Como a solução dada no problema contém íons hidroxila, iniciamos a reso-

lução, calculando o pOH e, depois, calculamos o pH:

$$\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-]$$

$$\text{pOH} = -(\log 4 \times 10^{-4})$$

$$\text{pOH} = -(\log 4 - 4 \log 10)$$

$$\text{pOH} = -(0,6 - 4)$$

$$\text{pOH} = 3,4$$

Como  $\text{pH} + \text{pOH} = 14 \Rightarrow \text{pH} = 14 - 3,4 = 10,6$ .

A solução é **básica** pois o **pH é maior que 7**.

**Observe que a resposta sobre o caráter ácido ou básico da solução é dada pelo valor do pH e não pelo valor do pOH.**

### Atividade 5

Atende ao Objetivo 3.

O pH de uma solução de HCl é 6. Qual a concentração desta solução?

### Resposta Comentada

$$\text{pH} = -\log [\text{H}^+] = 6$$

$$-\log [\text{H}^+] = 6 \Rightarrow \log [\text{H}^+] = -6 \Rightarrow [\text{H}^+] = 10^{-6} \text{ mol/L}$$

### Atividade 6

Atende aos Objetivos 1 e 3.

O produto iônico da água varia com a temperatura e, a 45°C, seu valor é igual a  $4 \times 10^{-14}$ .

- A essa temperatura, qual o valor da concentração de  $\text{H}^+$ ?
- Qual o pH da água nesta temperatura?
- Ela é uma solução ácida, básica ou neutra?

Dado:  $\log 2 = 0,3$

## Resposta Comentada

a) Como  $K_w = [H^+] \cdot [OH^-]$  e sabendo-se que para a água no equilíbrio:

$$[H^+] = [OH^-], \text{ podemos considerar que } [H^+] = [OH^-] = x$$

Então, temos  $K_w = x \cdot x$

$$\text{Substituindo o valor } 4 \times 10^{-14} = x^2$$

$$x = \sqrt{4 \times 10^{-14}}$$

$$x = 2 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$$

$$[H^+] = 2 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$$

b) Como  $pH = -\log [H^+] \Rightarrow pH = -\log (2 \times 10^{-7})$

$$\Rightarrow pH = -[\log (2) + \log (10^{-7})]$$

$$\Rightarrow pH = -(0,3 - 7) \Rightarrow pH = 6,7$$

c)  $pK_w = pH + pOH \Rightarrow pK_w = 6,7 + 6,7 = 13,4$

Devido à variação de temperatura, a relação entre pH e pOH foi alterada. A 45°C, temos que:  $pH + pOH = 13,4$  e não 14.

Então, à temperatura de 45°C, a água com  $pH = 6,7$  é neutra.

### 4. $pK_a$ e $pK_b$

Do mesmo modo que usamos a escala logarítmica para transformar os valores de concentração de íons  $H^+$  e  $OH^-$  dando origem ao pH e ao pOH, podemos fazê-lo para transformar os valores de  $K_a$  e  $K_b$  em  $pK_a$  e  $pK_b$ . Sendo assim, temos:

$$pK_a = -\log K_a$$

e

$$pK_b = -\log K_b$$

- $K_a$  grande  $\Rightarrow pK_a$  pequeno  $\Rightarrow$  ácido forte
- $K_a$  pequeno  $\Rightarrow pK_a$  grande  $\Rightarrow$  ácido fraco

Exemplo:

(Uel- adaptada) Considere a tabela de constantes de ionização  $K_a$  representada a seguir e responda:

Ácidos	$K_a$ a 25°C
Fluorídrico – HF	$6,5 \times 10^{-4}$
Nitroso – HNO <sub>2</sub>	$4,5 \times 10^{-4}$
Benzóico – C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -COOH	$6,5 \times 10^{-5}$
Acético – CH <sub>3</sub> -COOH	$1,8 \times 10^{-5}$
Propiônico – C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> - COOH	$1,4 \times 10^{-5}$
Hipocloroso - HOCl	$3,1 \times 10^{-8}$
Cianídrico - HCN	$4,9 \times 10^{-10}$

Das soluções aquosas de concentração 0,1 mol/L dos ácidos abaixo, qual o ácido mais forte e qual o mais fraco?

I – fluorídrico

II – benzóico

III – acético

IV – propiônico

V – cianídrico

Resolução:

Seguindo o que foi dito acima:

$K_a$  grande  $\Rightarrow$   $pK_a$  pequeno  $\Rightarrow$  ácido forte

$K_a$  pequeno  $\Rightarrow$   $pK_a$  grande  $\Rightarrow$  ácido fraco

E observando os valores de  $K_a$ , podemos concluir que o ácido fluorídrico é o mais forte, pois  $6,5 \times 10^{-4}$  é o maior valor desta tabela. E, o ácido cianídrico é o mais fraco.

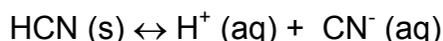
## 5. Efeito do íon comum

A partir do estudo do deslocamento do equilíbrio químico, você aprendeu que a adição de reagente desloca a reação para a direita, isto é, no sentido de reestabelecer o equilíbrio (Princípio de Le Chatelier), produzindo mais produtos.

O efeito do íon comum nada mais é do que a aplicação do Princípio de Le Chatelier ao equilíbrio iônico. Vejamos:

### Exemplo 1

Considere a reação de ionização do ácido cianídrico em água:



Se adicionarmos cianeto de sódio (NaCN) à solução, o equilíbrio irá se deslocar para a esquerda, pois o sal cianeto de sódio irá se dissociar em  $\text{Na}^+$  e  $\text{CN}^-$  e, deste modo, estaremos introduzindo um “produto” à reação de ionização do ácido cianídrico.

Conclusão: A adição do cianeto de sódio, aumenta a concentração do íon  $\text{CN}^-$ , deslocando a reação para a esquerda, aumentando a concentração HCN, diminuindo o grau de ionização do ácido.

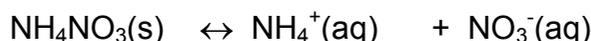
### Exemplo 2

Seja a reação de ionização do hidróxido de amônio ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) em meio aquoso:



Se adicionarmos o sal nitrato de amônio ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ) a essa reação, os íons  $\text{NH}_4^+$ , produzidos na dissociação deste sal, irão aumentar a quantidade de íons  $\text{NH}_4^+$  (já existente na solução). Isso levará a um deslocamento do equilíbrio para a esquerda, pois estaremos adicionando um “produto”.

Equação de dissociação do  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ :



Deslocamento do equilíbrio para a esquerda devido ao aumento da concentração de íons  $\text{NH}_4^+$  cedido pelo  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  que se dissocia conforme a reação acima.



### Exemplo 3

Considere novamente a reação de ionização do hidróxido de amônio.



Se adicionarmos um ácido à reação de ionização do  $\text{NH}_4\text{OH}$ , observaremos que o equilíbrio irá se deslocar no sentido da reação direta, pois o  $\text{H}^+$  do ácido irá reagir com a hidroxila, formando água. Haverá um consumo de hidroxila que deverá ser compensado.

Observe que neste exemplo não há adição de íon comum. Entretanto há um deslocamento do equilíbrio. O mesmo aconteceria se você tivesse um ácido e adicionasse uma base, pois a hidroxila da base iria consumir os íons  $\text{H}^+$  do ácido, deslocando o equilíbrio da ionização do ácido para a direita.

#### Observe com atenção:

A adição de um íon que seja comum a um sistema em equilíbrio sempre irá deslocar esse equilíbrio no sentido de diminuir a concentração em mol/L do íon em questão. Sendo assim:

#### Considere um ácido genérico HA e uma base genérica BOH.

- 1) A adição de um sal (CA) com o mesmo ânion do ácido (HA), isto é, o ânion ( $\text{A}^-$ ) resultará em:
  - diminuição do grau de ionização do ácido ou enfraquecimento do ácido; diminuição da concentração de  $\text{H}^+$  portanto, aumento do pH da solução.
  - O íon comum não altera a constante de ionização do ácido.
- 2) A adição de um sal (BA) com o mesmo cátion da base (BOH), isto é, o cátion ( $\text{B}^+$ ) resultará em:
  - diminuição do grau de dissociação da base ou enfraquecimento da base;
  - diminuição da concentração de  $\text{OH}^-$  portanto, diminuição do pH da solução. O íon comum não altera a constante de dissociação da base

## Conclusão

O conceito de ácido e base é muito importante para diversas áreas da ciência, em especial para as ciências biológicas, onde diversas reações químicas, envolvendo essas substâncias, ocorrem nos seres vivos.

A força de um ácido e de uma base está relacionada à quantidade de íons livres ( $[H^+]$  e  $[OH^-]$ ) no meio e pode ser medida através de equipamentos eletrônicos ou de soluções indicadoras naturais ou não.

O índice de acidez (pH) é o principal fator para identificarmos na prática se uma solução é ácida ou básica.

Um ácido ou base pode ser definido segundo Arrhenius ou Brønsted-Lowry. A definição de Arrhenius é útil para as soluções em meio aquoso, que são muitas, principalmente a nível biológico. Porém a de Brønsted-Lowry é mais abrangente, pois se aplica a meios não aquosos, sem excluir os ácidos e bases de Arrhenius.

### Atividade final 1

Atende ao Objetivo 1.

(Puc-SP adaptada) Assinale a afirmativa que não é correta e corrija-a.

- Um ácido e sua base conjugada diferem entre si por um próton.
- A força de um ácido de Brønsted pode ser medida pela capacidade de ceder próton.
- Quanto mais forte for um ácido de Brønsted, mais fraca será sua base conjugada.
- Um processo ácido-base de Brønsted é espontâneo no sentido de formação do ácido mais fraco, a partir do ácido mais forte.
- O HF é o ácido de Brønsted, no processo  $HF + HClO_4 \rightarrow ClO_4^- + H_2F^+$

**Resposta Comentada.**

**Letra e).** HF é uma base, porque está recebendo um próton do ácido HClO<sub>4</sub>.

Atende ao Objetivo 1.

### Atividade final 2

(Unicamp) Água pura é má condutora de corrente elétrica. O ácido sulfúrico puro (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) também é mau condutor. Explique o fato de uma solução diluída de ácido sulfúrico, em água, ser boa condutora de corrente elétrica.

### Resposta Comentada

Quando o ácido sulfúrico é diluído em água, ele se ioniza em 2H<sup>+</sup> e SO<sub>4</sub><sup>-2</sup> que são íons e, por terem carga elétrica, conduzem eletricidade.

Atende ao Objetivo 3.

### Atividade final 3

Determine o pH de uma solução 0,2 M do ácido HBrO cuja constante de ionização é igual a  $2 \times 10^{-9}$ .

### Resposta Comentada

	HBrO (aq)	↔	H <sup>+</sup> (aq)	+	BrO <sup>-</sup> (aq)
tempo inicial (t = 0)	M		0		0
tempo t	(1 - α) M		αM		αM

Logo, a concentração de H<sup>+</sup> é igual a αM

$$\frac{\alpha^2 M}{(1 - \alpha)} = 2 \times 10^{-9} \Rightarrow \alpha^2 \times 0,2 = (1 - \alpha) \times 2 \times 10^{-9}$$

$$2 \times 10^{-1} \alpha^2 = (1 - \alpha) \times 2 \times 10^{-9}$$

$$2 \times 10^{-1} \alpha^2 = 2 \times 10^{-9} - 2 \times 10^{-9} \alpha$$

$$2 \times 10^{-1} \alpha^2 + 2 \times 10^{-9} \alpha - 2 \times 10^{-9} = 0 \text{ (simplifica por } 2 \times 10^{-1} \text{)}$$

$$\alpha^2 + 10^{-8} \alpha - 10^{-8} = 0$$

Na equação: a = 1, b = 10<sup>-8</sup> e c = - 10<sup>-8</sup> então:

$$\Delta = b^2 - 4ac$$

$$\Delta = (10^{-8})^2 - 4 \times 1 \times (-10^{-8})$$

$$\Delta \cong 4 \times 10^{-8}$$

$$\alpha = -b \pm \sqrt{\Delta} / 2a$$

$$\alpha = -10^{-8} \pm \sqrt{4 \times 10^{-8}} / 2$$

$$\alpha = -10^{-8} \pm 2 \times 10^{-4} / 2$$

$$\Rightarrow \alpha = +9,9 \times 10^{-5} \text{ e } \alpha = 1 \times 10^{-4}$$

A concentração de  $H^+$  é igual a  $\alpha M = 1 \times 10^{-4} \times 0,2 = 2 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$   
 $\Rightarrow \text{pH} = -[\log(2 \times 10^{-5})]$   
 $\Rightarrow \text{pH} = -(\log 2 - 5 \log 10)$   
 $\Rightarrow \text{pH} = -(0,3 - 5)$   
 $\Rightarrow \text{pH} = 4,7$

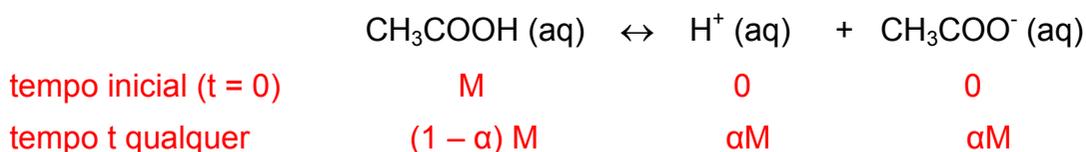
Atende ao Objetivo 3.

#### Atividade final 4

Sabendo que o valor do grau de ionização do ácido acético é igual a 0,03, determine o pH da solução de ácido acético cuja concentração é igual a 0,02 M.

#### Resposta Comentada

Você viu que no tempo t :



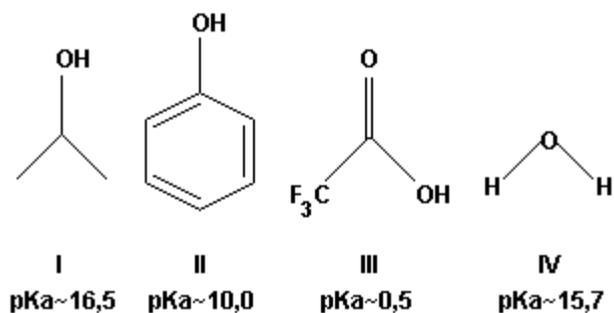
Logo, a concentração de  $H^+$  é igual a  $\alpha M$

Como  $\text{pH} = -\log [H^+] \Rightarrow \text{pH} = -\log [\alpha M]$   
 $\Rightarrow -\log(0,03 \times 0,02) = -\log [6 \times 10^{-4}]$   
 $\Rightarrow \text{pH} = -\log 6 - (-\log 10^{-4}) = -0,78 + 4 = 3,22.$

Atende ao Objetivo 3.

#### Atividade final 5

(Ufu 2007) Considere os compostos de I a IV e seus respectivos pKa em água.



Com relação a esses compostos, é INCORRETO afirmar que

- a) II é mais ácido que I.
- b) I é menos ácido do que a água.
- c) II e III são os compostos de maior acidez.
- d) IV é o composto menos ácido entre os demais.

### Resposta Comentada

#### Letra d)

Para facilitar o raciocínio vamos colocar em ordem crescente de  $\text{pK}_a$ :

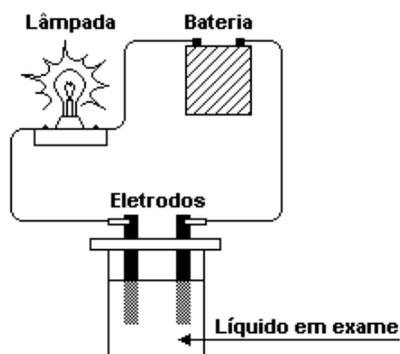
III (0,5) < II (10,0) < IV (15,7) < I (16,5)

Pelo que foi dito acima sobre  $\text{pK}_a$  ( $K_a$  grande  $\Rightarrow$   $\text{pK}_a$  pequeno  $\Rightarrow$  ácido forte) temos que essa ordem indica que os compostos III e II são os ácidos mais fortes. O composto I é o composto mais fraco (menos ácido) logo a letra d está errada.

### Atividade final 6

Atende ao Objetivo 3.

(Ufrn 2001- adaptada) Um experimento simples, sempre presente em feiras de ciências, demonstra a condutividade elétrica das soluções. A figura a seguir mostra que o circuito elétrico se fecha quando os eletrodos são postos em contato com material condutor. Estando esses eletrodos imersos numa solução, a lâmpada brilha com intensidade proporcional à passagem da corrente. Portanto, quanto maior a concentração de íons livres na solução testada, maior a condutividade elétrica e também a luminosidade da lâmpada.



Com o objetivo de apresentar esse experimento numa feira de ciências, um estudante preparou quatro soluções aquosas, cada uma com um dos solutos a seguir, diluídos na mesma concentração:

- I) Ácido acético ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) –  $K_a = 1,8 \times 10^{-5}$
- II) Ácido cloroso ( $\text{HClO}_2$ ) –  $K_a = 1,1 \times 10^{-2}$
- III) Fenol ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ ) –  $K_a = 1,3 \times 10^{-10}$
- IV) Hidróxido de amônio ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) –  $K_b = 1,8 \times 10^{-5}$

Tendo em vista as propriedades dessas soluções,

- a) indicar e justificar quais soluções apresentam respectivamente, a maior e a menor condutividade elétrica;
- b) explicar, considerando o estado de equilíbrio, o que acontece com a luminosidade da lâmpada quando a solução de ácido acético (resultante de uma ionização endotérmica) é aquecida.

### Resposta Comentada

Como você acabou de aprender, quanto maior o  $K_a$ , mais forte é o ácido.

Logo, em ordem **decréscante de  $K_a$** , temos:

- II) Ácido cloroso ( $\text{HClO}_2$ ) –  $K_a = 1,1 \times 10^{-2}$
- I) Ácido acético ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) –  $K_a = 1,8 \times 10^{-5}$
- IV) Hidróxido de amônio ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) –  $K_b = 1,8 \times 10^{-5}$
- III) Fenol ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ ) –  $K_a = 1,3 \times 10^{-10}$

- a) O composto II apresenta maior condutividade, os compostos I e IV apresentam a mesma condutividade e o III a menor condutividade.

b) quando a solução de ácido acético é aquecida a luminosidade aumenta, pois como a reação de ionização é endotérmica, o equilíbrio será deslocado no sentido direto da reação produzindo mais íons, aumentando a condutividade elétrica (Princípio de Le Chatelier).

### Resumo

- Pela definição de Arrhenius

*Ácido é toda substância que pode aumentar a concentração de íons hidrônio,  $H_3O^+$  em solução aquosa.*

*Base, é toda substância que pode aumentar a concentração de íons hidroxila,  $OH^-$ , em solução aquosa.*

- Pela definição de Brønsted-Lowry:

*Ácido é uma substância capaz de doar um próton, íon hidrogênio, a outra substância capaz de aceitar esse próton.*

*Base é, então, uma substância capaz de aceitar um próton.*

- Quanto maior o valor de  $\alpha$ , mais ionizado está o ácido, maior o valor de  $K_a$ , menor o valor de pH => mais forte ele é => tem maior tendência a doar íons  $H^+$ .
- Quanto maior o valor de  $\alpha$ , mais dissociada está a base, maior o valor de  $K_b$ , menor o valor de pOH, maior o valor de pH => mais forte é a base => tem maior tendência a receber íons  $H^+$ .
- O produto iônico da água é  $K_w = [H^+][OH^-] = 10^{-14}$  à 25°C.
- $pH = -\log [H^+]$  onde a concentração de íons  $H^+$  é expressa em mol/L.

- $\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-]$  onde a concentração de íons  $\text{OH}^-$  é expressa em mol/L.
- $\text{pH} + \text{pOH} = 14$  à  $25^\circ\text{C}$ .
- Soluções com  $\text{pH} < 7$  são ácidas à  $25^\circ\text{C}$ .
- Soluções com  $\text{pH} = 7$  são neutras à  $25^\circ\text{C}$ .
- Soluções com  $\text{pH} > 7$  são básicas à  $25^\circ\text{C}$ .

### Referências bibliográficas

ATKINS, P.; JONES, L., **Princípios de Química**. Questionando a vida moderna e o meio ambiente. Bookman, 1999.

BRADY, James, E.; HUMISTON, Gerard, E. **Química Geral**. Vol 1. 1996.

RUSSEL, J.B. **Química Geral**. 2ª edição. McGraw-Hill do Brasil.

