

Aula 16

TERMODINÂMICA QUÍMICA

META

Introduzir os princípios da segunda lei da Termodinâmica.

OBJETIVOS

Ao final desta aula, o aluno deverá:
identificar processos espontâneos reversíveis e irreversíveis;
relacionar o conceito de entropia à segunda lei da termodinâmica; e
analisar a variação da energia livre de Gibbs envolvida nas reações químicas.

PRÉ-REQUISITOS

Reconhecer os processos de transferência de energia.
Aplicar a primeira lei da termodinâmica.
Relacionar as funções de estado entalpia e energia interna.

Eliana Midori Sussuchi
Samísia Maria Fernandes Machado
Valéria Regina de Souza Moraes

INTRODUÇÃO

Neste capítulo trataremos de vários aspectos da termodinâmica química. Veremos que, além da entalpia, temos de considerar a variação da aleatoriedade ou da desordem que acompanha uma reação química. Como já estamos familiarizados com os conceitos de entalpia, finalmente, aprenderemos a combinar a variação de entalpia de uma reação com a variação na aleatoriedade para definir um novo tipo de energia que se relaciona diretamente com o equilíbrio. Começamos introduzindo um novo aspecto à abordagem de termodinâmica, isto é, à idéia de *processos espontâneos*.



(Fonte: <http://www.acervosaber.com.br>)

PROCESSOS ESPONTÂNEOS

Vejam os processos espontâneos, de acordo com a primeira lei da termodinâmica, a qual afirma que a energia é conservada. Isso significa que a energia não é criada nem destruída em nenhum processo, como a queda de um tijolo, a fusão de um cubo de gelo ou a combustão da gasolina. A energia pode ser transferida entre o sistema e a vizinhança ou convertida de uma forma à outra, mas a energia total permanece constante.

A experiência nos diz que certos processos sempre acontecerão, embora a energia do universo seja conservada. Por exemplo, água colocada no congelador se tornará gelo. Um prego deixado ao ar livre enferrujará mais cedo ou mais tarde. Para todos esses processos, a energia é conservada. Quando acontecem sem qualquer intervenção externa, tais processos são conhecidos como espontâneos.

Um processo espontâneo tem sentido definido no qual ele acontece. Um processo que é espontâneo em um sentido não é espontâneo no sentido contrário. Por exemplo, a queda e a quebra de um ovo. Agora, se você vir um vídeo em que o ovo se recompõe, aí você concluirá que o ovo não se recompõe como em um passe de mágica; o filme apenas volta para trás.

O sentido de um processo espontâneo pode depender da temperatura: gelo se transformando em água líquida é espontâneo a $T > 0^{\circ}\text{C}$; água se transformando em gelo é espontâneo a $T < 0^{\circ}\text{C}$. Observe na Figura 1 o que acontece a $T = 0^{\circ}\text{C}$.

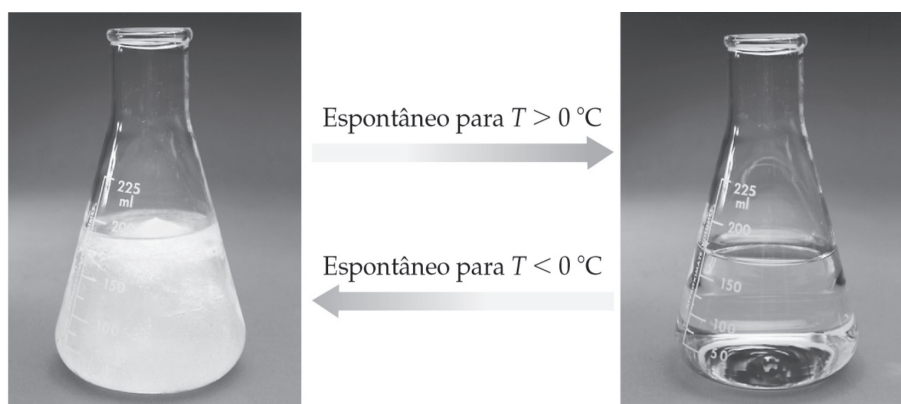


Figura 1: A $T = 0^{\circ}\text{C}$ os dois estados estão em equilíbrio e nenhuma conversão ocorre espontaneamente.

PROCESSOS REVERSÍVEIS E IRREVERSÍVEIS

Se determinarmos que o processo é espontâneo, precisamos considerar se o processo é reversível ou irreversível.

Um processo reversível é um caminho especial no qual o estado de um sistema não pode variar. Em um processo reversível, a variação no sistema é feita de tal forma que ele possa ser restaurado ao seu estado original exatamente pelo processo inverso. Isto é, podemos reverter completamente a variação no sistema sem variação líquida no sistema ou na vizinhança. Considerando o exemplo da Figura 1, podemos conseguir uma variação adicionando determinada quantidade de calor ao sistema a partir de sua vizinhança: $q = \Delta H_{\text{fus}}$. Se quisermos retornar ao sistema o seu estado original (gelo a 0°C), podemos simplesmente reverter o procedimento removendo a mesma quantidade de calor, do sistema para a vizinhança.

Um processo irreversível não pode simplesmente ser revertido para restaurar o sistema e a vizinhança a seus estados originais. Quando um sistema varia por um processo irreversível, ele deve tomar um caminho diferente (com valores de q e w) para conseguir voltar ao seu estado original. Por exemplo, imagine um gás em uma montagem de cilindro e pistão (Fig.2).

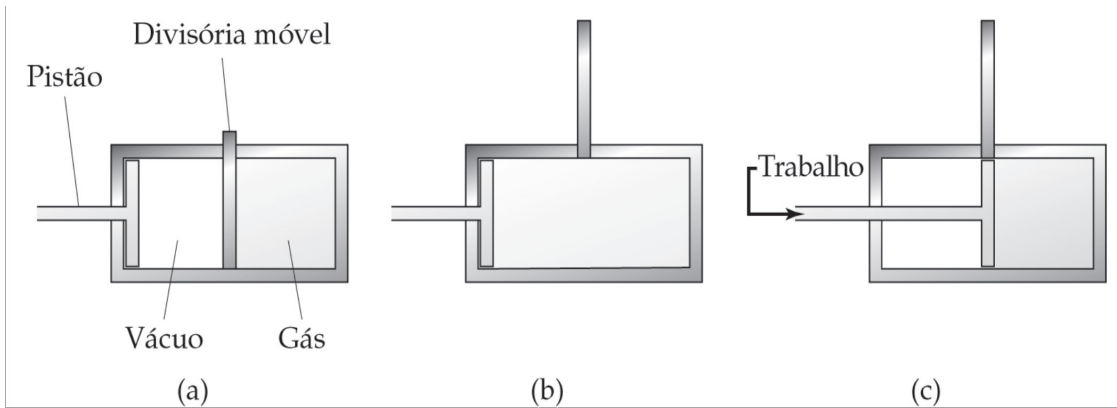


Figura 2: A restauração de um sistema a seu estado original após um processo irreversível muda a vizinhança: (a) o gás está confinado na metade da direita do cilindro por uma divisória. Quando a divisória é removida (b), o gás expande-se espontaneamente (irreversivelmente) para encher todo o cilindro. Nenhum trabalho é realizado pelo sistema durante a expansão. Em (c) podemos usar o pistão para comprimir o gás de volta ao seu estado inicial. Para fazer isso, necessita-se que a vizinhança realize trabalho no sistema, o que muda a vizinhança para sempre.

A ENTROPIA E A SEGUNDA LEI DA TERMODINÂMICA

Para compreendermos a segunda lei da termodinâmica, precisamos, primeiramente, entender por que os processos espontâneos ocorrem. Vamos considerar a expansão de um gás no nível molecular.

Imagine um gás ideal confinado em um frasco de 1L a 1 atm de pressão (Fig. 3). O frasco está conectado por uma torneira fechada a outro frasco de 1L, que está evacuado. Se a torneira for aberta, o gás expandirá espontaneamente para o segundo frasco até que a pressão seja 0,5 atm em ambos os frascos. Durante a expansão isotérmica (a temperatura constante) $w=0$ e $\Delta E=0$, todavia o processo é espontâneo. O processo inverso, em que o gás se moverá para dentro de um frasco, é inconcebível. Algum fator que não é o calor ou o trabalho, é importante em tornar a expansão do gás espontânea. Então, por que o gás se expande espontaneamente?

Se considerarmos o gás como um conjunto de partículas em movimento constante, como fizemos na abordagem da teoria cinética molecular dos gases (considera o movimento de cada molécula), quando a torneira é aberta o gás expande-se aleatoriamente por todo o volume maior. O gás expande-se espontaneamente para encher tanto o frasco da esquerda quanto o da direita, e não voltará todo espontaneamente para o frasco da direita.

O gás expande-se por causa da tendência das moléculas em espalhar-se entre os diferentes arranjos que elas podem assumir. Antes de a torneira ser aberta, existe apenas uma distribuição possível das moléculas: todas estão no frasco direito. Quando a torneira é aberta, o arranjo no qual todas as moléculas estão no frasco do lado direito é apenas um de um número extremamente grande de arranjos possíveis. Os arranjos mais prováveis

são aqueles nos quais existem basicamente números iguais de moléculas em cada frasco. Quando o gás se espalha por todo o aparelho, qualquer molécula poderia estar em qualquer um dos frascos em vez de confinada no frasco do lado direito. Consequentemente, dizemos que os arranjos das moléculas de gás tornam-se mais aleatórios e desordenados do que eram quando as moléculas de gás estavam inteiramente no frasco do lado direito. Veremos que *os processos nos quais a desordem do sistema aumentam tendem a ocorrer espontaneamente*.

Por fim, a expansão isotérmica de um gás é espontânea por causa do aumento da aleatoriedade ou desordem das moléculas de gás com a expansão.

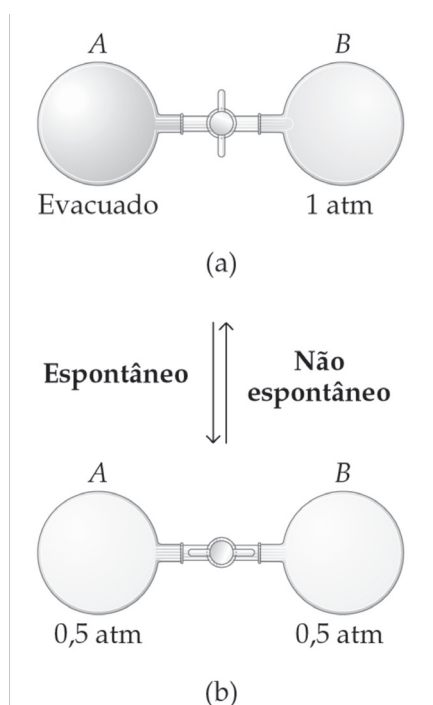


Figura 3: A expansão de um gás ideal em um espaço evacuado é espontânea. (a) O frasco B está cheio de um gás ideal a 1 atm de pressão e o frasco A está evacuado. (b) A torneira conectando os dois frascos foi aberta. O gás ideal expande-se até que a pressão dos dois frascos fique com a pressão de 0,5 atm. O processo inverso não é espontâneo.

ENTROPIA E DESORDEM

A busca por um modo melhor de se prever se um processo é espontâneo leva a uma nova função termodinâmica, a entropia (S), propriedade associada à desordem no sistema e também à segunda lei da termodinâmica, que postula que, em processos espontâneos, a entropia do universo aumenta. Essa lei nos permitirá prever as condições no equilíbrio, bem como a direção das mudanças espontâneas rumo ao equilíbrio, isto é, teremos uma relação entre quão distante um sistema está do equilíbrio e quão forte é sua tendência em atingi-lo.

Vamos considerar a fusão do gelo. As moléculas de água que constituem o cristal de gelo são mantidas rigidamente unidas na rede cristalina, elas são muito bem ordenadas por causa das ligações de hidrogênio. Portanto, o gelo tem entropia baixa (Fig. 4). Quando o gelo se funde, as moléculas de água podem se mover livremente ao redor umas em relação às outras e torcerem-se. Isto é, quebram-se as forças intermoleculares (requer energia), mas a ordem é interrompida (então a entropia aumenta). Portanto, na água líquida as moléculas individuais de água estão mais aleatoriamente distribuídas que no sólido. A estrutura sólida bem organizada é substituída por uma estrutura líquida bem mais desordenada.

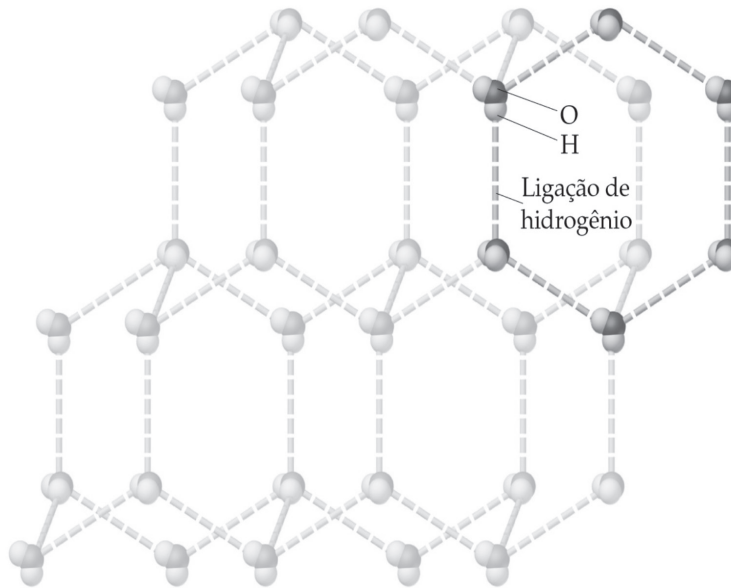
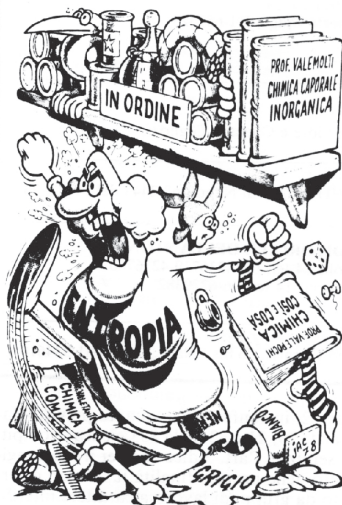


Figura 4: Estrutura do gelo, um sistema bem ordenado.



(Fonte: <http://cantinodomanel.blogspot.com>).

Portanto, a variação na desordem com a variação na energia afeta a espontaneidade de processos químicos. A desordem é expressa pela grandeza termodinâmica chamada entropia. *Quanto mais desordenado ou aleatório um sistema, maior a sua entropia.* A variação na entropia de um sistema depende apenas dos estados inicial e final do sistema, e não do caminho particular pelo qual o sistema varia. Para um sistema:

$$\Delta S = S_{\text{final}} - S_{\text{inicial}}$$

Se $\Delta S > 0$, a desordem aumenta, se $\Delta S < 0$ a ordem aumenta.

Podemos resumir da seguinte maneira: *entropia baixa significa pouca desordem e entropia alta significa muita desordem*. Ou seja, podemos expressar a tendência que identificamos como: a entropia de um sistema isolado aumenta no decorrer de qualquer mudança espontânea.

Podemos relacionar a variação de entropia a outras grandezas familiares, como a variação de entropia está relacionada ao calor transferido durante um processo. Para um processo que ocorre a temperatura constante, a variação de entropia do sistema pode ser calculada pela seguinte expressão:

$$\Delta S_{\text{sist}} = \frac{q_{\text{rev}}}{T} \quad (T \text{ constante})$$

em que q é a energia transferida como calor e T é a temperatura (absoluta) na qual ocorre a transferência. O subscrito 'rev' em q significa que a energia tem de ser transferida reversivelmente.

Exemplo: Calcule a variação de entropia, ΔS_{vap} , a 100 °C quando 1 mol de água for convertido em 1 mol de vapor a 1atm de pressão. Dados que: $\Delta S_{\text{vap}} = 40,67 \text{ kJ/mol}$ e $T_e = 100 \text{ °C} = 373 \text{ K}$.

$$\Delta S_{\text{vap}} = \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{T_e} = \frac{(1 \text{ mol})(40,67 \text{ kJ/mol})(1.000 \text{ J/1kJ})}{(373 \text{ K})} = 109,0 \text{ J/K}$$

Observe que a variação de entropia é positiva; as moléculas de $\text{H}_2\text{O}_{(g)}$ têm mais desordem que as de $\text{H}_2\text{O}_{(l)}$.

SEGUNDA LEI DA TERMODINÂMICA

A lei que expressa o conceito de que existe um sentido inerente no qual um processo espontâneo ocorre é chamada segunda lei da termodinâmica. Expressamos essa lei em termos de entropia, como já tínhamos adiantado.

Devemos considerar tanto a variação na entropia do sistema quanto a variação na entropia da vizinhança. A variação total na entropia, chamada *variação na entropia do universo* (ΔS_{univ}), é a soma das variações na entropia do sistema, ΔS_{sis} , e da vizinhança, ΔS_{vizin} :

$$\Delta S_{\text{univ}} = \Delta S_{\text{sis}} + \Delta S_{\text{vizin}}$$

Para um processo reversível: $\Delta S_{\text{univ}} = 0$.

Para um processo espontâneo (e irreversível): $\Delta S_{\text{univ}} > 0$.

Observe que a segunda lei afirma que a entropia do universo deve aumentar em um processo espontâneo. É possível que a entropia de um sistema diminua desde que a entropia da vizinhança aumente. A entropia não é conservada: ΔS_{univ} está aumentando, portanto, a entropia do universo aumenta em qualquer processo espontâneo. A variação de entropia em um

sistema isolado, um sistema que não troca energia ou matéria com sua vizinhança. Por exemplo, quando um gás se expande como mostrado na Figura 3, não existe troca de calor, de trabalho ou de matéria com a vizinhança. Qualquer processo que ocorre em um sistema isolado deixa a vizinhança completamente invariável ($\Delta S_{\text{vizin}} = 0$). Assim, para o caso especial de um sistema isolado, a segunda lei torna:

Processo reversível/Sistema isolado: $\Delta S_{\text{sis}} = 0$

Processo irreversível/Sistema isolado: $\Delta S_{\text{sis}} > 0$

ENTROPIAS MOLARES PADRÃO

Os valores de entropia molar das substâncias em seus estados padrão são conhecidos como entropias molares padrão (S°). O estado padrão para qualquer substância é definido como a substância pura a 1 atm de pressão. A Tabela 1 fornece alguns desses valores.

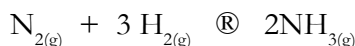
Substância	S° , J/mol K
Gases	
H ₂ (g)	130,7
N ₂ (g)	191,6
O ₂ (g)	205,2
H ₂ O(g)	188,8
NH ₃ (g)	192,5
CH ₃ OH(g)	237,6
C ₆ H ₆ (g)	269,2
Líquidos	
H ₂ O(l)	69,9
CH ₃ OH(l)	126,8
C ₆ H ₆ (l)	172,8
Sólidos	
Li(s)	29,1
Na(s)	51,3
K(s)	64,7
Fe(s)	27,3
FeCl ₃ (s)	142,3
NaCl(s)	72,3

A variação de entropia de uma reação química é determinada pela soma das entropias dos produtos menos a soma das entropias dos reagentes:

$$\Delta S^\circ = \sum n \Delta S^\circ(\text{produtos}) - \sum m \Delta S^\circ(\text{reagentes})$$

Os coeficientes n e m são os coeficientes na equação química balanceada, como já descrito anteriormente.

Exemplo 2: Calcule ΔS° para a síntese de amônia a partir de $N_{2(g)}$ e $H_{2(g)}$ a 298 K:



$$\Delta S^\circ = 2 S^\circ(NH_3) - S^\circ(N_2) + 3 S^\circ(H_2)$$

Substituindo os valores apropriados da Tabela 1, temos:

$$\Delta S^\circ = (2)(192,5) - [(1)(191,6) + (3)(130,6)] = -198,4 \text{ J/K}$$

ENERGIA LIVRE DE GIBBS

Um dos problemas com o uso da segunda lei da termodinâmica, para verificar se uma reação é espontânea é que, para obter uma variação de entropia total, temos de calcular três quantidades: a variação de entropia do sistema, a variação de entropia da vizinhança e a soma dessas duas entropias. Poderíamos evitar grande parte do trabalho se uma única propriedade reunisse os cálculos de entropias do sistema e da vizinhança. Isso é possível com a introdução de uma nova função de estado, a energia livre.

A energia livre permite verificar se uma reação é espontânea e também quanto trabalho de não-expansão podemos obter de um sistema. Ela também determina a composição de uma mistura de reação no equilíbrio e como essa composição depende das condições. A energia livre é, provavelmente, a quantidade mais usada e útil nas aplicações da termodinâmica em química.

O matemático norte-americano J. Willard Gibbs (1839-1903) propôs essa nova função de estado, agora chamada de energia livre de Gibbs (G), definida como:

$$G = H - TS$$

onde T é a temperatura absoluta. Para um processo que ocorre à temperatura constante, a variação de energia livre do sistema, ΔG , é dada pela expressão:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

Relacionando G com a espontaneidade da reação, lembre-se que para uma reação que ocorre à temperatura e pressão constante:

$$\Delta S_{\text{univ}} = \Delta S_{\text{sis}} + \Delta S_{\text{vizin}} = \Delta S_{\text{sis}} + (-\Delta H_{\text{sis}}/T)$$

Multiplicando ambos os lados por $(-T)$, obtemos:

$$\begin{aligned} -T\Delta S_{\text{univ}} &= \Delta H_{\text{sis}} - T\Delta S_{\text{sis}} \\ \Delta G &= -T\Delta S_{\text{univ}} \end{aligned}$$

Assim, o sinal de ΔG fornece-nos informações extremamente importantes sobre a espontaneidade de processos que ocorrem à temperatura e pressão constantes. A relação entre o sinal de ΔG e a espontaneidade de uma reação é como segue:

1. Se $\Delta G < 0$ então a reação direta é espontânea.
2. Se $\Delta G = 0$, então a reação está em equilíbrio e não ocorrerá nenhuma reação líquida.
3. Se $\Delta G > 0$, então a reação direta não é espontânea. Se $\Delta G > 0$, trabalho deve ser fornecido dos arredores para guiar a reação.

ENERGIA LIVRE PADRÃO

Podemos tabular as energias livres padrão de formação (ΔG_f°) para as substâncias, exatamente como podemos tabular as entalpias-padrão de formação, lembrando que os valores-padrão para essas funções implicam em um conjunto particular de condições, ou de estados-padrão.

As energias livres padrão de formação são úteis no cálculo da variação da energia livre padrão para processos químicos. O ΔG° para um processo é dado por:

$$\Delta G^\circ = \sum n\Delta G_f^\circ(\text{produtos}) - \sum m\Delta G_f^\circ(\text{reagentes})$$

A quantidade de ΔG° para uma reação nos diz se uma mistura de substâncias reagirá espontaneamente para produzir mais reagentes ($\Delta G^\circ > 0$) ou produtos ($\Delta G^\circ < 0$).

CONCLUSÃO

Neste capítulo, examinamos alguns dos aspectos da termodinâmica química, a área da Química que explora as relações de energia. Todas as reações e processos químicos possuem um sentido inerente: eles são espontâneos em um sentido e não espontâneo no sentido inverso; bem como podemos classificá-las como processos reversíveis e irreversíveis.

A natureza espontânea do processo está relacionada com uma função de estado chamada entropia. A entropia está relacionada com aleatoriedade e desordem do sistema. A maneira com que a entropia controla a espontaneidade dos processos é determinada pela *segunda lei da termodinâmica*.



RESUMO

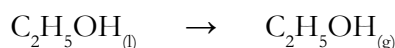
As variações que ocorrem na natureza têm caráter direcional, isto é, elas movem-se espontaneamente em um sentido, mas não no sentido inverso. Os processos espontâneos levam a processos termodinâmicos reversíveis e irreversíveis. A função termodinâmica entropia é uma função que pode ser imaginada como uma medida da desordem ou aleatoriedade. Um processo que aumenta a aleatoriedade do sistema, como a expansão de um gás, leva a um valor positivo de entropia. A segunda lei da termodinâmica nos diz que em qualquer processo espontâneo a entropia do universo (sistema mais vizinhança) aumenta. A segunda lei é a chave para compreender por que certas reações químicas apresentam uma tendência natural de ocorrer e outras não. A energia livre de Gibbs é uma função termodinâmica que combina duas funções de estado: entalpia e entropia. A energia livre é também uma medida do trabalho útil máximo que pode ser realizado por um sistema em um processo espontâneo.



ATIVIDADES

1. Calcule as variações de entropia padrão para o processo a seguir. Os cálculos concordam com as previsões?

Evaporação de 1,00 mol de etanol líquido a vapor de etanol:



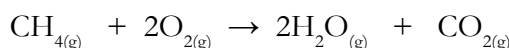
Utilizando os valores de entropias tabeladas:

$$\Delta S^\circ = \sum n\Delta S^\circ(\text{produtos}) - \sum m\Delta S^\circ(\text{reagentes})$$

$$\Delta S^\circ = S^\circ[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(g)}] - S^\circ[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(l)}]$$

$$\Delta S^\circ = 282,10 - 160,70 = + 122,00 \text{ J/K}$$

2. Calcule a variação de energia livre padrão para a combustão de 1,0 mol de metano a partir das energias livres de formação padrão dos produtos e reagentes.



Como os valores de ΔG_f° são fornecidos para 1 mol de cada substância, cada valor de ΔG_f° deve ser multiplicado pelo número de mols definido pelo coeficiente estequiométrico na equação química balanceada.

$$\begin{aligned} \Delta G_r^\circ &= \sum n \Delta G_f^\circ(\text{produtos}) - \sum m \Delta G_f^\circ(\text{reagentes}) \\ \Delta G_r^\circ &= 2\Delta G_f^\circ[\text{H}_2\text{O}_{(g)}] + \Delta G_f^\circ[\text{CO}_{2(g)}] - \{ \Delta G_f^\circ[\text{CH}_{4(g)}] + 2\Delta G_f^\circ[\text{O}_{2(g)}] \} \\ \Delta G_r^\circ &= 2(-228,6) + 1(-394,4) - [1(-50,9) + 2(0)] \\ \Delta G_r^\circ &= -800,7 \text{ KJ} \end{aligned}$$

COMENTÁRIO SOBRE AS ATIVIDADES

ATIVIDADE 1 - Pode-se prever um alto valor para a variação de entropia porque o processo converte etanol de uma condição mais ordenada (líquido) para uma condição menos ordenada (vapor).

ATIVIDADE 2 - O valor alto e negativo de ΔG_r° indica que a reação é espontânea sob condições padrão.

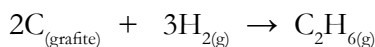
NOTA EXPLICATIVA

Os valores de energias livres padrão de formação (ΔG_f°) podem ser encontrados nos apêndices dos livros relacionados nas referências bibliográficas.



ATIVIDADES

- Identifique, entre os processos seguintes, os que são espontâneos: (a) fusão de cubos de gelo a -5°C e 1 atm de pressão; (b) dissolução de açúcar em uma xícara de café quente; (c) alinhamento de limalha de ferro num campo magnético; (d) formação de moléculas de CH_4 e de O_2 a partir de CO_2 e da H_2O na temperatura ambiente e sob pressão de 1 atm.
- (a) Cite dois processos endotérmicos que sejam espontâneos. (b) Dê um exemplo de processo que seja espontâneo numa temperatura e não-espontâneo numa temperatura diferente.
- Calcule a variação de entropia padrão para a formação de 1 mol de etano gasoso (C_2H_6) a 25°C .



4. Calcule as variações de entropia e entalpia padrão para a decomposição da água líquida para formar hidrogênio e oxigênio gasosos. Esta reação é espontânea? Explique sucintamente sua resposta.
5. (a) Dê um exemplo de um processo no qual a entropia do sistema diminui. (b) Qual é o sinal de ΔS para o processo?
6. Para uma determinada reação química, $\Delta H^\circ = -35,4 \text{ kJ}$ e $\Delta S^\circ = -85,5 \text{ J/K}$. (a) a reação é exotérmica ou endotérmica? (b) A reação leva a aumento ou diminuição na desordem do sistema? (c) Calcule ΔG° para a reação a 298 K. (d) A reação é espontânea a 298 K?
7. Certa reação é não espontânea a $-25 \text{ }^\circ\text{C}$. A variação de entropia para a reação é 95 J/K . O que você pode concluir sobre o sinal e a ordem de grandeza de ΔH ?
8. Calcule a variação de energia livre padrão para a oxidação de $1,00 \text{ mol}$ de $\text{SO}_{2(\text{g})}$, formando $\text{SO}_{3(\text{g})}$.

REFERÊNCIAS

- Kotz, J. C.; Treichel Jr., P. M. **Química Geral**. Trad. 5 ed. Thomson, 2003.
- Mahan, B. M.; Myers, R. J. **Química: um curso universitário**. 4 ed. Edgard Blucher, 1995.
- Atkins, P.; Jones, L. **Princípios de Química. Questionando a vida moderna e o meio ambiente**. 3 ed. Bookman, 2006.
- Brown, T.L.; LeMay, H. E.; Bursten, B.E.; Burdge, J. R. **Química, a ciência central**. 9 ed. Prentice Hall, 2005.
- Russel, J. B. **Química Geral**. Ed. Makron Books do Brasil, 1994.

Aula 17

SISTEMAS EM EQUILÍBRIO QUÍMICO

META

Introduzir os conceitos de equilíbrio químico e constantes de equilíbrio.

OBJETIVOS

Ao final desta aula, o aluno deverá:
expressar e calcular as constantes de equilíbrio para sistemas homogêneos e heterogêneos; e
correlacionar os valores das constantes de equilíbrio e o sentido da reação.

PRÉ-REQUISITOS

Conceito de termodinâmica química e conceitos da termoquímica.

Eliana Midori Sussuchi
Samísia Maria Fernandes Machado
Valéria Regina de Souza Moraes

INTRODUÇÃO

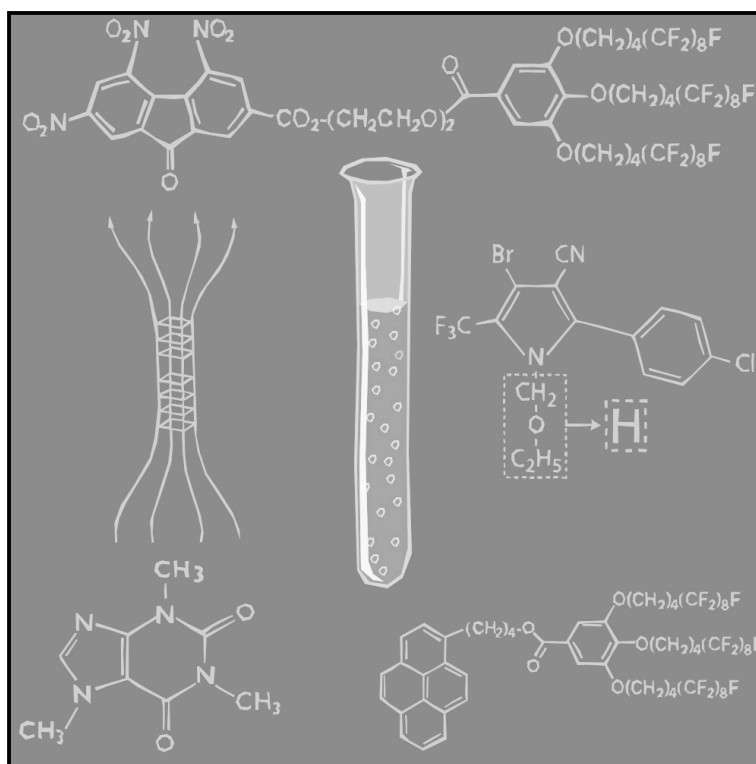
Nesta aula vamos estudar a natureza do equilíbrio químico, pois sabemos que, na realidade, muitas reações químicas não se completam. Em princípio elas são reversíveis e, dados o tempo suficiente e as condições apropriadas, elas atingirão o estado de equilíbrio dinâmico.

Neste estado de equilíbrio químico, tanto os reagentes quanto os produtos estarão presentes.

Também veremos que o equilíbrio químico pode ser alterado por efeitos externos.

A partir deste conceitos, aprenderemos a escrever as expressões das constantes de equilíbrio para as reações homogêneas e heterogêneas.

Usando as concentrações dos reagentes e produtos no equilíbrio, poderemos calcular o valor da constante de equilíbrio para a reação. Finalmente, as constantes de equilíbrio podem ser usadas para determinar as concentrações dos reagentes e produtos no equilíbrio e também para determinar o sentido que a reação precisa seguir para atingir o equilíbrio.



(Fonte: www.windmillgames.de/artwork).

REAÇÕES QUÍMICAS

Como já falamos em aulas anteriores, a química também estuda as reações químicas e as mudanças que elas provocam.

Sendo assim, os químicos muitas vezes precisam determinar as quantidades dos produtos que se formam nas reações químicas, supondo que elas se completam.

No entanto, na realidade, muitas reações não se completam e sim se aproximam de um estado de equilíbrio no qual tanto os reagentes quanto os produtos estão presentes.

Um exemplo bastante interessante é a formação de cavernas de pedra calcária.

Você certamente já deve ter se perguntado como as cavernas são formadas ou, caso tenha visitado alguma, deve ter-se deslumbrado com as belas estalactites e estalagmites, formadas, principalmente, de carbonato de cálcio (CaCO_3).

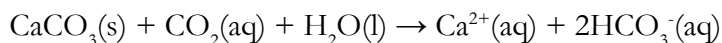
A Figura 1 mostra uma foto do interior de uma caverna.



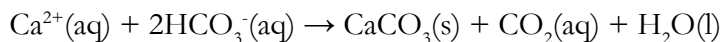
Figura 1: Caverna do Parque Nacional de Cavernas Carlsbad (Fonte: <http://static.hsw.com.br>).

A formação de estalactites e de estalagmites depende da reversibilidade das reações químicas.

Como vestígios de antigos oceanos, o carbonato de cálcio (CaCO_3) é encontrado em depósitos subterrâneos na forma de pedra calcária. Quando a água, que contém gás carbônico (CO_2) dissolvido, infiltra-se no calcário, ocorre uma reação onde o minério dissolve-se, formando uma solução aquosa de íons Ca^{2+} e HCO_3^- , mostrada pela seguinte equação química:



Quando a água que está carregada de mineral chega a uma caverna, ocorre a reação inversa, liberando CO_2 e depositando CaCO_3 :

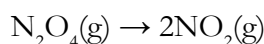


Em um determinado tempo, a velocidade da reação direta (a formação de CaCO_3) e a velocidade da reação inversa (a redissolução de CaCO_3) tornam-se iguais. Neste momento, então, dizemos que o sistema está em equilíbrio e nenhuma mudança macroscópica é observada.



Outro exemplo é a interconversão rápida entre N_2O_4 e NO_2 .

O gás N_2O_4 congelado é incolor, mas, à temperatura ambiente, ele se decompõe no gás NO_2 de cor marrom. A equação química que representa esta reação segue:



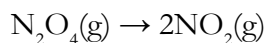
Em um determinado período, a cor pára de se alterar e as concentrações dos gases não variam mais, levando a uma mistura de N_2O_4 e NO_2 .

Neste momento, o equilíbrio químico é estabelecido, pois as concentrações de todas as espécies são constantes.

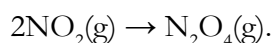
Para explicar o que ocorre no equilíbrio químico, podemos usar a teoria das colisões:

1. À medida que a quantidade de NO_2 aumenta, há uma chance de duas moléculas de NO_2 se colidirem para formar N_2O_4 ;
2. No início da reação, não existe nenhum NO_2 , então não ocorre a reação inversa [$2\text{NO}_2(\text{g}) \rightarrow \text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$].

Assim, o ponto no qual a velocidade de decomposição de N_2O_4 :



se iguala à velocidade de formação de N_2O_4 :



é chamado de equilíbrio dinâmico.

Mas, você poderá estar se perguntando por que o equilíbrio é dinâmico?

A palavra dinâmico significa algo que está em movimento. Assim, sabemos que a reação não parou e sim que as velocidades opostas são iguais.

No equilíbrio, tanto de N_2O_4 reage para formar NO_2 quanto de NO_2 reage para formar outra vez N_2O_4 . Desta forma, devemos representar este equilíbrio químico usando seta dupla separando as espécies que estão se interconvertendo:



Mas, por que usamos a seta dupla? O seu uso representa um equilíbrio dinâmico.

O estabelecimento do equilíbrio entre N_2O_4 (gás incolor) e NO_2 (gás marrom) é mostrado na Figura 2.

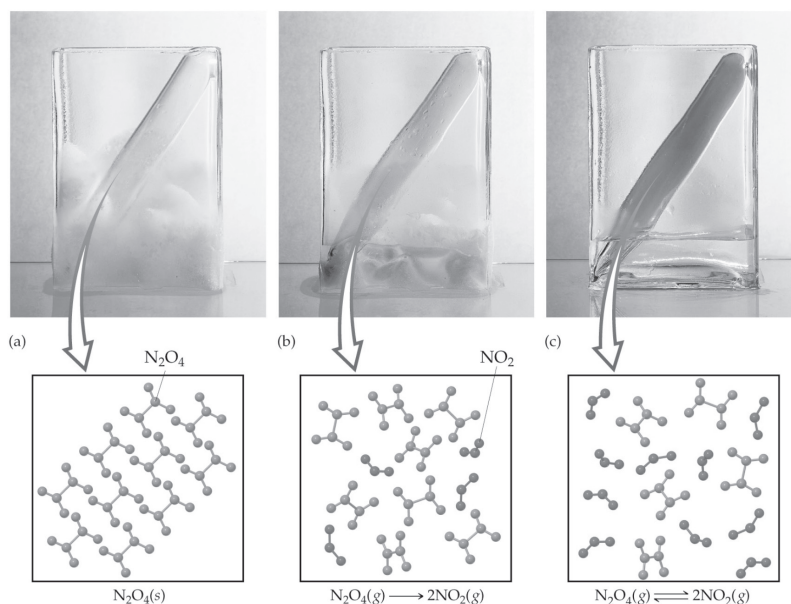


Figura 2: Estabelecimento do equilíbrio entre N_2O_4 (gás incolor) e NO_2 (gás marrom) (Fonte: Brown, T. L.; et al. Química, a ciência central, 9 ed. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2005).

QUOCIENTE DE REAÇÃO E A CONSTANTE DE EQUILÍBRIO

Quando uma reação atinge o equilíbrio, as concentrações dos reagentes e dos produtos mantêm uma relação entre si.

Esta relação foi determinada experimentalmente, por exemplo, para a reação do hidrogênio (H_2) com o iodo (I_2) na formação do iodeto de hidrogênio (HI).

Um grande número de experimentos mostrou que, no equilíbrio, a razão entre o quadrado da concentração de HI e o produto das concentrações de H_2 e I_2 é uma constante a uma determinada temperatura:



$$\frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2] [\text{I}_2]} = \text{constante de equilíbrio}$$

Assim, para todos os experimentos feitos à mesma temperatura, a constante é sempre a mesma.

Suponha que iniciamos com 0,0175 mol/L de H_2 e I_2 no frasco reacional, a 425° C. Neste momento, não há HI presente, pois ele se formará a partir de H_2 e I_2 .

No entanto, com o passar do tempo, as concentrações de H_2 e I_2 diminuirão e a concentração de HI irá aumentar, chegando ao estado de equilíbrio.

Após análise das concentrações dos gases presentes no equilíbrio, obteve-se $[\text{H}_2] = [\text{I}_2] = 0,0037 \text{ mol/L}$ e $[\text{HI}] = 0,0276 \text{ mol/L}$.

Podemos, então, colocar estes valores em uma tabela que irá resumir o que aconteceu durante esta reação.



(Fonte: <http://www.geocities.com>)

Tabela 1: Concentrações iniciais durante a variação e no estado de equilíbrio da reação de H_2 e I_2 para formar HI.

Equação	$H_2(g)$	+	$I_2(g)$	\rightleftharpoons	$2HI(g)$
Concentração inicial (M)*	0,0175		0,0175		0
Variação da concentração à medida que a reação prossegue em direção ao equilíbrio (M)	- 0,0138		- 0,0138		+ 0,0276
Concentração no equilíbrio (M)	$(0,0175 - 0,0138) = 0,0037$		$(0,0175 - 0,0138) = 0,0037$		0,00276

* M: mol/L

Substituindo os valores das concentrações no equilíbrio na expressão da constante, temos:

$$\frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]} = \text{constante de equilíbrio}$$

$$\frac{(0,0276)^2}{(0,0037)(0,0037)} = 55,6$$

Assim, obtemos o valor de 55,6 para o quociente.

Este valor será sempre o mesmo para todos os experimentos realizados a $425^\circ C$, não importando qual a direção que nos aproxima do equilíbrio, seja pela mistura de H_2 e I_2 ou permitindo que HI se decomponha, e nem quais são concentrações iniciais.

Este experimento hidrogênio-iodo pode ser generalizado.

Assim, para a reação química geral:



Sob quaisquer condições, as concentrações de reagentes e produtos são sempre relacionadas por uma expressão matemática denominada quociente de reação, Q:

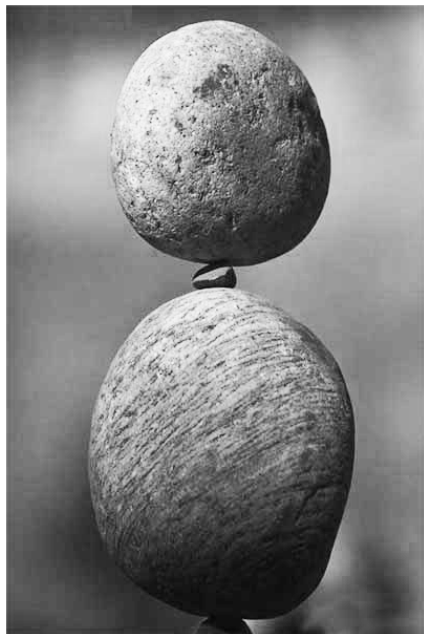
$$\text{Quociente de reação} = Q = \frac{\text{concentração dos produtos}}{\text{concentração dos reagentes}} = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

Após muitos experimentos foi comprovado que, quando uma reação atinge o equilíbrio, o quociente de reação apresenta um valor constante.

Esta constante é chamada de constante de equilíbrio e é representada por K .

Desta forma, a expressão acima se torna:

$$\text{Quociente de reação} = \text{constante de equilíbrio} = K = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$



(Fonte: <http://blogs.diariodonordeste.com.br>).

A esta expressão acima damos o nome de expressão da constante de equilíbrio.

Assim, toda vez que você vir escrito “expressão da constante de equilíbrio” você deverá saber que:

- as concentrações de produtos sempre aparecem no numerador da relação;
- as concentrações dos reagentes sempre aparecem no denominador da relação;
- cada concentração é sempre elevada à potência de seu coeficiente estequiométrico da equação balanceada;
- quando a reação atingiu o equilíbrio, o valor da constante K depende da reação em questão e da temperatura. O valor de K não tem unidades.

Vamos ver mais adiante que conhecer o valor da constante de equilíbrio é muito útil, pois pode ser usada para calcular a quantidade de reagente ou de produto presente no equilíbrio. Através de seu valor, saberemos se a reação

química é produto-favorecida ou reagente-favorecida, ou seja, se ela está deslocada para formação do produto ou para o reagente, respectivamente.

ESCREVENDO EXPRESSÕES DA CONSTANTE DE EQUILÍBRIO

REAÇÕES QUE ENVOLVEM SÓLIDOS, ÁGUA E LÍQUIDOS PUROS

Quando temos uma reação onde todos os reagentes e produtos estão em uma fase, o equilíbrio é homogêneo.

Mas, se um ou mais reagentes ou produtos estão em uma fase diferente, o equilíbrio é heterogêneo.

Considere a reação que mostra a decomposição do carbonato de cálcio (CaCO_3) em óxido de cálcio (CaO) e CO_2 , quando aquecidos:



Seguindo o princípio geral de que, na expressão da constante de equilíbrio, as concentrações dos produtos aparecem no numerador e as concentrações dos reagentes aparecem no denominador, você escreveria inicialmente:

$$K' = \frac{[\text{CaO}] [\text{CO}_2]}{[\text{CaCO}_3]}$$

No entanto, experimentalmente a quantidade de CO_2 não parece depender das quantidades de CaO e CaCO_3 . Você seria capaz de saber por quê?

Como a concentração de um sólido é determinada por sua densidade, que não é uma variável, as concentrações de CaO e de CaCO_3 não se alteram, seja pela reação, pela adição ou remoção de cada um.

Então, as concentrações de CaO e de CaCO_3 serão constantes.

Sendo assim, a expressão da constante de equilíbrio para esta reação torna-se:

$$K_c = [\text{CO}_2]$$

Onde K_c é a constante de equilíbrio expressa em número de mols por litro.

Mas, sendo CO_2 um gás, podemos usar a **lei dos gases ideais e encontrar outra expressão da constante de equilíbrio**:

$$PV = nRT$$

Isolando P , temos:

$$P = \left(\frac{n}{V}\right) RT$$

Como:

$$K_p = P_{\text{CO}_2}$$

onde K_p é a constante de equilíbrio expressa em termos de pressão parcial de CO_2 , da equação da lei dos gases ideais, temos que:

$$P = \left(\frac{n}{V}\right) RT$$

Para a nossa reação:

$$P = [\text{CO}_2] RT$$

onde o fator (n/V) é a concentração em mols por litro, que neste caso é a $[\text{CO}_2]$.

Desta forma, K_p , valerá:

$$K_p = [\text{CO}_2] RT$$

Percebemos, com isso, que os valores de K_p e K_c não são iguais, mas se relacionam da seguinte forma:

$$K_p = K_c (RT)$$

Finalmente, vimos que a quantidade de CO_2 formada na decomposição de CaCO_3 não dependerá muito das quantidades de CaO e CaCO_3 presentes.

A figura 3 mostra que, na mesma temperatura, a pressão de CO_2 no equilíbrio é a mesma nas duas cubas, mesmo quando as quantidades relativas de CaCO_3 puro e CaO são muito diferentes entre si.

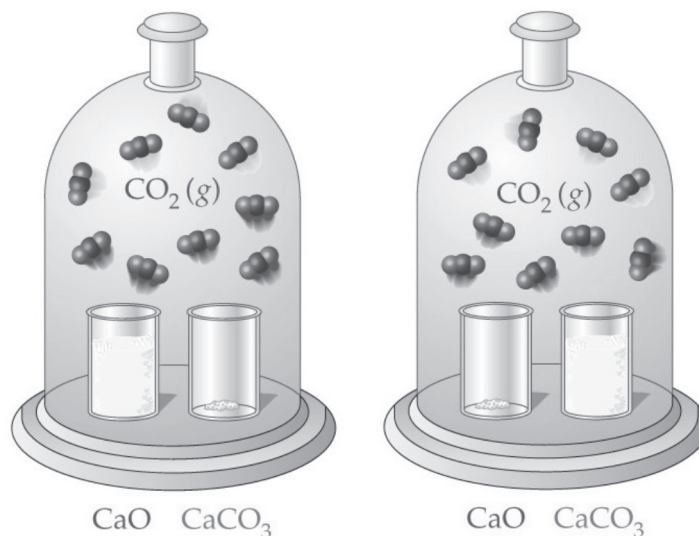


Figura 3: A decomposição de CaCO_3 é um equilíbrio heterogêneo (Fonte: Brown, T. L.; LeMay Jr, H. E.; Bursten, B. E.; Burdge, J. R. Química, a ciência central, 9 ed. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 9ª Edição, 2005).

No caso de reações que ocorrem em solução aquosa (H_2O), ou em qualquer outro solvente, temos também algumas considerações.

Veja, como exemplo, a reação da amônia (NH_3) com a água:



Como a concentração de água é muito grande em uma solução diluída de amônia, ela praticamente não é alterada pela reação.

Da mesma forma que para sólidos, a concentração molar (mol/L) da água (ou qualquer reagente ou produto líquido puro) é excluída da expressão da constante de equilíbrio.

Assim, escrevemos a expressão da seguinte forma:

$$K = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]}$$

Reações que envolvem gases

Acima nós vimos que quando escrevemos a expressão da constante de equilíbrio em mols por litro (M), o símbolo K , às vezes, tem o subscrito c , que representa concentração.

No entanto, muitas reações importantes envolvem gases. Nestes casos, as **expressões da constante de equilíbrio** deverão ser escritas em função das pressões parciais dos reagentes e produtos e não de suas concentrações.

Para isso, usaremos a lei dos gases ideais:

$$PV = nRT$$

Ao reorganizarmos a expressão acima e reconhecermos que a “concentração de um gás” é igual a (n/V) , observamos que a pressão parcial de um gás é proporcional a sua concentração, pois:

$$P = \left(\frac{n}{V}\right) RT$$

Isolando (n/V) , temos:

$$\frac{P}{RT} = \left(\frac{n}{V}\right)$$

onde (n/V) = concentração em mol/L do gás

Se as quantidades de reagentes e de produtos proporcional são fornecidas em pressões parciais, então K apresenta o subscrito **p**, ficando K_p .

Considere a reação entre os gases abaixo:



Neste caso, a expressão de K_p torna-se:

$$K_p = \frac{P_{\text{HI}}^2}{P_{\text{H}_2} P_{\text{I}_2}}$$

Em alguns casos os valores de K_c e K_p são iguais, mas geralmente eles são diferentes.

Através do exemplo da decomposição do CaCO_3 , vimos como K_c e K_p são relacionados.

O conceito da constante de equilíbrio, K

A Tabela 2 mostra exemplos de reações com seus valores de constante de equilíbrio a 25° C.

Reação	Constante de equilíbrio, K (a 25° C)	Produto-favorecida ou reagente-favorecida
<i>Reações de combinação de não-metaís</i>		
$\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{g})$	$3,5 \times 10^8$	$K > 1$; produto-favorecida
$\text{N}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}(\text{g})$	$1,7 \times 10^{-3}$ (a 2.300 K)	$K < 1$; reagente-favorecida
$2\text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	$3,2 \times 10^{81}$	$K > 1$; produto-favorecida
<i>Ionização de ácidos e bases fracas</i>		
$\text{HCO}_2\text{H}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{HCO}_2^-(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$ ácido fórmico	$1,8 \times 10^{-4}$	$K < 1$; reagente-favorecida
$\text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{HCO}_3^-(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$ ácido carbônico	$4,2 \times 10^{-7}$	$K < 1$; reagente-favorecida
$\text{NH}_3(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{NH}_4^+(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq})$ amônia	$1,8 \times 10^{-5}$	$K < 1$; reagente-favorecida
<i>Dissolução de sais "insolúveis"</i>		
$\text{CaCO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+}(\text{aq}) + \text{CO}_3^{2-}(\text{aq})$	$3,4 \times 10^{-9}$	$K < 1$; reagente-favorecida
$\text{AgCl}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$	$1,8 \times 10^{-10}$	$K < 1$; reagente-favorecida

Quando temos um valor alto de K , significa que os reagentes foram convertidos a produtos no momento em que o equilíbrio é atingido, ou seja, os produtos são fortemente favorecidos em relação aos reagentes no equilíbrio.

Um exemplo da tabela 2 é a reação:



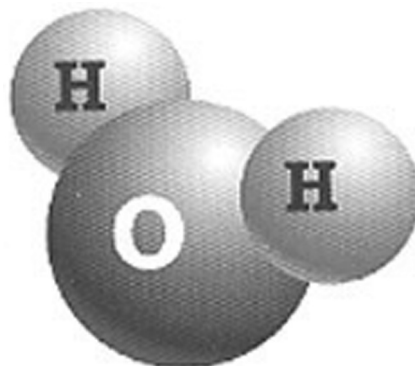
Para esta reação, a expressão da constante de equilíbrio é:

$$K = \frac{[\text{H}_2\text{O}]^2}{[\text{H}_2]^2 [\text{O}_2]} = 3,2 \times 10^{81} \quad \text{a } 25^\circ \text{C}$$

Veja que $K \gg 1$, portanto, no equilíbrio, $[\text{H}_2\text{O}]^2 \gg [\text{H}_2]^2 [\text{O}_2]$.

Podemos, então, postular a seguinte condição:

Quando $K \gg 1$, a reação é produto-favorecida. Nestes casos, as concentrações de equilíbrio dos produtos são maiores do que as concentrações de equilíbrio dos reagentes.



(Fonte: <http://www.fda.es>).

No equilíbrio, praticamente nenhum reagente será encontrado. Todos os reagentes terão sido convertidos em H_2O . A frase que ouviríamos de um químico ao relatar o resultado desta reação seria: “A reação se completou”.

De modo inverso, quando o valor de K for muito baixo, significa que muito pouco dos reagentes formam produtos quando o equilíbrio é atingido. Dizemos também que os reagentes são favorecidos em relação aos produtos no equilíbrio.

Um exemplo desta situação é a conversão de O_2 em O_3 (ozônio).



A expressão da constante de equilíbrio é:

$$K = \frac{[\text{O}_3]}{[\text{O}_2]^{3/2}} = 2,5 \times 10^{-29} \quad \text{a } 25^\circ \text{C}$$

Como vemos, K é um valor muito pequeno.

Neste caso onde $K \ll 1$ temos que $[\text{O}_3] \ll [\text{O}_2]^{3/2}$ no equilíbrio.

De forma contrária, também podemos postular a seguinte condição:

Quando $K \ll 1$, a reação é reagente-favorecida. Nestes casos as concentrações de equilíbrio dos reagentes são maiores do que as concentrações de equilíbrio dos produtos.

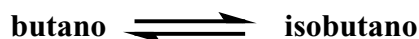
Assim, o valor muito baixo de K indica que muito pouco O_2 se converterá em O_3 quando o equilíbrio for atingido.

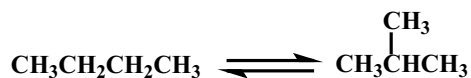
Quando K tiver um valor próximo a 1, devemos calcular a concentração no equilíbrio, pois não será fácil saber se as concentrações dos reagentes são maiores do que as dos produtos ou vice-versa.

O significado do quociente da reação, Q

Vamos entender agora qual relação tem Q frente a K .

Considere a reação onde o butano é transformado em isobutano:





A expressão da constante de equilíbrio é dada por:

$$K_c = \frac{[\text{isobutano}]}{[\text{butano}]} = 2,5 \quad \text{a } T = 298 \text{ K}$$

Neste caso, como já temos o valor da constante de equilíbrio, basta conhecermos o valor da concentração de um dos compostos para calcularmos a concentração do outro composto.

Por exemplo, se a [butano] for igual a 1,0 mol/L, a [isobutano] deverá ser igual a 2,5 mol/L.

Se a [butano] for igual a 0,80 mol/L, então a [isobutano] será igual a 2,0 mol/L.

$$[\text{isobutano}] = K [\text{butano}] = (2,5) (0,80) \text{ mol/L} = 2,0 \text{ mol/L}$$

No entanto, qualquer mistura de butano e isobutano, em equilíbrio ou não, pode ser representada pelo quociente de reação, Q , que é igual a:

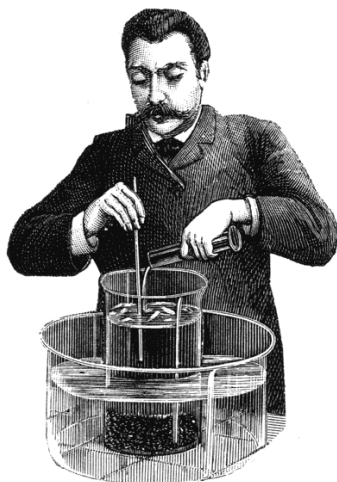
$$Q = \frac{[\text{isobutano}]}{[\text{butano}]}$$

Será importante reconhecermos que Q será igual à constante de equilíbrio, K , *somente* quando a reação está em equilíbrio.

Suponha que tenhamos um sistema constituído por 3 mol/L de butano e 4 mol/L de isobutano (a 298 K).

Se substituirmos estes valores na equação do quociente de reação, teremos:

$$Q = \frac{[\text{isobutano}]}{[\text{butano}]} = \frac{4,0}{3,0} = 1,3$$



Sabendo que a constante de equilíbrio, K , é igual a 2,5 este conjunto de concentrações não representa um sistema em equilíbrio, pois $Q < K$.

Neste caso, para atingir o equilíbrio, algumas moléculas de butano são transformadas em moléculas de isobutano. Isso faz com que a [butano] diminua e a [isobutano] aumente, levando a um aumento no valor de Q até o valor de K , valor onde o equilíbrio se instala.

Assim, se $Q < K$, o sistema não está em equilíbrio, e parte dos reagentes será convertida em produtos.

Por outro lado, se temos um sistema constituído por 1 mol/L de butano e 6 mol/L de isobutano (a 298 K), o valor de Q será igual a:

$$Q = \frac{[\text{isobutano}]}{[\text{butano}]} = \frac{6,0}{1,0} = 6,0$$

Nesta situação, o quociente de reação Q é maior do que K , ($Q > K$) e o sistema novamente não está em equilíbrio.



(Fonte: <http://digiforum.com.br/viewtopic.php?t=21631>).

Para atingir o equilíbrio, moléculas de isobutano devem se converter em moléculas de butano. Isso levará a uma diminuição no valor de Q até $Q = K$, situação equilíbrio.

Assim, se $Q > K$, o sistema não está em equilíbrio, e parte dos produtos será convertida em reagentes.

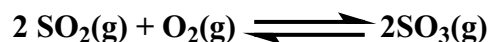
Se $Q = K$ o sistema está em equilíbrio.

DETERMINAÇÃO DA CONSTANTE DE EQUILÍBRIO

Vamos agora ver como podemos calcular o valor da constante de equilíbrio, K .

Se conhecemos os valores das concentrações de todos os reagentes e produtos no equilíbrio, podemos calcular a constante de equilíbrio, K , substituindo os dados na expressão da constante de equilíbrio.

Vamos considerar a reação de oxidação do dióxido de enxofre, SO_2 :



Ao se realizar um experimento a 852 K, foi determinado que as concentrações de equilíbrio são iguais a: $[\text{SO}_2] = 3,61 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$, $[\text{O}_2] = 6,11 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ e $[\text{SO}_3] = 1,01 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$.

Para calcularmos a constante de equilíbrio, precisamos substituir os dados na expressão da constante de equilíbrio. Assim:

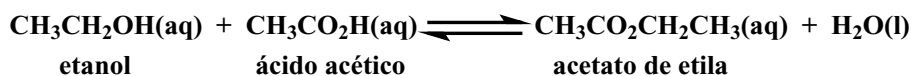
$$K = \frac{[\text{SO}_3]^2}{[\text{SO}_2]^2 [\text{O}_2]} = \frac{(1,01 \times 10^{-2})^2}{(3,61 \times 10^{-3})^2 (6,11 \times 10^{-4})} = 1,28 \times 10^4$$

Com este valor de K , podemos dizer que a reação é produto favorecida, pois $K > 1$.

No entanto, muitas vezes, um experimento fornece informação sobre as quantidades iniciais de reagentes e a concentração obtida no equilíbrio de apenas um dos reagentes ou um dos produtos.

Nestes casos, precisamos usar a equação química balanceada para determinar as concentrações de equilíbrio dos reagentes e dos produtos restantes.

Vamos usar como exemplo a reação do etanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) com o ácido acético ($\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$), formando o acetato de etila ($\text{CH}_3\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$):



Vamos considerar que as soluções aquosas de etanol e ácido acético apresentam igualmente uma concentração 0,810 mol/L, à 100° C. Quando o equilíbrio é estabelecido, a concentração de ácido acético passa a ser 0,748 mol/L.

Como poderemos calcular o valor da constante de equilíbrio?

Antes de calcularmos o valor de K , precisamos determinar as concentrações de equilíbrio. A única concentração no equilíbrio conhecida é do ácido acético (0,748 mol/L). A partir dela, podemos calcular a quantidade consumida durante a reação, que é dada por:

$$(\text{mol/L do reagente inicial} - \text{mol/L do reagente restante})$$

Como, a partir da equação química balanceada, 1 mol de etanol reage com 1 mol de ácido acético, a concentração do etanol também é conhecida no equilíbrio como sendo igual a 0,748 mol/L.

A concentração do acetato de etila no equilíbrio é equivalente à quantidade de reagente consumida. Esta concentração é igual a: 0,810 mol/L - 0,748 mol/L = 0,062 mol/L.

Assim, podemos produzir uma tabela com essas quantidades:

Equação	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + \text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$		
Inicial (mol/L)	0,810	0,810	0
Varição (mol/L)	- 0,062	- 0,062	+ 0,062
Equilíbrio (mol/L)	0,748	0,748	0,062

Com as concentrações de cada substância conhecida no equilíbrio, podemos calcular o valor de K da seguinte forma:

$$K = \frac{[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3]}{[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}] [\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]} = \frac{0,062}{(0,748) (0,748)} = 0,11$$

Assim, chegamos a um valor de K igual a 0,11.

É importante você observar que a concentração da água não aparece na expressão da constante de equilíbrio. Isso ocorre porque a concentração da água não varia.

Na seção “**auto-avaliação**”, você encontrará um exercício de cálculo de **constante de equilíbrio**, K , para uma reação envolvendo gases.

USANDO AS CONSTANTES DE EQUILÍBRIO EM CÁLCULOS

Já vimos exemplo onde conhecemos as concentrações no equilíbrio e calculamos o valor da constante de equilíbrio, K .

Em outros momentos, o valor de K e as quantidades iniciais dos reagentes já são conhecidos e se deseja encontrar os valores das concentrações das substâncias no equilíbrio.

Para realizarmos estes cálculos, precisaremos conhecer a equação da reação balanceada que represente a reação analisada.

Vamos ver um exemplo deste caso?

À temperatura de 425° C, a constante de equilíbrio, K , para a reação de H_2 e I_2 formando HI é igual a 55,64.



Considerando que temos inicialmente 2,00 mol/L de H_2 e de I_2 em um frasco, quais são as concentrações de H_2 , I_2 e HI quando o equilíbrio for atingido?

Primeiramente precisamos ver se a equação química está balanceada.

Confirmada o balanceamento da equação química, podemos fazer as análises quantitativas de forma correta.

Vamos, então, escrever a expressão da constante de equilíbrio para esta reação.

Assim:

$$K = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2] [\text{I}_2]} = 55,64$$

A partir destes dados, podemos construir uma tabela para expressar as concentrações de H_2 , I_2 e HI antes da reação, durante a reação e depois do equilíbrio ter sido atingido.

Equação	H ₂ (g)	+	I ₂ (g)	⇌	2HI(g)
Inicial (mol/L)	2,00		2,00		0
Variação (mol/L)	- x		- x		+ 2x
Equilíbrio (mol/L)	2,00 - x		2,00 - x		2x

Observe que o x é colocado para representar uma variação desconhecida. Desta forma, sabemos que x é a quantidade de H₂ e I₂ consumida durante a reação.

Como, pelo fator estequiométrico da equação química, para cada 1 mol de H₂ e I₂ consumido são formados 2 mol de HI, a quantidade de variação na concentração de HI é igual a 2x.

Neste momento, podemos substituir os valores de concentração encontrados no equilíbrio na expressão da constante de equilíbrio.

Assim, a expressão torna-se igual a:

$$55,64 = \frac{(2x)^2}{(2,00 - x)(2,00 - x)} = \frac{(2x)^2}{(2,00 - x)^2}$$

Resolvendo a equação, temos:

$$\sqrt{K} = 7,459 = \frac{2x}{2,00 - x}$$

$$7,459(2,00 - x) = 2x$$

$$14,9 - 7,459x = 2x$$

$$14,9 = 9,459x$$

$$x = 1,58$$

Com este cálculo, encontramos o valor de x. Agora, podemos calcular as concentrações de equilíbrio de reagentes e produtos.

$$[H_2] = [I_2] = 2,00 - x = 0,42 \text{ mol/L}$$

$$[HI] = 2x = 3,16 \text{ mol/L}$$

A partir dos valores de concentrações calculados, podemos verificar se o valor de K calculado concorda com o valor fornecido, K= 55,64.

Substituindo as concentrações na expressão da constante da velocidade, temos:

$$K = \frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]} = \frac{(3,16)^2}{(0,42)(0,42)} = 56,6$$

Você percebeu que ocorreu uma pequena diferença do valor fornecido para o calculado. Esta diferença vem da quantidade de números fornecidos para as concentrações de H₂ e I₂. Se este valor fosse dado com mais exati-

dão (com mais algarismos significativos), o valor calculado de K seria mais próximo do valor fornecido.

Vamos agora mostrar como determinamos a concentração dos reagentes e produtos no equilíbrio através de uma expressão quadrática: $ax^2 + bx + c = 0$.

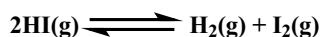
Suponha que 3,00 mol de HI, 2,00 mol de H_2 e 1,00 mol de I_2 sejam colocados em um recipiente de 1,00 Litro a uma temperatura de $458^\circ C$. Sabendo que $K = 2,06 \times 10^{-2}$, calcule as concentrações de todas as substâncias quando o equilíbrio é atingido.

Como temos um volume de recipiente igual a 1,00 litro, as concentrações iniciais de cada reagente são numericamente iguais ao número de mol adicionados.

Então:

$$[H_2] = 2,00 \text{ mol/L} \quad [I_2] = 1,00 \text{ mol/L} \quad \text{e} \quad [HI] = 3,00 \text{ mol/L}$$

A equação de equilíbrio é:



A expressão da constante de velocidade é igual a:

$$K = \frac{[H_2] [I_2]}{[HI]^2} = 2,06 \times 10^{-2}$$

Vamos agora representar os dados em uma tabela para depois calcularmos as concentrações das substâncias no equilíbrio.

Equação	$2HI(g)$	\rightleftharpoons	$H_2(g)$	+	$I_2(g)$
Inicial (mol/L)	3,00		2,00		1,00
Varição (mol/L)	- 2x		+ x		+ x
Equilíbrio (mol/L)	3,00 - 2x		2,00 + x		1,00 + x

Vamos agora substituir os valores das concentrações no equilíbrio na expressão da constante de equilíbrio, K .

$$K = \frac{(2,00 + x) (1,00 + x)}{(3,00 - 2x)^2} = 2,06 \times 10^{-2}$$

Rearranjando e resolvendo a equação acima, obtém-se uma equação de 2º grau:

$$0,918 x^2 + 3,25 x = 1,81 = 0$$

A equação de 2º grau pode ser resolvida através da fórmula quadrática:

$$x = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}$$

Substituindo os valores, temos:

$$x = \frac{-3,25 \pm \sqrt{(3,25)^2 - 4(0,918)(1,81)}}{2(0,918)}$$

Desta fórmula, obtemos dois valores para x :

$$x = -0,690 \quad \text{e} \quad x = -2,84$$

Se usarmos o valor -2,84 para x , teremos um valor negativo de concentração de H₂ e I₂, portanto ele será descartado. Veja:

$$[\text{H}_2] = 2,00 + x = 2,00 - 2,84 = -0,84$$

$$[\text{I}_2] = 1,00 + x = 1,00 - 2,84 = -1,84$$

Não tem sentido um valor de concentração negativo, por isso não usaremos este resultado de x .

Mas, se usarmos o valor $x = -0,690$ teremos valores coerentes.

Assim:

$$[\text{HI}] = 3,00 - 2x = 3,00 - 2(-0,690) = 4,38$$

$$[\text{H}_2] = 2,00 + x = 2,00 + (-0,690) = 1,31$$

$$[\text{I}_2] = 1,00 + x = 1,00 + (-0,690) = 0,31$$

Finalizando, as concentrações obtidas são:

$$[\text{HI}] = 4,38 \text{ mol/L}$$

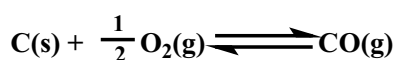
$$[\text{H}_2] = 1,31 \text{ mol/L}$$

$$[\text{I}_2] = 0,31 \text{ mol/L}$$

MANEIRAS DE MANIPULAR AS EQUAÇÕES QUÍMICAS E OS VALORES DE K

As equações químicas podem ser balanceadas usando-se diferentes conjuntos de coeficientes estequiométricos.

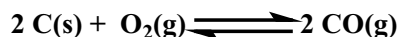
Um exemplo é a equação de oxidação do carbono formando monóxido de carbono. A equação pode ser representada de duas formas:



Para este caso, a expressão da constante de equilíbrio deve ser escrita como:

$$K_1 = \frac{[\text{CO}]}{[\text{O}_2]^{1/2}} = 4,6 \times 10^{23} \text{ a } 25^\circ \text{ C}$$

No entanto, se multiplicarmos os dois lados da equação por 2, a equação manteria a relação estequiométrica e seria escrita da seguinte forma:



Para este caso, a expressão da constante de equilíbrio deve ser escrita como:

$$K_2 = \frac{[\text{CO}]^2}{[\text{O}_2]} = 2,1 \times 10^{47} \text{ a } 25^\circ \text{ C}$$

Se você comparar as duas expressões da constante de equilíbrio, observa-se que $K_2 = (K_1)^2$

$$K_2 = \frac{[\text{CO}]^2}{[\text{O}_2]} = \left\{ \frac{[\text{CO}]}{[\text{O}_2]^{1/2}} \right\}^2 = K_1^2$$

Assim, podemos postular que: quando os coeficientes estequiométricos de uma equação balanceada são multiplicados por um fator, a constante de equilíbrio para a nova equação é a constante de equilíbrio anterior elevada à potência do fator de multiplicação usado.

Como no caso anterior, a segunda equação foi obtida pela multiplicação da primeira equação por 2, o K_2 deverá ser o quadrado de K_1 .

Vamos ver agora o que ocorre quando uma equação química é invertida, pois um equilíbrio pode ser abordado a partir de qualquer sentido.

Vamos usar o exemplo do equilíbrio $\text{N}_2\text{O}_4 - \text{NO}_2$:



Para esta reação a expressão da constante de equilíbrio é dada por:

$$K_{eq} = \frac{P_{\text{NO}_2}^2}{P_{\text{N}_2\text{O}_4}} = 6.46$$

Veja que colocamos a expressão em função das pressões parciais, pois os reagentes e produtos são gases.



(Fonte: <http://www.lcp.inpe.br>).

Para a reação no sentido inverso, teremos:



De modo inverso, esta reação apresenta a expressão da constante de equilíbrio igual a:

$$K_{eq} = \frac{P_{\text{N}_2\text{O}_4}}{P_{\text{NO}_2}^2} = 0.155 = \frac{1}{6.46}$$

Assim, vimos que as constantes de equilíbrio de uma reação e de sua reação invertida são recíprocas entre si.

$$\text{Assim: } K_{\text{eq}(\text{para a segunda equação})} = 1/K_{\text{eq}(\text{para a primeira equação})}$$

Em algumas situações, é útil adicionarmos duas reações para obter a equação de um processo global, pois o processo ocorre em etapas.

Para obtermos a equação do processo global, somamos as equações individuais e cancelamos os termos que forem iguais.

Vamos considerar as duas reações abaixo e suas respectivas expressões das constantes de equilíbrio a 100° C.



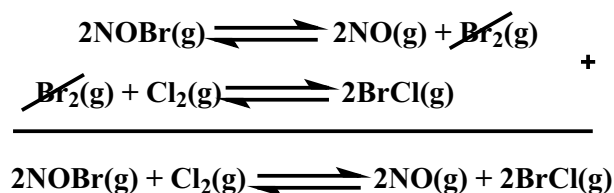
$$K_1 = \frac{(P_{\text{NO}})^2 (P_{\text{Br}_2})}{(P_{\text{NOBr}})^2} \quad K_1 = 0,42$$

A segunda etapa é dada por:



$$K_2 = \frac{(P_{\text{BrCl}})^2}{(P_{\text{Br}_2}) (P_{\text{Cl}_2})} \quad K_2 = 7,2$$

A soma das duas equações é dada por:

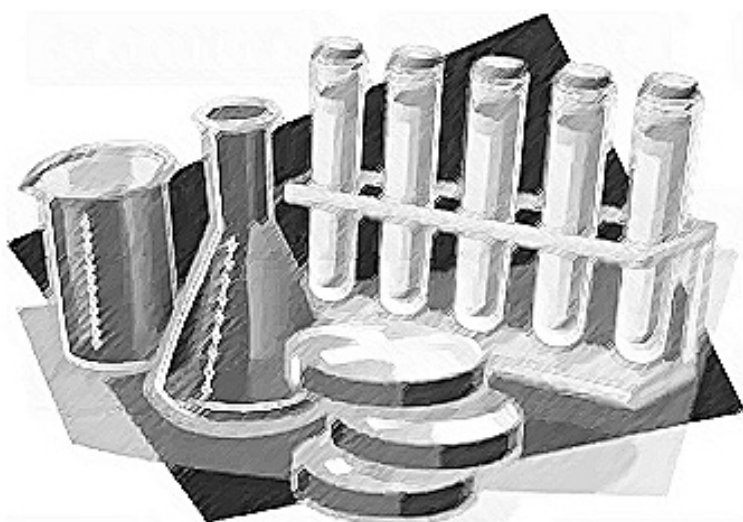


Sendo assim, a expressão da constante de equilíbrio para a equação global é dada pela multiplicação entre K_1 e K_2 .

$$K_1 K_2 = \frac{(P_{\text{NO}})^2 \cancel{(P_{\text{Br}_2})}}{(P_{\text{NOBr}})^2} \cdot \frac{(P_{\text{BrCl}})^2}{\cancel{(P_{\text{Br}_2})} (P_{\text{Cl}_2})} = \frac{(P_{\text{NO}})^2 (P_{\text{BrCl}})^2}{(P_{\text{NOBr}})^2 (P_{\text{Cl}_2})} = 0,42 \times 7,2 = 3,0$$

Desta forma, podemos resumir:

1. Quando uma reação é multiplicada por um número, a constante de equilíbrio é elevada àquela potência;
2. A constante de equilíbrio para o sentido inverso é o inverso daquela para o sentido direto.
3. A constante de equilíbrio para uma reação que é a soma de outras reações é o produto das constantes de equilíbrio para as reações individuais.



CONCLUSÃO

Nesta aula aprendemos conceitos muito importantes e que têm considerável significado econômico e biológico, pois o controle do equilíbrio químico reflete na produção industrial e nas células vivas, que se esforçam para evitar o declínio no equilíbrio.

O conceito de equilíbrio químico é muito importante não só como construção da teoria que envolve o estudo da Química, mas também porque é essencial para a compreensão de muitos fenômenos que ocorrem nas reações, tais como: ácido-base, oxi-redução e solubilidade. É fundamental para a vida que haja situações de equilíbrio como, por exemplo, a formação do bicarbonato e a existência do oxigênio dissolvido na água dos mares.

Poder controlar as condições que afetam os diferentes equilíbrios que constituem o processo de formação de produtos industrializados e biológicos, é um dos objetivos do estudo do equilíbrio químico abordado nesta aula.



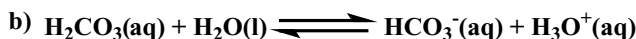
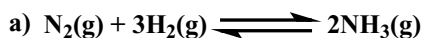
RESUMO

Toda reação química tende a um estado de equilíbrio dinâmico, e a composição no equilíbrio determina quanto do produto podemos obter. Nos equilíbrios dinâmicos, as reações direta e inversa ocorrem com a mesma velocidade. A lei do equilíbrio químico afirma que, embora a expressão da lei da ação das massas, denominada de quociente de reação, Q , para uma reação possa apresentar um número limitado de valores a cada temperatura, quando a reação está em equilíbrio, ela tem apenas um único valor. Este valor é a constante de equilíbrio, representado pela letra K , cujo valor é igual à razão das constantes de velocidade específicas para as reações de formação de produtos e de formação dos reagentes. A expressão da constante de equilíbrio depende apenas da estequiometria da reação. Um valor grande de K indica que a mistura em equilíbrio contém mais produtos do que reagentes. Por outro lado, quando o valor de K é pequeno significa que o equilíbrio se desloca no sentido de formação dos reagentes. A constante de equilíbrio de uma reação no sentido inverso é o inverso da constante de equilíbrio da reação no sentido direto. Quando todos os reagentes e produtos estão na mesma fase, dizemos que o equilíbrio é homogêneo. Por outro lado, quando há reagentes e/ou produtos em uma ou mais fases diferentes, dizemos que temos um equilíbrio heterogêneo.



ATIVIDADES

1. Escreva as expressões da constante de equilíbrio em termos de concentração para as reações abaixo:

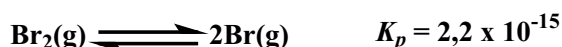
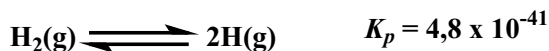


2. Considere a reação de interconversão do dióxido de nitrogênio, NO_2 , um gás castanho, no gás incolor N_2O_4 . A constante de equilíbrio, K é igual a 171 a 298 K.



Supondo que a concentração de NO_2 seja de 0,015 mol/L e que a concentração de N_2O_4 seja 0,025 mol/L, calcule Q e responda:

- a) O valor de Q é maior ou menor do que K ?
- b) A partir da resposta do item **a**, você poderia dizer se o sistema está em equilíbrio? Se não, diga em que direção a reação deverá proceder para que o equilíbrio seja atingido.
3. Considere as seguintes equações e suas constantes de equilíbrio dadas a 500 K.



Calcule K_p para a reação entre átomos de H e Br para formar HBr, segundo a reação:



COMENTÁRIO SOBRE AS ATIVIDADES

1. Para escrevermos as expressões da constante de equilíbrio, precisamos lembrar que as concentrações dos produtos devem estar sempre no numerador e as concentrações dos reagentes no denominador. Além disso, cada concentração deve ser elevada à potência igual ao coeficiente estequiométrico da equação balanceada.

Assim, para a reação do item **a** temos:

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

Para a reação do item **b**, temos:

$$K = \frac{[\text{HCO}_3^-] [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]}$$

Na expressão da constante de equilíbrio do item **b**, vimos que não representamos a concentração da água. Isso pode ser feito porque a concentração da água é muito grande, portanto, não varia durante a reação.

2. Primeiramente precisamos escrever a **expressão de Q** e substituir os valores numéricos na equação.

Assim teremos:

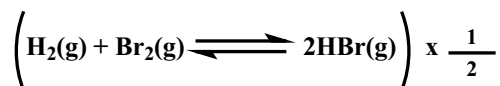
$$Q = \frac{[\text{N}_2\text{O}_4]}{[\text{NO}_2]^2} = \frac{(0,025)}{(0,015)^2} = 111$$

a) Encontramos um valor de $Q = 111$, portanto um valor menor do que o valor de K , que é igual a 171

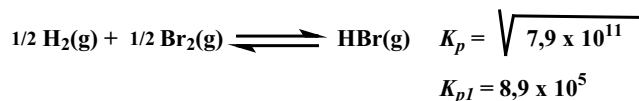
b) Então, como $Q < K$ a reação não está em equilíbrio, para se atingir o equilíbrio deve-se converter mais NO_2 a N_2O_4 de forma a aumentar a $[\text{N}_2\text{O}_4]$ e diminuir $[\text{NO}_2]$ até que Q se iguale a K ($Q=K$). Portanto, o equilíbrio deverá se deslocar para a direita.

3. Para resolver este problema precisamos modificar as equações dadas de forma que a soma entre elas resulte na equação global requerida. Para isso, precisamos multiplicar a primeira equação por $1/2$. A segunda equação precisa ser invertida e também multiplicada por $1/2$. A terceira precisa ser invertida e multiplicada por $1/2$.

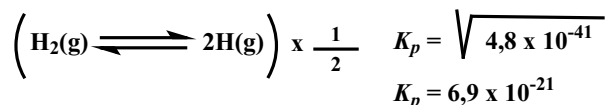
Assim, as equações se tornam iguais a:



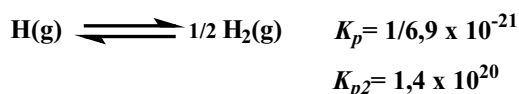
Se torna:



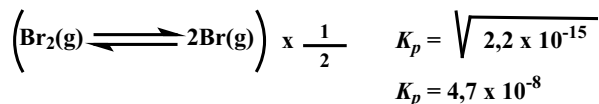
Multiplicando por $1/2$ a segunda equação, temos:



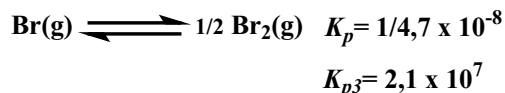
Quando a invertemos, temos:



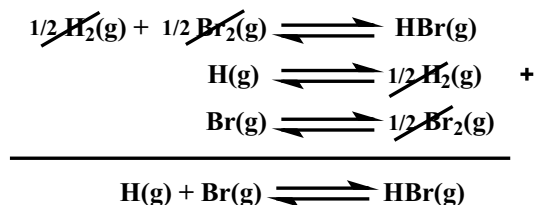
Multiplicando por $1/2$ a terceira equação, teremos:



Invertendo a equação, ficamos com:



Finalmente, estamos com as equações apropriadas para fazer a soma entre elas e obtermos a reação global desejada.



Veja que excluímos as espécies iguais que aparecem no lado dos reagentes em uma equação e aparecem no lado dos produtos na outra equação.

Sabendo que quando duas ou mais equações químicas são somadas para se obter uma equação global, a constante de equilíbrio da equação global é o produto das constantes de equilíbrio das equações somadas. Assim, a constante de equilíbrio da reação:



Deve ser igual a:

$$K_{p1} \cdot K_{p2} \cdot K_{p3} = (8,9 \times 10^5) \cdot (1,4 \times 10^{20}) \cdot (2,1 \times 10^7) = 2,6 \times 10^{33}.$$

NOTA EXPLICATIVA

Para uma reação geral onde todos os reagentes e produtos estão na fase gasosa,



a expressão da constante de equilíbrio é dada pela relação:

$$K_{eq} = \frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b}$$

K_{eq} é a constante de equilíbrio, também podendo ser representada por K_p .
 · Por outro lado, para a reação geral onde todos os reagentes e produtos estão em solução:



a expressão da constante de equilíbrio é dada pela relação:

$$K_{eq} = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

K_{eq} é a constante de equilíbrio, também podendo ser representada por K_c .



1. Escreva as expressões da constante de equilíbrio para cada uma das seguintes reações:



2. A uma temperatura de 2000 K, a constante de equilíbrio, K , para a formação de $\text{NO}(\text{g})$ a partir de N_2 e O_2 é igual a $4,0 \times 10^{-4}$. A equação química que representa esta reação é:



Supondo que, a 2000 K, a concentração de N_2 seja 0,50 mol/L, a de O_2 de 0,25 mol/L e a de NO de $4,2 \times 10^{-3}$ mol/L. Pergunta-se:

a) O sistema está em equilíbrio? Se não, em que direção a reação deverá prosseguir para atingir o equilíbrio?

3. Considere a reação:



Vamos supor que em um recipiente haja, inicialmente, H_2S com uma pressão de 10,00 atm a uma temperatura de 800 K.

Quando a reação atinge o equilíbrio, a pressão parcial de vapor de S_2 é 0,020 atm.

Calcule o valor de K_p .

4. A uma determinada temperatura $K=33$, para a reação:

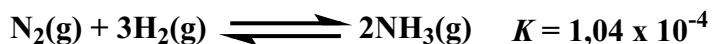
Considerando que as concentrações iniciais de H_2 e I_2 sejam ambas iguais a $6,00 \times 10^{-3}$ mol/L, calcule a concentração de cada reagente e de cada produto durante o equilíbrio.

5. Considere a reação de decomposição do PCl_5 :



Sabendo-se que $K = 1,20$, a determinada temperatura, e que a concentração inicial de PCl_5 é $1,60 \text{ mol/L}$, quais serão as concentrações de equilíbrio do reagente e dos produtos?

6. Considere as seguintes reações a 700 K :



Calcule o valor da constante de equilíbrio para a reação:



REFERÊNCIAS

Brown, T. L.; et al. **Química, a ciência central**. 9 ed. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2005.

Kotz, J. C.; Treichel Jr, P. M. **Química Geral 1 e reações Químicas**. Trad. 5 ed. São Paulo: Pioneira Thomson Learning, 2005.

Atkins, P.; Jones, L. **Princípios de Química**. Porto Alegre: Bookman, 2001.

Russell, J. B. **Química Geral**. São Paulo: McGraw-Hill do Brasil, 1981.

Aula 18

PRINCÍPIO DE LE CHÂTELIER

META

Estabelecer os parâmetros que influenciam e alteram um equilíbrio químico.

OBJETIVOS

Ao final desta aula, o aluno deverá:
definir o Princípio de Le Châtelier e suas implicações;
e correlacionar os fatores que perturbam o sistema em equilíbrio com o sentido da reação.

PRÉ-REQUISITOS

Saber expressar e calcular as constantes de equilíbrio para sistemas homogêneos e heterogêneos e saber correlacionar os valores das constantes de equilíbrio e o sentido da reação.

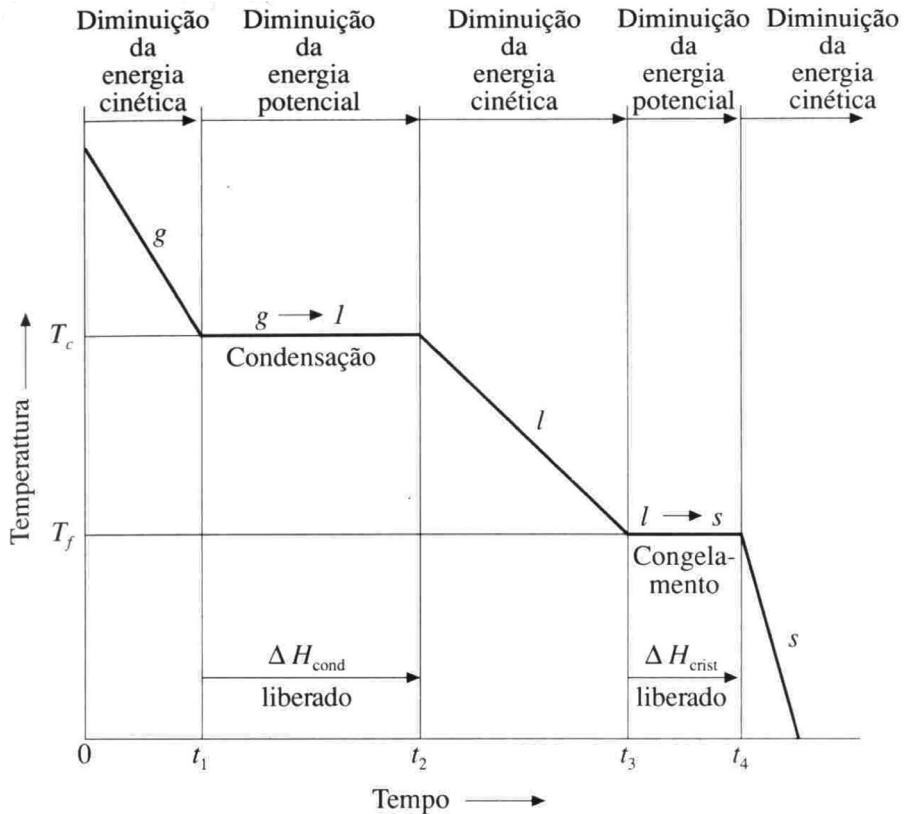
Eliana Midori Sussuchi
Samísia Maria Fernandes Machado
Valéria Regina de Souza Moraes

INTRODUÇÃO

Na aula anterior, abordamos a natureza do equilíbrio químico. Também aprendemos a escrever as expressões das constantes de equilíbrio para reações homogêneas e heterogêneas.

Vimos que podemos usar as concentrações dos reagentes e produtos no equilíbrio, para calcular o valor da constante de equilíbrio da reação, o qual pode ser usado para determinar as concentrações dos reagentes e produtos neste equilíbrio e também para determinar o sentido que a reação precisa seguir para atingir o equilíbrio.

Nesta aula continuaremos com o estudo dos sistemas de **equilíbrio químico**, dando destaque ao estudo do Princípio de L^e Châtelier para fazer suposições qualitativas sobre a resposta de um sistema em equilíbrio quando há diversas variações nas condições externas.



(Fonte: <http://www.geocities.com>)

PRINCÍPIO DE LE CHÂTELIER

Quando uma reação está em equilíbrio, ela pode ser perturbada de três maneiras possíveis:

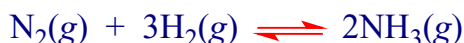
- variando-se a temperatura,
- variando-se a concentração de um reagente ou produto e,
- variando-se o volume (para sistemas que apresentam substâncias na fase gasosa).

O processo de Haber combina N_2 e H_2 em um tanque a uma pressão total de várias centenas de atmosferas, na presença de um catalisador, e a temperatura de várias centenas de graus Celsius.

Os dois gases reagem para formar o gás amônia, NH_3 , sob essas condições, mas a reação entra em equilíbrio, não levando ao consumo completo de N_2 e H_2 .

Durante este seu processo de produzir amônia, Haber buscou os fatores que poderiam ser variados para aumentar o rendimento de NH_3 .

A equação química que representa esta reação é dada por:



A partir dos valores da constante de equilíbrio a várias temperaturas, Haber pôde calcular as quantidades de NH_3 formadas no equilíbrio sob várias condições.

Uma parte de seus resultados pode ser visto na Figura 1.

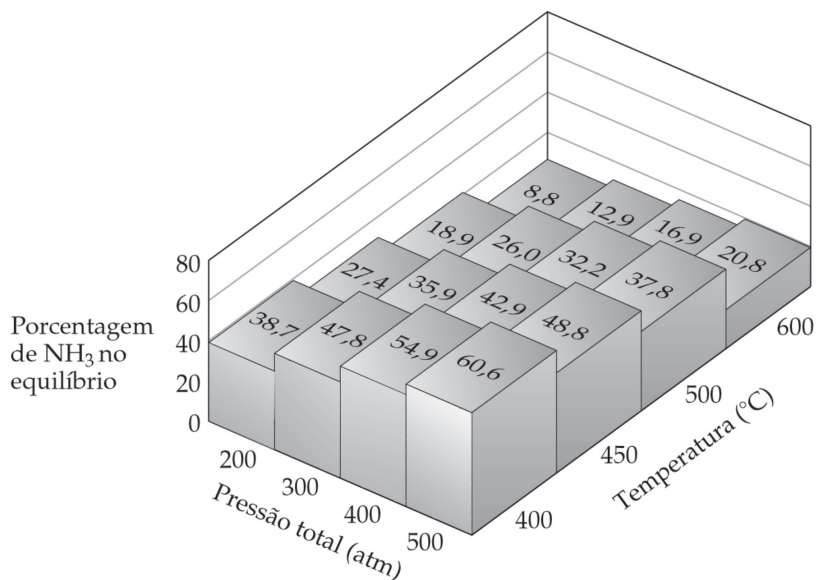


Figura 1: Gráfico relacionando os efeitos da temperatura e da pressão total na porcentagem de NH_3 presente em uma mistura em equilíbrio de N_2 e H_2 e NH_3 . (Fonte: Brown, T. L.; et al. Química, a ciência central, 9 ed. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2005).

Pela Figura 1, podemos ver que a porcentagem de NH_3 presente no equilíbrio diminui com o aumento da temperatura e aumenta com o aumento da pressão.

Estes efeitos puderam ser compreendidos a partir de um princípio apresentado primeiramente por Henri- Louis Le Châtelier (1850-1936) (Figura 2).



Figura 2: Foto do químico industrial francês Henri-Louis Le Châtelier (Fonte: <http://www.anales.org>).

O Princípio de Le Châtelier afirma que uma variação de qualquer um dos fatores que determinam as condições de equilíbrio em um sistema fará com que o sistema reaja de modo a minimizar ou contrabalancear o efeito da variação.

Este princípio trata-se de uma maneira resumida de descrever como uma reação tentará ajustar as quantidades dos reagentes e dos produtos até que o equilíbrio seja novamente restabelecido, isto é, de modo que o quociente da reação, Q , seja novamente igual à constante de equilíbrio, K .

EFEITO DA TEMPERATURA SOBRE A COMPOSIÇÃO NO EQUILÍBRIO

Ao sabermos se uma reação é endotérmica ou exotérmica, é possível prever, qualitativamente, o efeito que produz na reação uma variação da temperatura sobre a composição desta reação química em equilíbrio.

Já sabemos que a constante de equilíbrio depende da temperatura.

Para uma reação endotérmica, onde $\Delta H > 0$, o calor pode ser considerado um reagente.

Para uma reação exotérmica, onde $\Delta H < 0$, o calor pode ser considerado um produto.

Assim sendo, se aquecermos o recipiente onde ocorre a reação, haverá um favorecimento da reação da seguinte forma:

- Se a reação é endotérmica, $\Delta H > 0$, a adição de calor favorece a reação direta,

- Se a reação é exotérmica, $\Delta H < 0$, a adição de calor favorece a reação inversa.

Por outro lado, se resfriarmos o recipiente onde ocorre a reação haverá um favorecimento da reação da seguinte forma:

- Se a reação é endotérmica, $\Delta H > 0$, o resfriamento favorece a reação inversa,

- Se a reação é exotérmica, $\Delta H < 0$, o resfriamento favorece a reação direta.

Para entender melhor estes efeitos, vamos considerar o exemplo de uma reação endotérmica entre N_2 e O_2 para formar NO , seguindo a equação química:



O valor de variação de entalpia desta reação é:

$$\Delta H^\circ_{\text{reação}} = + 180,5 \text{ kJ}$$

Como já aprendemos na aula 17, sabemos que a expressão da constante de equilíbrio vale:

$$K = \frac{[NO]^2}{[N_2][O_2]}$$

A Tabela 1 mostra os valores obtidos para a constante de equilíbrio, K , a várias temperaturas.

Tabela 1: Valores de constante de equilíbrio a várias temperaturas.

Constante de equilíbrio	Temperatura (K)
$4,5 \times 10^{-31}$	298
$6,7 \times 10^{-10}$	900
$1,7 \times 10^{-3}$	2.300

A partir desta tabela é possível observar que a constante de equilíbrio, K , aumenta com o aumento da temperatura. Podemos dizer, então, que a concentração de NO no equilíbrio torna-se maior em relação às concentrações de N_2 e O_2 quando a temperatura aumenta.

Vamos entender o que acontece?

Veja que a variação de entalpia para a reação é +180,5 kJ, sendo possível imaginar que o calor atua como reagente.

Se o sistema está em equilíbrio e aumentamos a temperatura do recipiente da reação, o sistema tentará “aliviar” essa mudança de alguma forma.

Uma forma de contrabalancear o aumento de energia, neste caso, é usar parte desta energia adicionada consumindo mais N_2 e O_2 e produzindo mais NO.

Esta mudança provocará um aumento na concentração de NO e, por conseqüência no valor do numerador ($[NO]^2$), da mesma forma que diminuirá o valor do denominador ($[N_2] [O_2]$) no quociente da reação, provocando, de forma direta, um aumento no valor de K .

Vamos ver, agora, um exemplo de uma reação exotérmica.

Podemos usar como exemplo a combinação de moléculas do gás castanho NO_2 para formar N_2O_4 , um gás incolor.



Neste caso a reação é exotérmica, e a entalpia de reação é igual a:

$$\Delta H^\circ_{\text{reação}} = - 57,2 \text{ kJ}$$

Para esta reação, a expressão da constante de equilíbrio é igual a:

$$K = \frac{[N_2O_4]}{[NO_2]^2}$$

A Tabela 2 mostra os valores obtidos para a constante de equilíbrio, K , a duas temperaturas.

Tabela 2: Valores de constante de equilíbrio a duas temperaturas

Constante de equilíbrio	Temperatura (K)
1.300	273
170	298

Neste caso, como a reação é exotérmica, podemos imaginar que o calor é produto da reação.

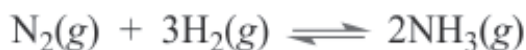
Desta forma, diminuindo a temperatura da reação, parte do calor é removida. Para contrabalancear a remoção de calor a reação precisa produ-

zir mais calor por meio da combinação de moléculas de NO_2 para formar mais N_2O_4 .

Desta forma, a concentração de NO_2 no equilíbrio diminui e a de N_2O_4 aumenta. Como o valor da $[\text{N}_2\text{O}_4]$ está no numerador da expressão da constante de equilíbrio, K , os valores de K aumentam à medida que a temperatura diminui.

EFEITO DA ADIÇÃO OU REMOÇÃO DE UM REAGENTE OU PRODUTO

Vamos considerar o processo de Haber de obtenção de NH_3 .



Vamos imaginar que adicionamos H_2 enquanto o sistema está em equilíbrio. Quando isso acontece, o sistema deve responder de forma a neutralizar a quantidade de H_2 adicionado, seguindo o Princípio de Le Châtelier.

Neste caso o sistema deve consumir o H_2 , provocando, com isso, o aumento na quantidade de NH_3 até que um novo equilíbrio seja estabelecido.

Assim, a $[\text{H}_2]$ e a $[\text{N}_2]$ diminuirão, enquanto que a $[\text{NH}_3]$ aumentará. Isto fará com que o equilíbrio se desloque para a direita. Este efeito pode ser visto no gráfico da figura 3.

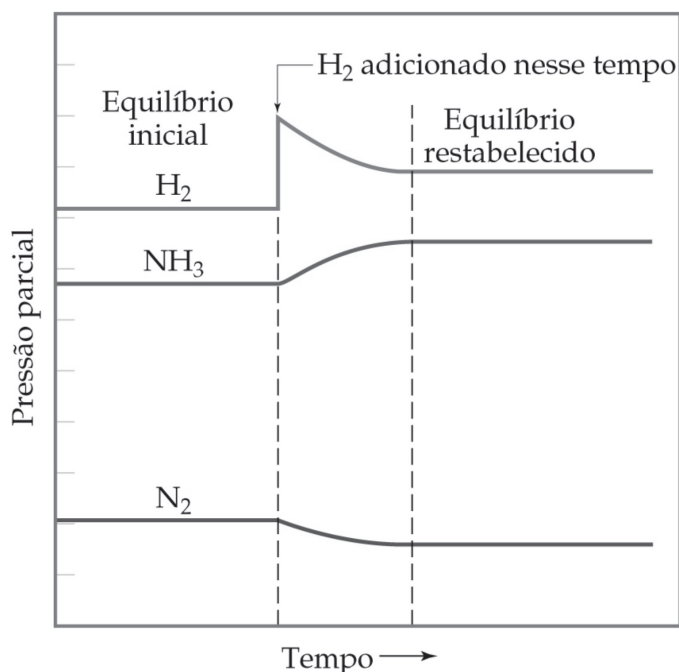


Figura 3: Gráfico relacionando os efeitos da adição de H_2 à mistura em equilíbrio de N_2 , H_2 e NH_3 . (Fonte: Brown, T. L.; et al. Química, a ciência central, 9 ed. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2005).

De forma semelhante, se adicionarmos uma quantidade extra de N_2 na mistura em equilíbrio, o equilíbrio da reação se deslocará também para a direita, no sentido de formar mais NH_3 .

No entanto, você pode estar se perguntando o que ocorre com o equilíbrio se retiramos NH_3 do sistema.

A remoção de NH_3 também irá provocar o deslocamento do equilíbrio para a direita, de forma a compensar o NH_3 retirado.

De maneira oposta, a adição de NH_3 ao sistema no equilíbrio irá ocasionar o deslocamento do equilíbrio para a esquerda, provocando a decomposição de NH_3 em N_2 e H_2 , de forma a reduzir a maior concentração de NH_3 .

Veja que interessante estas observações acima. Através delas é possível imaginar que em uma produção industrial de amônia, o NH_3 deve ser constantemente removido do sistema para que o equilíbrio se desloque para o lado direito, ou seja, o lado da formação de NH_3 .

Isso pode ser feito pelo processo de liquefação seletiva, pois o ponto de ebulição do NH_3 é $-33^\circ C$, enquanto que o do N_2 é $-196^\circ C$ e o do H_2 é $-253^\circ C$. (vide “nota explicativa”).

EFEITOS DAS VARIAÇÕES DE VOLUME E PRESSÃO EM EQUILÍBRIOS EM FASE GASOSA

Quando temos uma reação envolvendo gases, você sabe o que ocorre com as concentrações ou pressões de equilíbrio se o tamanho do recipiente for alterado?

Para entendermos o que ocorre nestes casos, é necessário que lembremos que as concentrações são dadas em mols por litro (mol/L).

Assim, se o volume de um gás varia, a concentração deve, consequentemente, variar também, e a composição no equilíbrio pode mudar.

Vamos, novamente, considerar o exemplo da conversão do gás castanho, NO_2 em N_2O_4 , um gás incolor.



À temperatura de 298 K, a constante de equilíbrio para esta reação é igual a:

$$K = \frac{[N_2O_4]}{[NO_2]^2} = 171 \quad \text{a } 298 \text{ K}$$

Você pode prever o que irá ocorrer com esse equilíbrio se o volume do frasco que contém os gases é reduzido à metade?

Imediatamente você poderá responder que a concentração dos dois gases deve duplicar.

Vamos entender este processo?

Considere que o equilíbrio é estabelecido quando $[N_2O_4]$ é 0,0280 mol/L e $[NO_2]$ é 0,0128 mol/L.

Desta forma, quando o volume é reduzido à metade, a $[\text{N}_2\text{O}_4]$ torna-se 0,0560 mol/L e a $[\text{NO}_2]$ torna-se 0,0256 mol/L.

Assim, o quociente de reação, Q , sob essas condições será igual a:

$$Q = \frac{[\text{N}_2\text{O}_4]}{[\text{NO}_2]^2} = \frac{(0,0560)}{(0,0256)^2} = 85,4$$

Veja como este valor é menor do que o valor de K .

Desta forma, como Q é menor do que K , a quantidade de produto deverá aumentar à custa do reagente para que o equilíbrio seja restabelecido.

Quando isso acontecer, a nova composição do equilíbrio terá uma concentração de N_2O_4 maior do que antes da variação do volume, pois o equilíbrio se deslocou para a direita, ou seja, em direção à formação de N_2O_4 .

É importante também que você observe a estequiometria desta reação.

Através dela sabemos que apenas uma molécula de N_2O_4 é formada pelo consumo de duas moléculas de NO_2 .



(Fonte: <http://www.monstertuners.com>).

Desta forma, a concentração de NO_2 diminui duas vezes mais rápido do que o aumento na concentração de N_2O_4 .

Finalmente, para casos onde a reação envolve gases, podemos postular as seguintes condições:

a) a tensão causada pela diminuição de volume (aumento de pressão) do recipiente reacional, será contrabalanceada pela mudança da composição de equilíbrio para o lado da reação onde haja um menor número de moléculas de gás.

b) quando há um aumento de volume (diminuição de pressão) do recipiente reacional, a composição de equilíbrio se deslocará para o lado da reação onde haja um maior número de moléculas de gás.

c) quando não há variação no número de moléculas de gás em uma reação, uma variação no volume do recipiente reacional não afetará o equilíbrio.

Isso ocorre nas reações abaixo:



CONCLUSÃO

Assim, terminamos nosso estudo de sistemas em equilíbrio químico. Aprendemos a entender o Princípio de Le Châtelier, o qual afirma que se um sistema em equilíbrio é perturbado, o equilíbrio se deslocará de forma a minimizar a influência perturbadora. Os efeitos perturbadores podem ser uma mudança de temperatura, uma mudança na concentração de um dos componentes da reação ou uma mudança de volume ou pressão em uma reação envolvendo gases.



RESUMO

Nesta aula definimos o Princípio de Le Chatelier, descrição qualitativa que pode ser aplicada a um sistema em equilíbrio com a finalidade de prever a maneira pela qual o sistema responderá a uma perturbação. Através deste Princípio, quando um reagente ou produto é adicionado ao sistema no equilíbrio, o equilíbrio se deslocará de forma a consumir a substância adicionada. De forma semelhante podem ser analisados os efeitos da retirada de reagentes ou produtos e da variação da pressão ou volume de uma reação. O valor da variação da entalpia para uma reação ajudará a indicar como o aumento na temperatura afeta o equilíbrio. Quando a reação é endotérmica, um aumento na temperatura desloca o equilíbrio para a direita, mas quando a reação é exotérmica, um aumento na temperatura desloca o equilíbrio para a esquerda.



ATIVIDADES

1. Considere o equilíbrio entre os gases N_2O_4 e NO_2 abaixo:



Determine qual será o sentido em que o equilíbrio se deslocará para cada uma das seguintes variações feitas ao sistema em equilíbrio:

- adição de N_2O_4
- remoção de NO_2
- aumento da pressão total pela adição de $\text{N}_2(\text{g})$
- aumento do volume
- diminuição da temperatura

COMENTÁRIO SOBRE AS ATIVIDADES

Para resolver este exercício, vamos ter que usar o Princípio de Le Châtelier para determinar os efeitos de cada uma destas variações.

- Quando houver adição de N_2O_4 , o sistema se ajustará para diminuir a quantidade de N_2O_4 adicionada. A diminuição da concentração de N_2O_4 é alcançada pelo deslocamento do equilíbrio para a direita, ou seja, no sentido de formação do NO_2 .
- Quando houver remoção de NO_2 , o sistema se ajustará no sentido de produzir uma maior quantidade de NO_2 . Assim, o equilíbrio se deslocará para a direita.
- A adição de N_2 fará aumentar a pressão total do sistema, mas, como N_2 não é uma das substâncias presentes no equilíbrio, sua adição não o afetará, pois as pressões parciais de NO_2 e N_2O_4 não variam.
- Quando o volume é aumentado, o equilíbrio se deslocará para o lado onde há um maior número de moléculas de gás. Portanto, o equilíbrio se deslocará para a direita.
- Sabendo que a entalpia de reação é igual a:

$$\Delta H = + 58,0 \text{ kJ}$$

a reação é endotérmica.

Quando a reação é endotérmica podemos imaginar o calor como um reagente da reação.

Se diminuirmos a temperatura, o equilíbrio se deslocará no sentido de produzir mais calor, ou seja, se deslocará para a esquerda, no sentido de formação de mais N_2O_4 .

NOTA EXPLICATIVA

Abaixo ilustramos um diagrama esquemático resumindo a produção industrial da amônia.

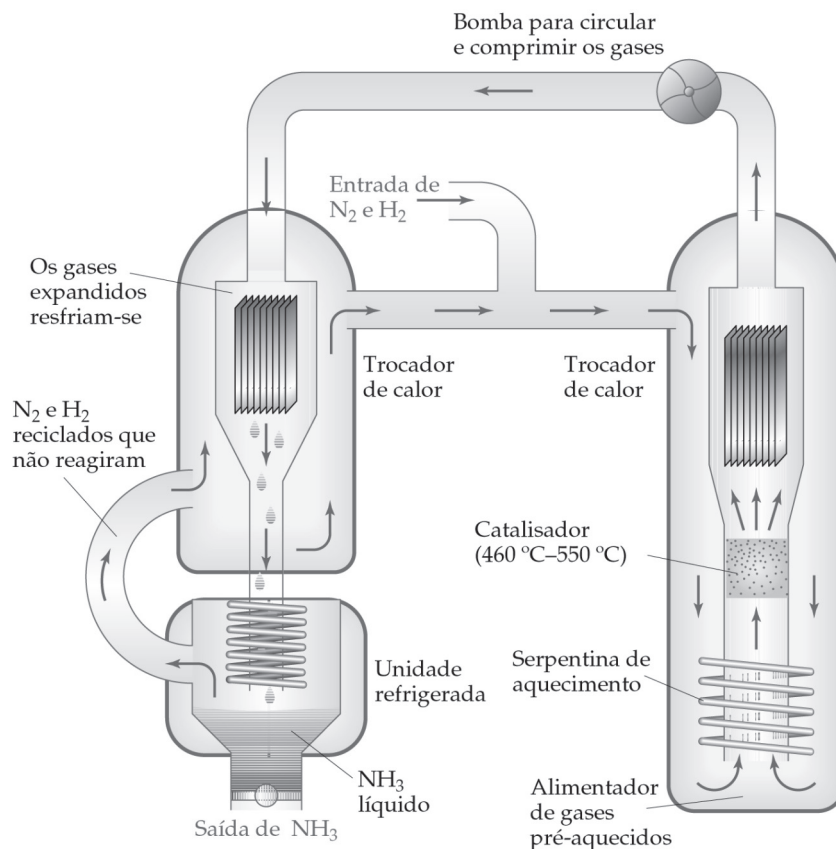


Figura 4: Diagrama esquemático resumindo a produção industrial de amônia (Fonte: Brown, T. L.; et al. Química, a ciência central, 9 ed. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2005).

O N_2 e o H_2 são bombeados para dentro de uma câmara. Posteriormente a isso, os gases pré-aquecidos são passados através de uma bobina de aquecimento até a câmara de catalisador. Esta câmara de catalisador é mantida entre 460 e $550\text{ }^\circ\text{C}$ sob alta pressão. A corrente de gás do produto (contendo N_2 , H_2 e NH_3) é passada através de um resfriador para uma unidade de refrigeração. Na unidade de refrigeração, a amônia se liquefaz enquanto o N_2 ou o H_2 não se liquefazem. O nitrogênio e o hidrogênio que não reagiram são reciclados com o novo gás de suprimento N_2 e H_2 . A quantidade de amônia no equilíbrio é aumentada, uma vez que o produto (NH_3) é continuamente removido e os reagentes (N_2 e H_2) são continuamente adicionados.



ATIVIDADES

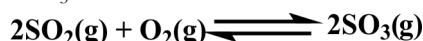
1. Considere o efeito da variação de temperatura nos seguintes equilíbrios químicos:

a) A concentração de NOCl aumenta ou diminui no equilíbrio à medida que a temperatura do sistema aumenta?



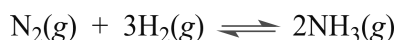
$$\Delta H^\circ_{\text{reação}} = + 77,1 \text{ kJ}$$

b) A concentração de SO₃ aumenta ou diminui quando a temperatura aumenta?



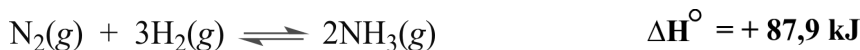
$$\Delta H^\circ_{\text{reação}} = - 198 \text{ kJ}$$

2. A formação de amônia a partir de H₂ e N₂ é um processo industrial importante.



- Como varia a composição no equilíbrio quando se adiciona H₂ extra?
- Como varia a composição no equilíbrio quando se adiciona NH₃ extra?
- Qual é o efeito no equilíbrio quando se aumenta o volume do sistema? A composição do equilíbrio muda ou permanece igual?

3. Para a reação abaixo, determine em qual sentido o equilíbrio se deslocará quando ocorrer as seguintes variações:



- remoção de Cl₂(g)
- diminuição da temperatura
- aumento do volume do sistema de reação
- adição de PCl₃(g)

4. Considere a reação em equilíbrio abaixo:



Sabendo que se trata de uma reação exotérmica ($\Delta H < 0$), determine como cada uma das seguintes variações afetará a mistura em equilíbrio:

- Adição de O₂(g)
- a mistura reacional é aquecida
- o volume do recipiente reacional é dobrado
- a pressão total do sistema é aumentada adicionando-se um gás nobre
- remoção de SO₃(g)

REFERÊNCIAS

Brown, T. L.; et all. **Química, a Ciência Central**. 9 Ed. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2005.

Kotz, J. C.; Treichel Jr, P. M. **Química Geral 1 e reações químicas**. Trad. 5 Ed. São Paulo: Pioneira Thomson Learning, 2005.

Atkins, P.; Jones, L. **Princípios de Química**. Porto Alegre: Bookman, 2001.

Russell, J. B. **Química geral**. São Paulo: McGraw-Hill do Brasil, 1981.

Aula 19

PROPRIEDADES DAS SOLUÇÕES

META

Apresentar os fatores que influenciam no processo de dissolução.

OBJETIVOS

Ao final desta aula, o aluno deverá:
reconhecer um processo de dissolução;
identificar as mudanças de energia na formação da solução; e
distinguir os tipos de soluções e como expressá-las.

PRÉ-REQUISITOS

Conceitos de mol e cálculos estequiométricos e
conceitos de entalpia de formação.

Eliana Midori Sussuchi
Samísia Maria Fernandes Machado
Valéria Regina de Souza Moraes

INTRODUÇÃO

A maioria das substâncias que encontramos na nossa vida diária são misturas. Muitas misturas são homogêneas, isto é, seus componentes estão misturados uniformemente no nível molecular. Misturas homogêneas são chamadas solução. Quando você pensa em uma solução, vem à sua mente coisas como suco, plasma sanguíneo, xampus, refrigerantes ou vinho. Todas essas soluções têm como principal componente a água, mas muitos itens de utilidade comum, como o ar, a gasolina, e o aço também são soluções e não contêm água. Quais são necessariamente os componentes de uma solução? Por que algumas substâncias misturam-se enquanto outras não? Que efeito tem uma substância dissolvida nas propriedades de uma solução? Responder a estas perguntas constitui-se no primeiro passo para entender as soluções que encontramos no nosso cotidiano.



Tubos de ensaio (Fonte: <http://www.digiforum.com.br>).

PROPRIEDADES GERAIS DAS SOLUÇÕES

O termo solução é utilizado em química para descrever um sistema no qual uma ou mais substâncias estão misturadas homogeneamente ou dissolvidas em outra substância. Uma solução simples tem dois componentes: um soluto e um solvente. O soluto é o componente que é dissolvido ou o menos abundante na solução. O solvente é o agente de dissolução ou o componente mais abundante na solução. Por exemplo, quando dissolvemos sal em água para formar uma solução, o sal é o soluto e a água é o solvente.

As soluções podem ser gases, líquidos ou sólidos (Tabela 1). Como as soluções líquidas são as mais comuns, vamos nos focar nesse tipo de solução.

Tabela 1: Exemplos de soluções.

Estado da solução	Estado do solvente	Estado do soluto	Exemplo
Gás	Gás	Gás	Ar
Líquido	Líquido	Gás	Oxigênio na água
Líquido	Líquido	Líquido	Álcool na água
Líquido	Líquido	Sólido	Sal na água
Sólido	Sólido	Gás	Hidrogênio no paládio
Sólido	Sólido	Líquido	Mercúrio na prata
Sólido	Sólido	Sólido	Prata no ouro

O PROCESSO DE DISSOLUÇÃO

Uma solução é formada quando uma substância se dispersa uniformemente em outra. As soluções intermoleculares agem entre as partículas de solutos e em moléculas de solvente.

Vários são os tipos de forças intermoleculares que podem agir entre partículas de soluto e do solvente em uma solução. *Forças íon-dipolo*, por exemplo, predominam em soluções de substâncias iônicas em água.

A substância iônica NaCl se dissolve rapidamente em água porque as interações atrativas entre íons e moléculas polares de H₂O superam a energia de rede do NaCl_(s). Quando NaCl é adicionado à água, as moléculas de água se orientam na superfície dos cristais de NaCl. A extremidade positiva do dipolo da água é orientada no sentido dos íons Cl⁻, e a extremidade negativa do dipolo da água é orientada no sentido dos íons Na⁺. As atrações íon-dipolo entre os íons e as moléculas de água são suficientemente fortes para puxar os íons de suas posições no cristal. Uma vez separados do cristal, os íons Na⁺ e Cl⁻ são cercados por moléculas de água, através de interações conhecidas como hidratação.

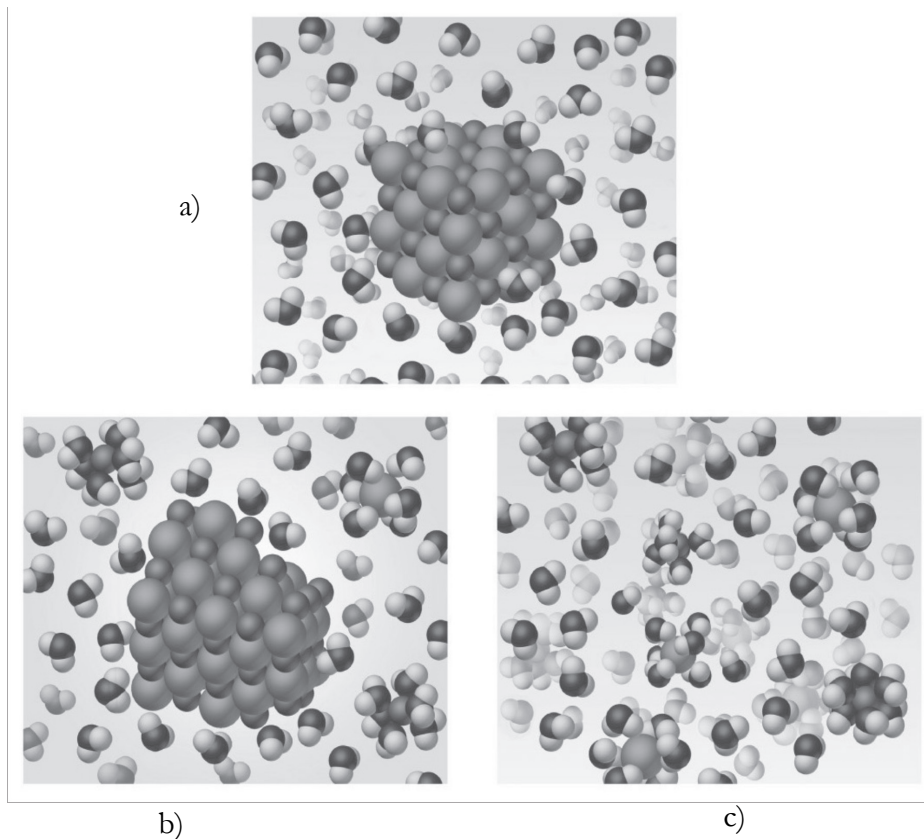


Figura 1: Dissolução de NaCl em água. A substância sólida é hidratada pelas moléculas de água, à medida que o processo de dissolução continua.

A ENERGÉTICA DA FORMAÇÃO DE SOLUÇÃO

O cloreto de sódio se dissolve em água porque as moléculas de água têm atração suficiente para que os íons Na^+ e Cl^- superem a atração mútua desses íons no cristal. Assim, podemos considerar a energia total da formação da solução tendo três componentes, representados pela função termodinâmica entalpia (Fig. 2). A variação de entalpia total na formação da solução, ΔH_{diss} , é a soma dos três termos:

$$\Delta H_{\text{diss}} = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3$$

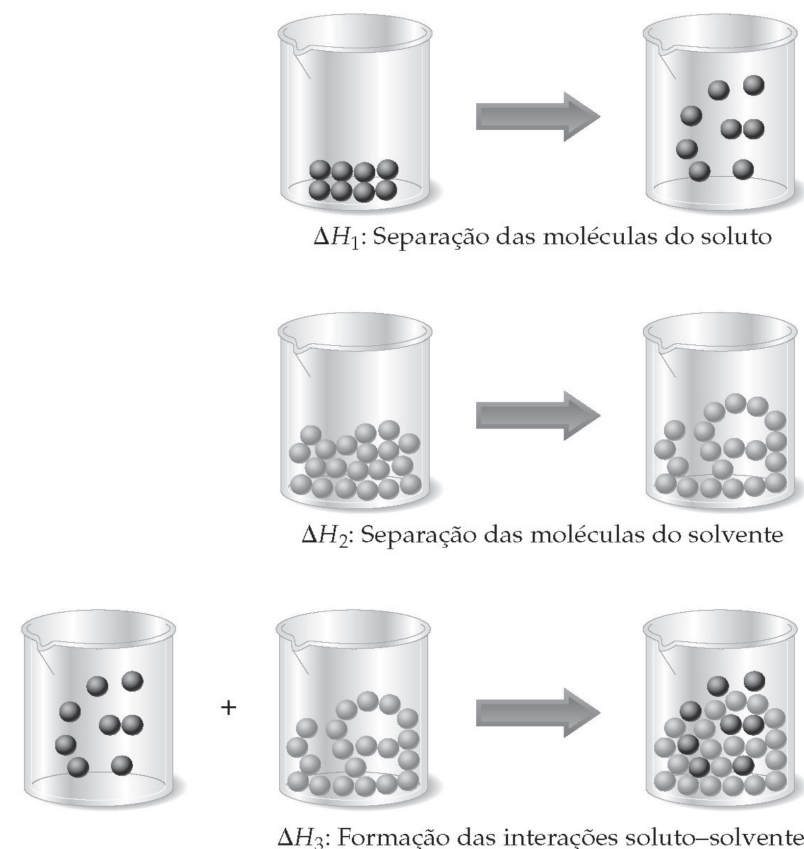


Figura 2: Descrição das três contribuições de entalpias ao calor total de dissolução de um soluto.

A Figura 3 descreve a variação de entalpia associada a cada um desses componentes. A separação das partículas de soluto entre si demanda uma absorção de energia para superar suas interações atrativas. O processo é, portanto, endotérmico ($\Delta H_1 > 0$). A separação das moléculas de solvente para acomodar o soluto também requer energia ($\Delta H_2 > 0$). O terceiro componente resulta das interações atrativas entre o soluto e o solvente e é ($\Delta H_3 < 0$).

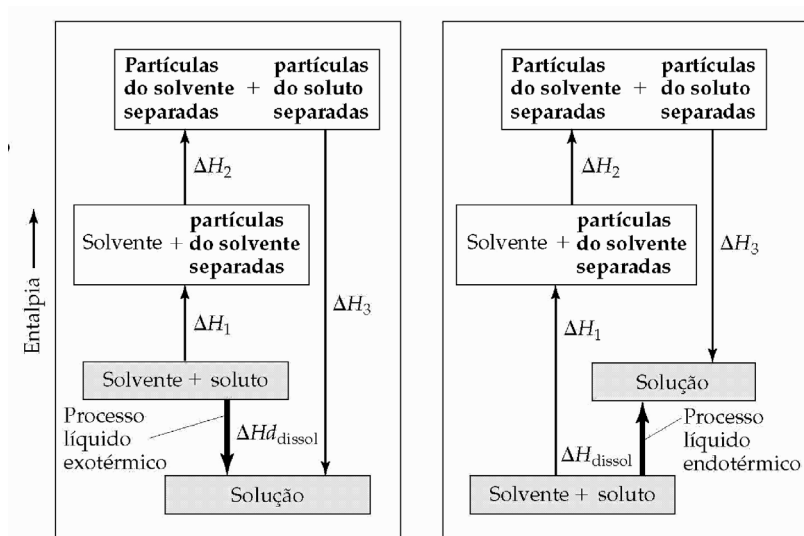


Figura 3: Análise das variações de entalpia acompanhando um processo de dissolução.

Para determinarmos se o ΔH_{diss} pode ser positivo ou negativo (endotérmico ou exotérmico), consideramos os comprimentos de todas as interações soluto-soluto e soluto-solvente:

- ΔH_1 e ΔH_2 são ambos positivos.
- ΔH_3 é sempre negativo.
- É possível termos tanto $\Delta H_3 > (\Delta H_1 + \Delta H_2)$ quanto $\Delta H_3 < (\Delta H_1 + \Delta H_2)$.

Exemplos:

- O NaOH adicionado à água tem $\Delta H_{\text{diss}} = - 44,48 \text{ kJ/mol}$ (processo exotérmico).
- O NH_4NO_3 adicionado à água tem $\Delta H_{\text{diss}} = + 26,4 \text{ kJ/mol}$ (processo endotérmico).

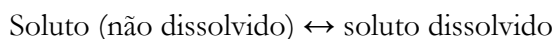


“Muitos itens de utilidade comum como o ar, a gasolina, e o aço são soluções”.
(Fonte: www.elevadorbrasil.com).

TIPOS DE SOLUÇÕES

A uma dada temperatura, existe um limite para a quantidade de soluto que pode ser dissolvida em dada quantidade de solvente. Ao atingir este limite, a solução resultante é considerada saturada. Por exemplo, quando adicionamos 40,0 g de KCl a 100 g de H_2O a 20 °C, observamos que 34,0 g são dissolvidos e 6,0 g não se dissolvem. A solução assim formada é, portanto, saturada em KCl.

Dois processos ocorrem simultaneamente em uma solução saturada. O sólido dissolve-se na solução e, ao mesmo tempo, o soluto dissolvido se cristaliza. Isto pode ser expresso da seguinte forma:



Quando esses dois processos opostos ocorrem com a mesma velocidade, a quantidade de soluto presente na solução permanece constante, e estabelece-se uma condição de equilíbrio entre o soluto dissolvido e o não-dissolvido. Portanto, uma solução saturada contém soluto dissolvido em equilíbrio com soluto não-dissolvido.

Uma solução instaurada contém menos soluto por unidade de volume do que sua correspondente solução saturada. Em outras palavras, pode-se dissolver ainda mais soluto nela sem necessidade de se alterar qualquer outra condição. Considere uma solução feita pela adição de 40 g de KCl a 100 g de H₂O a 20 °C. A solução resultante será saturada e conterá 6 g de sal não-dissolvidos (solubilidade de KCl é 34 g). Aquecendo-se a seguir a solução e mantendo-se a 50 °C, todo o sal se dissolverá e, na verdade, ainda mais poderia se dissolver. Portanto, a solução a 50 °C é insaturada.

Em algumas circunstâncias, podem-se preparar soluções contendo mais soluto do que o necessário para formar uma solução saturada a uma dada temperatura. Essas soluções são chamadas supersaturadas. Precisamos esclarecer, entretanto, que uma solução supersaturada é instável. Distúrbios como agitação, atrito das paredes internas do recipiente ou a colocação em seu interior de um cristal que atue como “semente” de cristalização fazem com que a solução supersaturada retorne à condição de saturação. O distúrbio na solução supersaturada faz com que o soluto em excesso recristalize-se rapidamente.

Soluções supersaturadas não são fáceis de preparar, mas podem ser feitas a partir de certas substâncias, dissolvendo-se, em solvente levemente aquecido, uma quantidade superior ao limite de saturação à temperatura ambiente. Resfria-se a seguir, de forma bem lenta, a solução aquecida. Trabalhando-se com o soluto apropriado e o devido cuidado, obtém-se uma solução supersaturada.

FORMAS DE EXPRESSAR A CONCENTRAÇÃO

A concentração de uma solução pode ser expressa tanto qualitativa quanto quantitativamente. Os termos diluída e concentração são usados para descrever uma solução qualitativamente. Usamos várias formas diferentes de expressar a concentração em termos quantitativos. A seguir, relacionaremos algumas delas:

1. Concentração mol/L

“A concentração molar (antiga ‘molaridade’) de um soluto em uma solução é o número de mols de moléculas do soluto (ou fórmulas unitárias) dividido pelo volume da solução (em litros)”.

Concentração molar = Quantidade do soluto (mols) / volume da solução (L)

$$C_M = n / V$$

As unidades da concentração molar são mols/L (ou mol.L⁻¹), antigamente representada por M (molar).

Exemplo: Suponha que dissolvamos 10,0 g de açúcar em água suficiente para fazer 200 mL de solução (como faríamos, com menos precisão, para preparar um copo de limonada). O açúcar de cana é sacarose (C₁₂H₂₂O₁₁) e, usando sua massa molar (342 g mol⁻¹), podemos calcular os mols de moléculas de sacarose adicionadas. Assim, o número de mols da sacarose (açúcar):

$$n = m/M \quad n = 10,0 \text{ g} / 342 \text{ g mol}^{-1} = 0,029 \text{ mols}$$

$$C_M = 0,028 \text{ mols} / 0,20 \text{ L} = 0,14 \text{ mol.L}^{-1}$$

2. Fração Molar (X_r)

Às vezes é necessário saber o número relativo de moléculas de cada componente em uma mistura. A fração molar, X_r, de uma substância A em uma mistura A e B é o número de mols de A, expresso como uma fração do número total de mols de A e B:

$$\text{Fração molar (A)} = \text{mols (A)} / \text{total de mols (A e B)}$$

$$X_A = n_A / n_A + n_B$$

Exemplo: Em um experimento, 10,1 g de benzeno, C₆H₆ (massa molar = 78,12 g mol⁻¹), foi misturado com 20,5 g de tolueno, C₆H₅CH₃ (massa molar 92,13 g mol⁻¹). Quais as respectivas frações molares?

Usando as massas e as massas molares de cada um, calculamos os respectivos números de mols.

$$n_{\text{benzeno}} = (10,1 \text{ g} / 78,12 \text{ g mol}^{-1}) = 0,129 \text{ mols}$$

$$n_{\text{tolueno}} = (20,5 \text{ g} / 92,13 \text{ g mol}^{-1}) = 0,223 \text{ mols}$$

Portanto,

$$X_{\text{benzeno}} = 0,129 / (0,129 + 0,223) = 0,366$$

$$X_{\text{tolueno}} = 0,223 / (0,129 + 0,223) = 0,634$$

3. Molalidade

“A molalidade de um soluto é o número de mols do soluto em uma solução dividido pela massa do solvente em quilogramas”.

Molalidade = mols do soluto (mol) / massa do solvente (kg)

As unidades são mols do soluto por kg do solvente (mol.kg⁻¹).

DILUIÇÃO

Os químicos têm, frequentemente, a necessidade de diluir soluções de uma concentração para outra, adicionando mais solvente à solução. Diluindo-se uma solução pelo simples acréscimo de solvente, o volume da solução aumenta, mas o número de mols permanece o mesmo, portanto, a concentração molar (mol/L) da solução diminui. É importante, nesse sentido, ler com atenção o enunciado de um problema para distinguir entre: (1) quanto do solvente precisa ser acrescentado a fim de diluir a solução para uma concentração desejada; e (2) para que volume deve-se diluir uma solução ao prepará-la numa concentração particular.

Vidrarias de laboratório (Fonte: <http://www.setor1.com.br>)

Em resumo, este procedimento está baseado em uma idéia simples: embora possamos adicionar mais solvente a um dado volume de solução, não alteramos o número de mols do soluto. Então:

$$\begin{aligned} C_{\text{inicial}} &= n / V_{\text{inicial}} \quad \backslash \quad n = C_{\text{inicial}} \times V_{\text{inicial}} \\ C_{\text{final}} &= n / V_{\text{final}} \quad \backslash \quad n = C_{\text{final}} \times V_{\text{final}} \\ C_{\text{inicial}} \times V_{\text{inicial}} &= C_{\text{final}} \times V_{\text{final}} \end{aligned}$$

Exemplo: Suponha que queremos saber o volume de uma solução 0,038 mol/L de KMnO_4 que deveria ser usado para preparar 250 mL de uma solução $1,50 \times 10^{-3}$ mol/L de KMnO_4 .

$$\begin{aligned} C_{\text{inicial}} &= 0,038 \text{ mol/L}, \quad V_{\text{inicial}} = V \\ C_{\text{final}} &= 1,50 \times 10^{-3} \text{ mol/L}, \quad V_{\text{final}} = 0,250 \text{ L} \\ V_{\text{inicial}} &= C_{\text{final}} \times V_{\text{final}} / C_{\text{inicial}} \\ V_{\text{inicial}} &= 1,50 \times 10^{-3} \times 0,250 / 0,038 \\ V_{\text{inicial}} &= 9,87 \times 10^{-3} \text{ L} \end{aligned}$$

Então, devemos tomar 9,87 mL da solução inicial e diluí-lo para 250 mL com água.

CONCLUSÃO

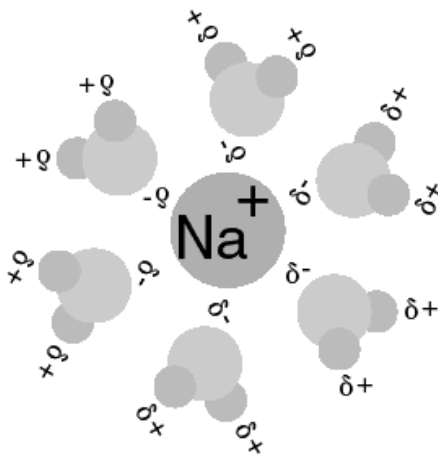
Soluções são misturas homogêneas, isto é, seus componentes estão misturados uniformemente no nível molecular. As forças intermoleculares são, de fato, a característica mais importante para o processo de dissolução dos solutos em determinados solventes.

Todo o processo de dissolução envolve variação de energia, na forma de calor, medida através da variação de entalpia. Essa variação de entalpia fornece informações sobre o processo de dissolução, e podemos classificá-lo em: processo endotérmico ($\Delta H > 0$) ou exotérmico ($\Delta H < 0$). Para expressar quantitativamente as concentrações de soluções, temos várias medidas que são úteis para facilitar os cálculos envolvendo essas soluções.



RESUMO

As soluções formam-se quando uma substância se dispersa uniformemente em outra. A dissolução de uma substância iônica na água é promovida pela hidratação de íons separados pelas moléculas polares de água. O balanço da variação de entalpia na formação da solução pode ser positivo ou negativo. A formação da solução é favorecida tanto por processo endotérmico quanto por exotérmico. Podemos classificar as soluções em: saturada, insaturada e supersaturada. Essa classificação depende da quantidade de soluto dissolvida no solvente em questão e das condições de solubilidade. As concentrações das soluções podem ser expressas quantitativamente por várias medidas, incluindo concentração molar, fração molar, molalidade e outras. A concentração em quantidade de matéria pode ser convertida para essas unidades de concentração se a densidade da solução for conhecida.



Dissolução de sal em água (Fonte: <http://course1.winona.edu>).



ATIVIDADES

1. Qual a concentração mol/L do cloreto de sódio em uma solução preparada dissolvendo-se 12,0 g em água suficiente para 250 mL de solução?

Massa molar do cloreto de sódio: $\text{NaCl} = 22,99 + 35,45 = 58,44 \text{ g/mol}$

Número de mols do NaCl: $n = m/M = 12,0 \text{ g} / 58,44 \text{ g/mol}$

$$n = 0,205 \text{ mols}$$

Concentração mol/L: $C_M = 0,205 / 0,250 = 0,82 \text{ mol/L}$.

2. Suponhamos que precisamos preparar 250 mL de uma solução 0,038 mol/L de CuSO_4 e temos disponível $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ no almoxarifado. Qual a quantidade em gramas do sal que é necessária para preparar essa solução? Massa molar do $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} = 249,68 \text{ g mol}^{-1}$

Podemos fazer este cálculo em um passo:

Massa de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} = (0,0380 \text{ mol L}^{-1}) \times (0,250 \text{ L}) \times (249,68 \text{ g mol}^{-1}) = 2,37 \text{ g}$.

COMENTÁRIO SOBRE AS ATIVIDADES

Concluimos que devemos pesar cerca de 2,37 g de sulfato de cobre(II) pentahidratado para fazer a solução.

$M =$ massa molar (g/mol)



ATIVIDADES

1. Faça um diagrama indicando a orientação de moléculas de água (a) em relação a um único íon sódio e (b) em relação a um único íon cloreto em solução.

2. Fica sempre evidente numa solução que componente é o soluto, por exemplo, em uma solução de um líquido em um líquido?

3. A entalpia de solução de KBr em água é aproximadamente +19,8 kJ/mol. Contudo, a solubilidade de KBr em água é relativamente alta. Por que o processo de dissolução ocorre mesmo ele sendo endotérmico?

4. Qual é a molalidade de uma solução preparada pela dissolução de nafaleno (C_{10}H_8) em 4,25 g de tolueno (C_7H_8)?

5. Quantos gramas de hidróxido de potássio são necessários para a preparação de 600 mL de uma solução de 0,450 mol/L de KOH?
6. Qual será a concentração mol/L de cada uma das soluções feitas misturando-se 250 mL de H_2SO_4 0,75 mol/L com (a) 400 mL de H_2SO_4 2,50 mol/L? (b) 375 mL de H_2O ?
7. Quantos gramas de uma solução 12,5% em massa de AgNO_3 conterão 0,400 mol de AgNO_3 ?

REFERÊNCIAS

- Kotz, J. C.; Treichel Jr., P. M. **Química Geral**. Trad. 5 ed. Thomson, 2003.
- Hein, M.; Arena, S. **Fundamentos de Química Geral**. LTC. 9ª edição, 2006.
- Atkins, P.; Jones, L. **Princípios de Química. Questionando a vida moderna e o meio ambiente**. 3 ed. Bookman, 2006.
- Brown, T.L.; LeMay, H. E.; Bursten, B.E.; Burdge, J. R. **Química, a ciência central**. 9 ed. Prentice Hall, 2005.
- Russel, J. B. **Química Geral**. Ed. Makron Books do Brasil, 1994.

Aula 20

REAÇÕES DE OXIDAÇÃO E REDUÇÃO

META

Apresentar os tipos de reações envolvendo transferência de elétrons.

OBJETIVOS

Ao final desta aula, o aluno deverá:
identificar e diferenciar uma reação de oxidação e de redução e aplicar o balanceamento em reações de oxidação e redução em solução aquosa.

PRÉ-REQUISITOS

Balanceamento de reações e cálculos estequiométricos.

Eliana Midori Sussuchi
Samísia Maria Fernandes Machado
Valéria Regina de Souza Moraes

INTRODUÇÃO

A variedade de reações químicas que ocorrem no nosso cotidiano é surpreendente. Nossa sociedade parece viver das pilhas e baterias que movimentam as calculadoras, carros, brinquedos, lâmpadas e muitas outras coisas. O branqueamento de roupas e a revelação fotográfica usam reações químicas em solução que envolve a transferência de elétrons. Os testes de glicose na urina ou de álcool no ar expirado são feitos com base em intensas mudanças de cor. As plantas transformam energia em compostos químicos através de uma série de reações chamadas de cadeia de transporte de elétrons. Todas essas reações envolvem transferência de elétrons entre as substâncias em processos chamados de reações redox.



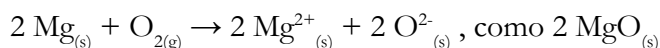
“A revelação fotográfica usa reações químicas em solução que envolve a transferência de elétrons”. (Fonte: <http://blog.wired.com>).

REAÇÕES REDOX

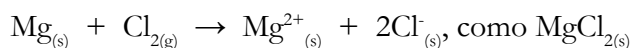
As reações redox formam a terceira das classes principais das reações químicas. Elas são extraordinariamente versáteis. Muitas reações comuns, como a combustão, a corrosão, a fotossíntese, o metabolismo dos alimentos e a extração de metais de minérios parecem completamente diferentes, mas, ao examinar essas reações a nível molecular, sob a óptica de um químico, pode-se ver que elas são exemplos de um único tipo de processo.

OXIDAÇÃO E REDUÇÃO

Examinemos algumas reações para ver o que elas têm em comum. Vejamos, em primeiro lugar, a reação entre o magnésio e o oxigênio, que produz óxido de magnésio. Essa é a reação usada em fogos de artifício, para produzir faíscas brancas. Ela é também usada, menos agradavelmente, em munição traçadora e em dispositivos incendiários. A reação entre o magnésio e o oxigênio é um exemplo clássico de reação de oxidação, que, no sentido original do termo, significa “reação com o oxigênio”. Durante a reação, os átomos do magnésio (Mg) sólido perdem elétrons para formar íons Mg^{2+} e os átomos do oxigênio (O) molecular ganham elétrons para formar íons O^{2-} :

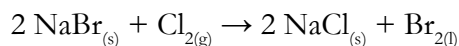


Uma reação semelhante acontece quando magnésio reage com cloro para produzir cloreto de magnésio:



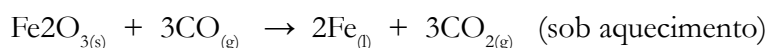
Como o padrão de reação é o mesmo, faz sentido interpretar a segunda reação como uma “oxidação” do magnésio embora o oxigênio não esteja envolvido. Nos dois casos, há o aspecto comum da perda de elétrons do magnésio e sua transferência para outro reagente. *A transferência de elétrons* de uma espécie para outra é hoje reconhecida com a etapa essencial da oxidação. Os químicos definem oxidação como a perda de elétrons, desconsiderando as espécies para as quais os elétrons migram.

Podemos reconhecer a perda de elétrons observando o aumento da carga de uma espécie. Essa regra também se aplica a ânions, como na oxidação dos íons brometo (carga -1) a bromo (carga 0) em uma reação usada comercialmente na obtenção de bromo.

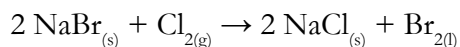


Neste exemplo, o íon brometo (como brometo de sódio) é oxidado a bromo pelo gás cloro.

Originalmente, o nome *redução* referia-se à extração de um metal de seu óxido, comumente pela reação com hidrogênio, carbono ou monóxido de carbono. Um exemplo é a redução do óxido de ferro(III) pelo monóxido de carbono na produção de aço:



Nessa reação, um óxido de um elemento converte-se no elemento livre, o oposto da oxidação. Na redução do óxido de ferro(III), os íons Fe^{3+} de Fe_2O_3 são convertidos em átomos de Fe, com carga zero, ao ganhar elétrons para neutralizar as cargas positivas. Este é o padrão comum a todas as reduções: em uma redução, um átomo ganha elétrons de outra espécie. Sempre que a carga de uma espécie diminui (como Fe^{3+} para Fe), dizemos que houve redução. A mesma regra se aplica se a carga é negativa. Assim, quando cloro converte-se em íons cloro na reação



a carga diminui de 0 (em Cl_2) a -1 (em Cl) e dizemos que o cloro se reduziu.

Vimos que:

Oxidação = processo de perda de elétrons

Redução = processo de ganho de elétrons

Então, os elétrons são partículas reais e não podem ser “perdidas”; portanto, sempre que, em uma reação, uma espécie se oxida, outra tem de se reduzir. A oxidação e a redução consideradas separadamente é como bater palmas com uma só mão: uma transferência precisa ocorrer juntamente com a outra, para que a reação possa acontecer. Por isto, na reação entre cloro e brometo de sódio, os íons brometo são oxidados e as moléculas de cloro são reduzidas. Como a oxidação e redução estão sempre juntas, os químicos utilizam o termo reações redox, isto é, reações de oxidação-redução, sem separar as reações de oxidação das reações de redução.

NÚMEROS DE OXIDAÇÃO



Ferrugem (Fonte: <http://olhares.aciou.pt>)

Para reconhecer as reações redox, é preciso decidir se os elétrons migraram de um espécie a outra. No caso dos íons monoatômicos, a perda ou o ganho de elétrons é fácil de identificar, porque podemos monitorar as cargas das espécies. Por isso, quando os íons Br se convertem em átomos de bromo (nas moléculas de Br_2), sabemos que cada Br^- perdeu um elétron e, portanto, foi oxidado. Quando O_2 forma íons óxido, O^{2-} , sabemos que o oxigênio ganha elétrons e, portanto, foi reduzido. A dificuldade aparece quando a transferência de elétrons é acompanhada pela transferência de átomos. O cloro, por exemplo, é oxidado ou é reduzido quando se converte a íons hipoclorito, ClO^- ?

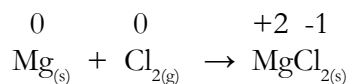
Os químicos encontraram uma maneira de seguir o caminho dos elétrons atribuindo um número de oxidação a cada elemento. O número de oxidação é definido do seguinte modo:

A oxidação corresponde ao aumento no número de oxidação.

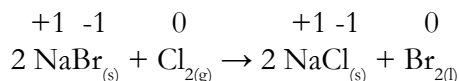
A redução corresponde à diminuição no número de oxidação.

Uma reação redox, portanto, é qualquer reação na qual os números de oxidação se alteram.

O número de oxidação de um elemento em um íon monoatômico é igual à sua carga. Assim, o número de oxidação do magnésio é +2 nos íons Mg^{2+} e o número de oxidação do cloro é -1 nos íons Cl^- . O número de oxidação de um elemento na forma elementar é 0. Por isso, o metal magnésio tem número de oxidação zero e o cloro das moléculas Cl_2 também. Quando o magnésio se combina com o cloro, os números de oxidação mudam:



Pode-se ver que o magnésio oxidou e o cloro se reduziu. De forma semelhante, na reação entre o brometo de sódio e o cloro,



Nessa reação, o bromo se oxida e o cloro se reduz. Os íons sódio não se alteram.

Você ouvirá os químicos falarem em “número de oxidação” e em “estados de oxidação”. O número de oxidação é o número fixado de acordo com as regras que serão mostradas a seguir. O estado de oxidação é a condição real de uma espécie com um dado número de oxidação. Então um elemento tem certo número de oxidação e está no estado de oxidação correspondente. Por exemplo, Mg^{2+} está no estado de oxidação +2 do magnésio e, neste estado, o magnésio tem número de oxidação +2.

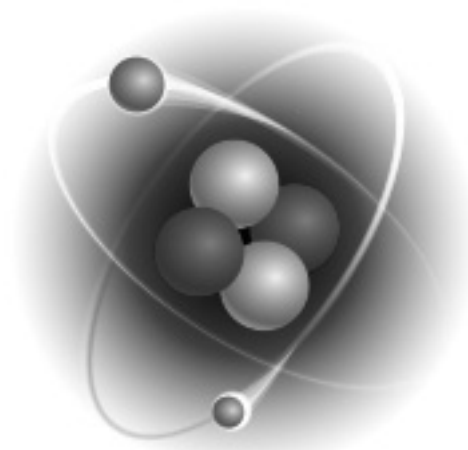
COMO ATRIBUIR OS NÚMEROS DE OXIDAÇÃO?

Para atribuir um número de oxidação a um elemento, começamos com duas regras simples:

- Número de oxidação de um elemento não combinado com outros elementos é 0.
- A soma dos números de oxidação de todos os átomos em uma espécie é igual à sua carga total.

Regras práticas:

1. O número de oxidação do hidrogênio é +1, quando combinado com não-metaís e -1 em combinação com metais.
2. Os números de oxidação dos elementos dos Grupos 1 e 2 são iguais ao número de seu grupo.
3. O número de oxidação de todos os halogênios é -1, a menos que o halogênio esteja em combinação com o oxigênio ou outro halogênio mais alto no grupo. O número de oxidação do flúor é -1 em todos os seus compostos.
4. O número de oxidação do oxigênio é -2 na maioria dos seus compostos. As exceções são os compostos com o hidrogênio e em certos metais como peróxidos (O_2^{2-}), superóxidos (O_2^-) e ozonetos (O_3^-).



Exemplo: vamos determinar os números de oxidação do enxofre em (a) SO_2 e (b) SO_4^{2-} .

Primeiro, representamos o número de oxidação do enxofre por x . O número de oxidação do oxigênio é -2 nos dois compostos.

(a) Pela regra 2, a soma dos números de oxidação dos átomos no composto deve ser 0:

número de oxidação de S + [2 x (número de oxidação de O)] = 0

$$x + [2 \times (-2)] = 0, \text{ portanto, } x = +4$$

(b) pela regra 2, a soma dos números de oxidação dos átomos no íon é -2, então:

$$x + [4 \times (-2)] = -2, \quad x = +6$$

Ciência exata (Fonte: <http://saber.sapo.cv>).

OXIDANTES E REDUTORES

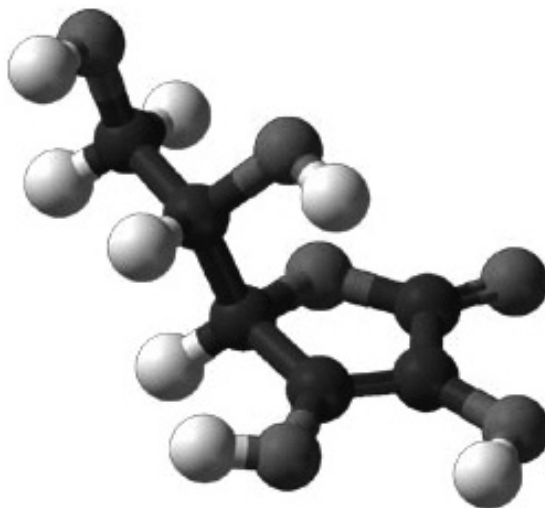
A espécie que provoca a oxidação em uma reação redox é chamada de agente oxidante (ou simplesmente, oxidante). Ao agir, o oxidante aceita os elétrons liberados pelas espécies que se oxidam. Em outras palavras, o oxidante contém um elemento no qual o número de oxidação diminui. Em outras palavras, o oxidante em uma reação redox é a espécie que é reduzida.

Por exemplo, o oxigênio remove elétrons do magnésio. Como o oxigênio aceita esses elétrons, seu número de oxidação diminui de 0 a -2 (uma redução). O oxigênio é, portanto, o oxidante nessa reação. Os oxidantes podem ser elementos, íons ou compostos.

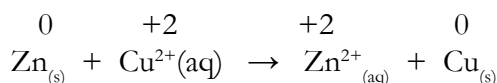
A espécie que produz redução é chamado de agente redutor (ou, simplesmente, redutor). Como o redutor fornece os elétrons para a espécie que está sendo reduzida, o redutor perde elétrons. Isto é, o redutor contém um elemento no qual o número de oxidação aumenta. Em outras palavras, o agente redutor em uma reação redox é a espécie que é oxidada.

Por exemplo, o metal magnésio fornece elétrons ao oxigênio, provocando a redução do oxigênio. Quando os átomos de magnésio perdem elétrons, o número de oxidação do magnésio aumenta de 0 a +2 (uma oxidação). Ele é o redutor na reação entre o magnésio e o oxigênio.

Para identificar o redutor e o oxidante em uma reação redox, é necessário comparar os números de oxidação dos elementos antes e depois da reação, para ver o que mudou. O reagente que contém um elemento que é reduzido na reação é o agente oxidante, e o reagente que contém um elemento que é oxidado é o agente redutor. Por exemplo, quando um pedaço de zinco é colocado em uma solução de cobre(II), a reação é:



Agente redutor (<http://bp3.blogger.com>).



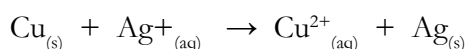
O número de oxidação do zinco aumenta de 0 a +2 (oxidação) e o do cobre diminui de +2 a 0 (redução). Portanto, como o zinco se oxida, o metal zinco é o redutor nessa reação, e, como o cobre se reduz, o íon cobre(II) é o oxidante.

Em resumo: a oxidação é produzida por agente oxidante, uma espécie que contém um elemento que se reduz. A redução é produzida por um agente redutor, uma espécie que contém um elemento que se oxida.

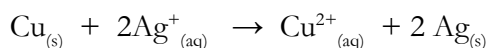
BALANCEAMENTO DE EQUAÇÕES REDOX SIMPLES

Como os elétrons não podem ser perdidos nem criados em uma reação química, todos os elétrons perdidos pela espécie que está sendo oxidada se transferem para a espécie que está sendo reduzida. Logo, a carga total dos reagentes deve ser igual à carga total dos produtos. Assim, ao balancear a equação química de uma reação redox, temos de balancear as cargas e os átomos.

Vejam, por exemplo, a equação iônica simplificada da oxidação do metal cobre a íons cobre(II) pelos íons prata:

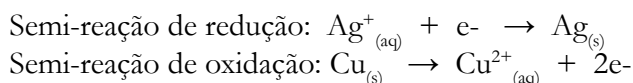


À primeira vista, a equação parece estar balanceada, porque o número de átomos de cada espécie é igual dos dois lados. Entretanto, o átomo de cobre perdeu dois elétrons e o átomo de prata ganhou só um. Para balancear os elétrons, é preciso balancear a carga e escrever:



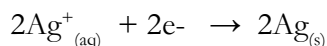
BALANCEAMENTO DE EQUAÇÕES PELO MÉTODO DAS SEMI-REAÇÕES

Vamos descrever o método de balanceamento da semi-reação, processo que envolve escrever equações balanceadas separadas para os processos de oxidação e de redução, chamadas de semi-reações. Uma semi-reação descreve a parte de oxidação da reação e uma segunda semi-reação descreve a parte de redução. A equação para a reação global é a soma das duas semi-reações, se feitos os ajustes (se necessários) em uma ou ambas as semi-reações, de modo a balancear o número de elétrons transferidos do agente redutor para o agente oxidante. Por exemplo, as semi-reações para a reação do cobre metálico com íons prata são:



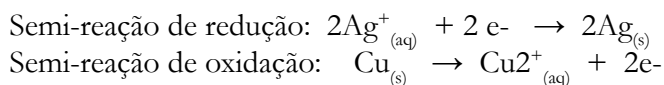
Observe que as equações para cada semi-reação são balanceadas em massa e carga. Na semi-reação do cobre, há um átomo de Cu de cada lado da equação (balanço de massa). A carga elétrica do lado direito da equação é 0 (a soma de +2 para o íon e -2 para os dois elétrons), assim como do lado esquerdo (balanço de carga).

Para produzir uma equação química global, somamos as duas semi-reações. Primeiro, entretanto, precisamos multiplicar as semi-reação da prata por 2.



Cada mol de átomos de cobre produz dois mols de elétrons, e dois mols de íons Ag^+ são necessários para consumir esses elétrons.

Por fim, somando as duas semi-reações e cancelando os elétrons de ambos os lados, temos a equação iônica global para a reação:



Equação iônica global balanceada: $\text{Cu}_{(s)} + 2\text{Ag}^+_{(aq)} \rightarrow \text{Cu}^{2+}_{(aq)} + 2\text{Ag}_{(s)}$
A equação iônica global esta balanceada em massa e carga.

CONCLUSÃO

Atendência que tem os elétrons de se transferir em uma reação química depende das espécies envolvidas e sua concentração. Quando o processo é espontâneo, e a redução e a oxidação ocorrem em regiões fisicamente separadas, a reação pode produzir trabalho e forçar os elétrons a percorrerem um circuito externo. Uma reação de oxirredução pode ser balanceada dividindo-se a reação em duas semi-reações, uma para oxidação e outra para redução. Uma semi-reação é uma equação química balanceada que inclui elétrons.



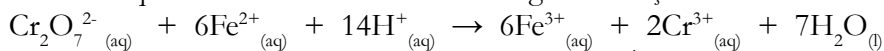
RESUMO

A transferência de elétrons de uma espécie para outra é um dos processos fundamentais que permitem a vida, a fotossíntese, às células a combustível e a purificação de metais. Compreender como os elétrons são transferidos permite determinar modos de usar as reações químicas. As reações de oxirredução (redox) estão entre as reações químicas mais comuns e importantes. Elas estão envolvidas em uma grande variedade de processos importantes incluindo a ferrugem do ferro, a fabricação e a ação de alvejantes e a respiração de animais. A oxidação refere-se à perda de elétrons. Contrariamente, a redução refere-se ao ganho de elétrons. Portanto, as reações redox ocorrem quando os elétrons são transferidos do átomo oxidado para o átomo reduzido.



ATIVIDADES

1. Identifique o oxidante e o redutor na seguinte reação:



Vejamos as alterações sofridas pelos elementos crômio e ferro, separadamente.

a) Determine os números de oxidação de crômio.

Como reagente (em $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$): façamos o número de oxidação de Cr igual a x . Temos, então,

$$2x + [7x(-2)] = -2$$

$$2x - 14 = -2$$

O número de oxidação de Cr em $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ é $x = +6$. Como produto temos Cr^{3+} .

b) Decida se Cr se oxida ou reduz. Como $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq}) \rightarrow 2\text{Cr}^{3+}(\text{aq})$, o número de oxidação de Cr diminui de +6 a +3; logo Cr se reduz e o íon dicromato é o oxidante.

c) Determine os números de oxidação do ferro. Como reagente (Fe^{2+}): o número de oxidação é +3. Como produto (Fe^{3+}): o número de oxidação é +3.

d) Decida se Fé se oxida ou se reduz. Como $\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) \rightarrow \text{Fe}^{3+}(\text{aq})$, o número de oxidação de Fe aumenta de +2 a +3; logo Fe se oxida e o íon ferro(II) é o redutor.



ATIVIDADES

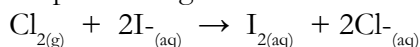
1. Encontre os números de oxidação do enxofre, fósforo e nitrogênio em (a) H_2S ; (b) PO_4^{3-} ; (c) NO_3^- , respectivamente.

2. Encontre os números de oxidação do enxofre, nitrogênio e cloro em: (a) SO_4^{2-} ; (b) NO_3^- e (c) HClO_3 .

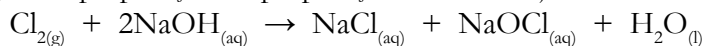
3. Quando o metal estanho é colocado em contato com uma solução de Fe^{3+} , ele reduz o ferro a ferro(II) e se oxida a íons estanho(II). Escreva a equação iônica simplificada da reação.

4. Use números de oxidação, em cada uma das seguintes reações, para identificar a substância oxidada e a substância reduzida.

(a) Produção do iodo a partir da água do mar:

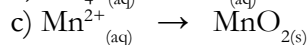
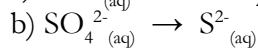
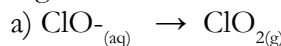


(b) Reação de preparação de preparação de um alvejante:



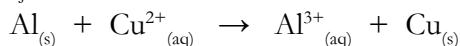
5. Quais destes você esperaria que fosse o agente oxidante mais forte? Explique seu raciocínio. (a) Cl_2 ou Cl^- ; (b) N_2O_5 ou N_2O .

6. Você escolheria um agente oxidante ou um agente redutor para fazer as seguintes conversões?



7. As manchas da prataria são Ag_2S . (a) Quando a prataria fica manchada, o metal é oxidado ou reduzido? Responda essa questão usando os números de oxidação. (b) Se uma barra de prata é coberta com 5,0 g de sulfeto, que quantidade (em mols) de átomos de prata foi oxidada ou reduzida? c) Que quantidade (em mols) de elétrons foi transferida na parte (b)?

8. Balanceie a equação:



Identifique o agente oxidante, o agente redutor, a substância oxidada e a substância reduzida. Escreva as semi-reações balanceadas e a equação iônica global balanceada.

REFERÊNCIAS

- Kotz, J. C.; Treichel Jr., P. M. **Química Geral**. Trad. 5 ed. Thomson, 2003.
- Hein, M.; Arena, S. **Fundamentos de Química Geral**. 9 ed. LTC., 2006.
- Atkins, P.; Jones, L. **Princípios de Química**. Questionando a vida moderna e o meio ambiente. 3 ed. Bookman, 2006.
- Brown, T.L.; et al. **Química, a ciência central**. 9 ed. Prentice Hall, 2005.
- Russel, J. B. **Química Geral**. 2 Ed. Makron Books do Brasil, 1994.