

... **Coleção UAB–UFSCar**

..... Engenharia Ambiental

· Edilson Milaré

· **Química Geral e Inorgânica**



---

# **Química Geral e Inorgânica**

---

**Reitor**

Targino de Araújo Filho

**Vice-Reitor**

Adilson J. A. de Oliveira

**Pró-Reitora de Graduação**

Claudia Raimundo Reyes

**Secretária Geral de Educação a Distância - SEaD**

Aline Maria de Medeiros Rodrigues Reali

**Coordenação SEaD-UFSCar**

Daniel Mill

Glauber Lúcio Alves Santiago

Joice Otsuka

Marcia Rozenfeld G. de Oliveira

Sandra Abib

**Coordenação UAB-UFSCar**

Daniel Mill

Sandra Abib

**Coordenador do Curso de Engenharia Ambiental**

Ruy de Sousa Júnior

UAB-UFSCar

Universidade Federal de São Carlos

Rodovia Washington Luís, km 235

13565-905 - São Carlos, SP, Brasil

Telefax (16) 3351-8420

[www.uab.ufscar.br](http://www.uab.ufscar.br)

[uab@ufscar.br](mailto:uab@ufscar.br)

**Edilson Milaré**

# **Química Geral e Inorgânica**

São Carlos

2014

© 2013, Edilson Milaré

### **Concepção Pedagógica**

Daniel Mill

### **Supervisão**

Douglas Henrique Perez Pino

### **Revisão Linguística**

Clarissa Galvão Bengtson

Daniel William Ferreira de Camargo

Kamilla Vinha Carlos

Paula Sayuri Yanagiwara

Rebeca Aparecida Mega

### **Diagramação**

Izís Cavalcanti

Juan Toro

Vagner Serikawa

### **Capa e Projeto Gráfico**

Luís Gustavo Sousa Sguissardi

# ..... **SUMÁRIO**

<b>UNIDADE 1: A estrutura atômica da matéria</b> .....	7
<b>UNIDADE 2: Ligações químicas</b> .....	27
<b>UNIDADE 3: Estequiometria</b> .....	43
<b>UNIDADE 4: Reações químicas</b> .....	57
<b>UNIDADE 5: Estados físicos da matéria</b> .....	75
<b>UNIDADE 6: Termoquímica e termodinâmica</b> .....	95
<b>UNIDADE 7: Cinética química</b> .....	123
<b>UNIDADE 8: Eletroquímica</b> .....	145
<b>UNIDADE 9: Química nuclear</b> .....	165



# UNIDADE 1

A estrutura atômica da matéria





## 1.1 Primeiras palavras

A Química, a Física e a Matemática compõem as matérias básicas do conhecimento científico-tecnológico, servindo de base para outras áreas, como, por exemplo, a engenharia. Assim, o entendimento dos fenômenos ambientais passa obrigatoriamente por essas áreas, envolvendo, na maioria das vezes, o conhecimento simultâneo das três.

O foco, neste livro, será os estudos da Química, e a primeira unidade será composta de uma análise da estrutura básica da matéria, o átomo. Originalmente imaginado como indivisível, apesar de ter sua estrutura já bastante conhecida, o átomo ainda parece ter muito a revelar nos estudos científicos, instigando a imaginação das pessoas. Vamos ver nesta unidade que os átomos são constituídos por partículas ainda menores, cuja interação possibilita uma série de eventos observados no nosso dia a dia.

## 1.2 Problematizando o tema

Do que é feita toda a matéria do universo? Que relação pode existir entre a vida e um mundo microscópico formado por partículas que sequer podem ser vistas? Entender o átomo é importante para começarmos a relacionar e buscar justificativas para fatos observados no nosso cotidiano? Sim. É fato que entender os átomos, ou melhor, o modelo atômico atualmente aceito, e a forma como eles se unem, auxilia-nos no entendimento de diversos fenômenos observados no dia a dia relacionados ao meio ambiente e à vida, sendo esta última de uma forma puramente científica, uma série de reações químicas magnificamente sincronizadas.

Começaremos então pelos átomos, nesta unidade, e avançaremos, para ligações químicas, na unidade subsequente.

## 1.3 O modelo atômico atual

Ao longo da história, vários modelos atômicos foram formulados na tentativa de explicar as propriedades químicas e físicas dos materiais que nos cercam. Teorias atômicas podem ser encontradas com facilidade em sítios da Internet ou nos livros. Vamos nos ater aqui ao modelo atômico mais atual:

- Sabe-se que os elétrons possuem carga negativa, massa muito pequena e que se movem em regiões bastante específicas ao redor do núcleo atômico, os orbitais atômicos;

- O núcleo atômico é situado no centro do átomo e constituído por prótons (p), que são partículas de carga positiva ( $1,6 \cdot 10^{-19}$  C - Coulomb), cuja massa ( $1,6726 \cdot 10^{-27}$  kg) é aproximadamente 1.837 vezes superior a massa do elétron ( $9,109 \cdot 10^{-31}$  kg), e por nêutrons (n), partículas sem carga e com massa ligeiramente superior à dos prótons ( $1,675 \cdot 10^{-27}$  kg);
- O átomo é eletricamente neutro por possuir números iguais de elétrons e prótons;
- O número de prótons no átomo chama-se número atômico (representado pela letra Z), este valor é utilizado para estabelecer o lugar de um determinado elemento na tabela periódica;
- A tabela periódica é uma ordenação sistemática dos elementos químicos conhecidos baseada no número atômico;
- Cada elemento caracteriza-se por possuir um número de elétrons distribuídos nos diferentes níveis de energia do átomo correspondente;
- Os níveis energéticos ou camadas são denominados pelos símbolos K, L, M, N, O, P e Q ou, por recomendação da *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC), pelos números 1, 2, 3, 4, 5, 6 e 7;
- Cada nível possui uma quantidade máxima de elétrons. O nível mais próximo do núcleo, o 1 (um), comporta somente dois elétrons; o nível 2, imediatamente posterior, oito, e assim sucessivamente;
- Dentro de um mesmo nível há subníveis de energia, com regiões (orbitais) e quantidades bastante específicas de energia;
- Os elétrons do último nível (mais afastados do núcleo) são os responsáveis pelo comportamento químico do elemento, por isso são denominados elétrons de valência;
- A grande maioria dos átomos tende a apresentar 8 elétrons em seu nível de valência (teoria do octeto), estando isolados (gases nobres) ou em ligações químicas. Exceto H, He, Li e Be;
- A massa de um próton representa uma unidade de massa atômica (u.m.a., ou simplesmente u, como alguns autores preferem);
- O número de massa ou massa atômica (representado pela letra A) é equivalente à soma do número de prótons e nêutrons presentes no núcleo ( $A = Z + n$ );
- O átomo pode perder elétrons, carregando-se positivamente, sendo chamado de íon positivo (cátion);
- Ao receber elétrons, o átomo torna-se negativo, sendo chamado íon negativo (ânion);

- O deslocamento dos elétrons provoca uma corrente elétrica, que dá origem aos fenômenos relacionados à eletricidade e ao magnetismo;
- No núcleo do átomo existem duas forças de interação; a chamada interação nuclear forte, responsável pela coesão do núcleo; e a interação nuclear fraca, responsável pelo decaimento radioativo beta, ou força forte e força fraca, respectivamente;
- Alguns átomos atuam como emissores de radiação nuclear. Esta constitui a base do uso da energia atômica;
- As propriedades físico-químicas de um determinado elemento são predominantemente dadas pela sua configuração eletrônica, principalmente pela estrutura do último nível, ou nível de valência;
- As propriedades atribuídas aos elementos na tabela se repetem ciclicamente, por isso denominou-se como tabela periódica dos elementos.
- O grupo corresponde às colunas da tabela periódica. Elementos de um mesmo grupo tendem a apresentar as mesmas propriedades químicas;
- O período corresponde às linhas da tabela periódica, e relaciona-se diretamente ao nível de mais alta energia do átomo, ou seja, o nível de valência;
- Os isótopos são átomos de um mesmo elemento, com mesmo número de prótons e diferentes números de nêutrons;
- Os isótonos são átomos de diferentes elementos químicos, que possuem o mesmo número de nêutrons;
- Os Isóbaros são átomos pertencentes a elementos químicos diferentes que possuem o mesmo número de massa.

Afinal, como é visto o átomo hoje? Qual a teoria estrutural mais aceita e de que forma ela se ajusta aos fenômenos observados na natureza?

Sendo o átomo constituído pelo núcleo e pela eletrosfera, e sabendo que as reações nucleares (que ocorrem no núcleo) e químicas (que ocorrem na eletrosfera) não interferem umas nas outras, vamos centrar nossa atenção à eletrosfera nesse primeiro momento e deixar para entender o núcleo mais tarde, na última unidade deste livro.

## 1.4 Entendendo o modelo atômico atual

O modelo atômico atual fala a respeito de níveis de energia, orbitais, quantidade de elétrons por nível etc. Mas, na prática, o que isso significa?

Para melhor compreensão, vamos começar a entender este modelo atômico a partir de algumas definições:

- **Orbital:** região onde existe a maior probabilidade de se encontrar um determinado elétron. Ou seja, é a região onde o elétron está em seu menor nível de energia. A definição dessa região leva em conta as forças repulsivas entre os elétrons e as forças atrativas com o núcleo atômico.
- **Spin:** sentido de rotação de uma partícula qualquer. Toda partícula elétrica em rotação gera um campo magnético, assim também é com o elétron. A orientação do campo magnético depende do sentido de rotação do elétron (direita ou esquerda)
- **Números quânticos:** descrevem as energias dos elétrons nos átomos e são de enorme relevância quando se trata de descrever a posição dos elétrons nos átomos. São quatro os números quânticos:
  - **Principal (n – nível de energia):** Representa aproximadamente a distância do elétron ao núcleo. O número n tem valores inteiros 1, 2, 3, ...,  $\infty$ , sendo primariamente responsável pela determinação da energia do elétron, do tamanho do orbital ocupado pelo elétron e da distância do orbital ao núcleo. Por exemplo, a distância média do orbital 7s ao núcleo é maior que a distância média do orbital 1s ao núcleo;
  - **Secundário (azimutal – l – subnível de energia):** Representa a forma do orbital. Assim, os orbitais s são esféricos, e os orbitais p, d e f têm a forma de halteres ou de um oito, como alguns autores preferem. Numericamente, o orbital s é representado por 0, p por 1, d por 2 e f por 3. O número máximo de subníveis que um nível pode ter é n. Porém, como a classificação dos subníveis começa em 0 (s) e a classificação dos níveis começa em 1 (K), o número máximo de subníveis que um nível pode ter é calculado retirando-se 1 do nível energético, ou seja,  $l = n - 1$ . Por exemplo, o nível 3 (antiga camada M) tem 3 - 1 subníveis. Portanto, sua capacidade máxima chega até o subnível 2 (3s, 3p e 3d). Observe que para o nível 5, teríamos como subnível máximo o 4, correspondente ao subnível g. Entretanto, esse subnível está vazio. Já está cientificamente comprovado que o máximo subnível preenchido é o f, nos níveis 4 e 5. Observe o diagrama de Pauling, na Figura 1;
  - **Magnético ( $m_l$ ):** Descreve a orientação do orbital no espaço. O número m pode ter qualquer valor inteiro entre +l e -l, inclusive zero. Exemplificando, o subnível d (subnível 2) tem os orbitais de -2 a +2 (-2, -1, 0, +1 e +2);
  - **Spin ( $m_s$ ):** Descreve a rotação do elétron em torno do seu eixo. O número  $m_s$  pode ter somente os valores +1/2 e -1/2.

De forma bastante resumida, podemos dizer que estes quatro números nos dizem a região mais provável de se encontrar um elétron no átomo e seu sentido de rotação.

Ao imaginarmos um átomo, nos vem à mente um modelo planetário, com elétrons girando em torno do núcleo da mesma forma que o sol e os planetas, mas na verdade não é isso que é observado. Os elétrons apresentam níveis distintos e bastante específicos de energia e, a relação de repulsão entre eles e de atração com o núcleo, faz com que tenham uma região muito limitada de localização.

Vamos pensar no caso mais simples, o átomo de hidrogênio. O único elétron neste átomo tem sua distância do núcleo embasada unicamente na força de atração com o núcleo e com a possível interação com outros átomos, pois não há outros elétrons para concorrer com ele por uma posição espacial. Assim, supõe-se que, uma vez respeitada a equidistância do núcleo, seja possível encontrar esse elétron em qualquer direção ao redor deste, o que nos faz imaginar essa região com sendo esférica. De fato, assim é o orbital s, esférico. Observe que já conseguimos uma definição de três números quânticos, o principal (nível 1 ou camada K), o secundário (subnível 0 ou s) e o magnético (forma esférica do orbital s).

Depois do hidrogênio, o menor átomo é o hélio, com dois elétrons. Neste caso, seria de se supor que estes elétrons estariam o mais afastados possível. Mas não é bem assim. Se eletrostaticamente, ambos têm a mesma carga e repelem-se, que força poderia mantê-los próximos? A partir desse ponto precisamos entender o conceito de atração eletromagnética.

Para ocupar a mesma região (orbital), a atração magnética tem que ser suficientemente grande para suplantar a repulsão de duas cargas elétricas iguais. Como uma partícula eletricamente carregada gera um campo magnético, é necessário que os dois elétrons girem, cada um em um sentido, sobre seu eixo, gerando campos magnéticos diferentes. Ou seja, os dois elétrons só ocupam o mesmo orbital se tiverem spins diferentes.

Wolfgang Pauli, em 1925, enunciou: "Não existe em um mesmo átomo dois elétrons com os quatro números quânticos iguais". Ou seja, se eles estão no mesmo nível de energia (primeiro número quântico), no mesmo subnível de energia (segundo número quântico) e no mesmo orbital (terceiro número quântico), obrigatoriamente eles devem ter spins (quarto número quântico) diferentes.

## 1.5 Entendendo os números quânticos

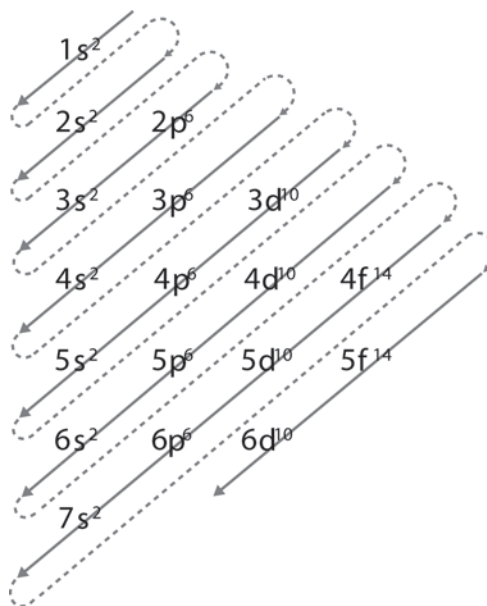
Quanto mais próximo o elétron estiver do núcleo, menor será sua energia e mais difícil é retirá-lo do átomo para formar cátions, uma vez que, retirar elétrons,

significa fornecer-lhes uma quantidade de energia suficientemente grande para permitir que saiam de sua posição na eletrosfera. Assim, de modo geral, sairá o mais energético, mais fracamente atraído pelo núcleo, mais distante do núcleo.

Pensar em níveis de energia (o primeiro dos números quânticos) pode ser mais fácil quando temos a ideia de camadas, que quanto mais próximas do núcleo menos energia têm e, à medida que se afastam deste ocorre um incremento na energia dos seus elétrons. Ou seja, quanto mais distante o elétron estiver do núcleo atômico, maior será sua energia.

Mas como são preenchidos esses níveis?

Dentro de um nível de energia há vários subníveis de energia (o segundo número quântico) que são preenchidos por ordem de menor energia à maior energia. Linus Pauling fez um diagrama para auxiliar na distribuição dos elétrons nos subníveis de energia:



**Figura 1** Diagrama de Pauling.

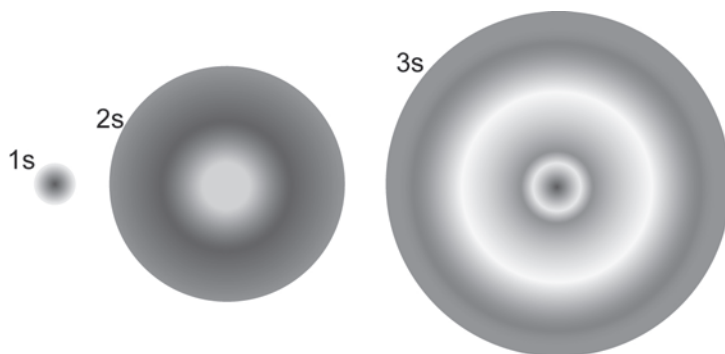
Fonte: Modelo Atômico Atual: Distribuição Eletrônica. Disponível em: <<http://www.vestibulandoweb.com.br/quimica/teoria/distribuicao-eletronica.asp>>. Acesso em: 15 maio 2012.

Os subníveis s (sharp = nítido), p (principal), d (difuso) e f (fundamental) são os únicos preenchidos, por isso não vemos citações de outros subníveis.

Cada subnível apresenta uma forma distinta e um número de orbitais (região onde existe maior probabilidade de se encontrar determinado elétron – eis o terceiro número quântico).

O subnível s apresenta apenas um orbital. Pensando em região única, a melhor forma de se distribuir um elétron, ou par de elétrons, em todas as direções, é imaginar essa região como sendo esférica, pois essa é a forma do orbital s.

Porém, existem orbitais s em todos os níveis de energia. Como seria então a existência desses orbitais? Seria uma esfera dentro da outra? Sim, observem na figura a seguir os orbitais 1s, 2s e 3s.



**Figura 2** Orbitais 1s, 2s e 3s.

Ao observar esta figura, não imagine os orbitais como sendo um balão de ar com o elétron percorrendo sua superfície. O elétron pode estar em qualquer ponto do orbital, portanto, é mais acertado imaginar o orbital como sendo uma esfera maciça, como uma bola de sinuca. No caso dos orbitais que apresentam nós de energia (2s, 3s, 2p, 3d etc), imagine que o elétron possa percorrer toda a região do orbital, exceto a região do nó.

Evidentemente, onde existem elétrons haverá uma chance mínima de se encontrar outros. Assim sendo, com a forma esférica dos orbitais s envolvendo todo o núcleo, os orbitais p deverão estar mais afastados.

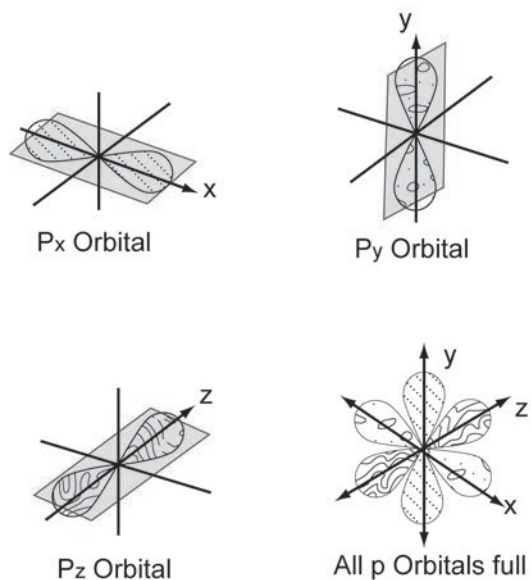
Seguindo esta mesma linha de raciocínio, os três orbitais p, por serem energeticamente parecidos, primeiramente seriam preenchidos cada um por um elétron, e só então começariam a ser preenchidos pelo segundo elétron, pois isso minimizaria a repulsão eletrostática.

Friedrich Hund, em 1927, formulou a seguinte regra: “Os elétrons são distribuídos isoladamente e com o mesmo spin”. “Os elétrons são emparelhados com spins contrários.” Ou seja, durante o preenchimento dos orbitais de um mesmo nível energético deve-se colocar primeiramente um elétron em todos eles, com o mesmo spin, antes de se proceder a lotação desses orbitais. Os próximos elétrons a serem colocados deverão apresentar spins antiparalelos em relação aos já presentes.

Em um nível energético existem três orbitais p, logo qual a melhor forma de mantê-los afastados? Que forma eles deveriam ter?



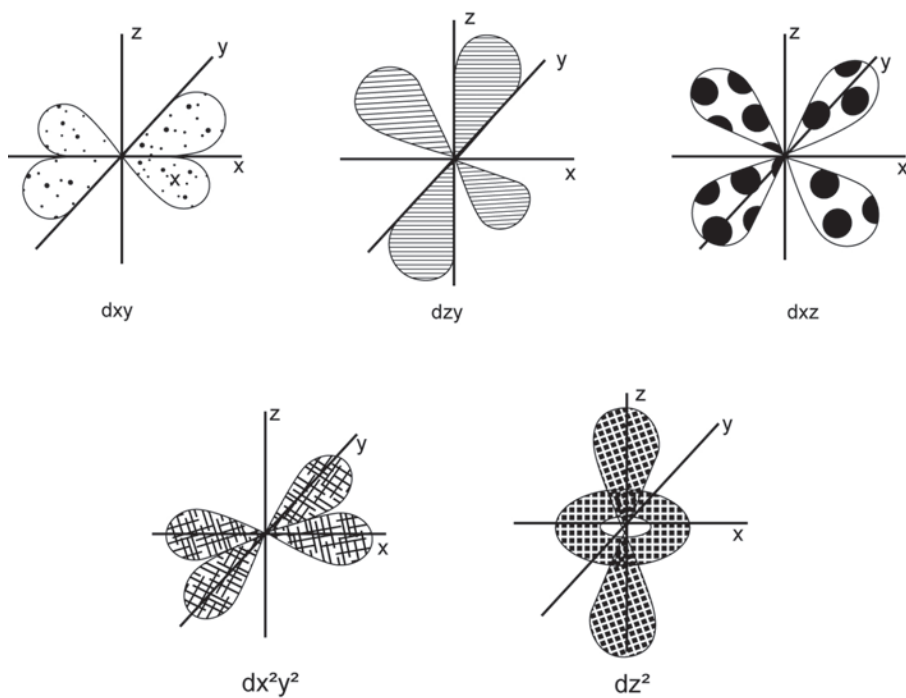
A forma dos orbitais p é de duas esferas achatadas (ou dois alteres, como alguns autores preferem dizer) até o centro (onde está o núcleo já envolto pelo orbital s), orientadas de acordo com os eixos cartesianos (x, y e z).



**Figura 3** Orbitais p.

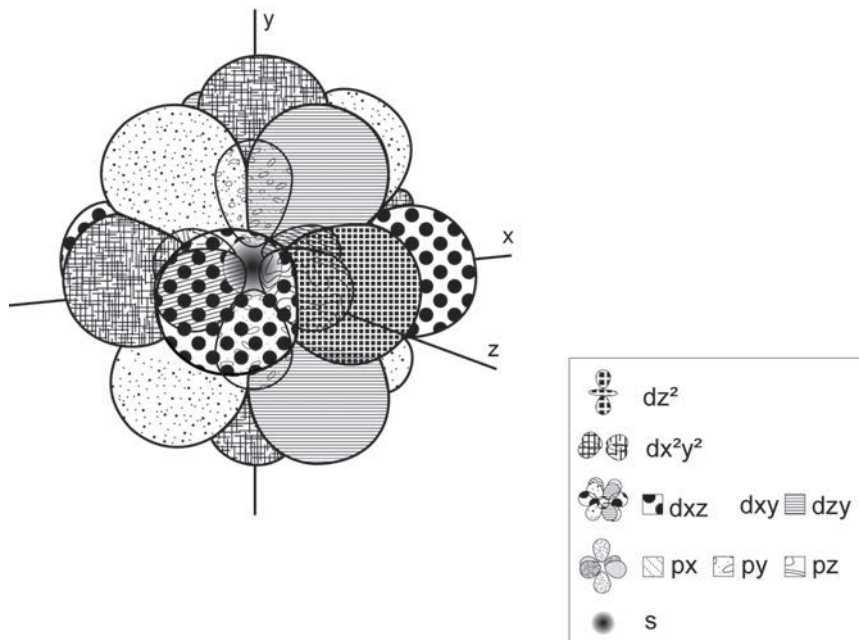
Pela figura é possível observar que, onde existe a menor possibilidade de se encontrar um elétron no orbital p é exatamente o ponto onde se encontram os elétrons do orbital s, próximo ao núcleo.

Os orbitais d estão mais afastados do núcleo do que os orbitais p, da mesma forma que os orbitais p estão mais afastados do núcleo em relação aos orbitais s. Os elétrons dos orbitais d irão ocupar espaços existentes entre os orbitais s e p. Observe a forma dos orbitais d na figura a seguir:



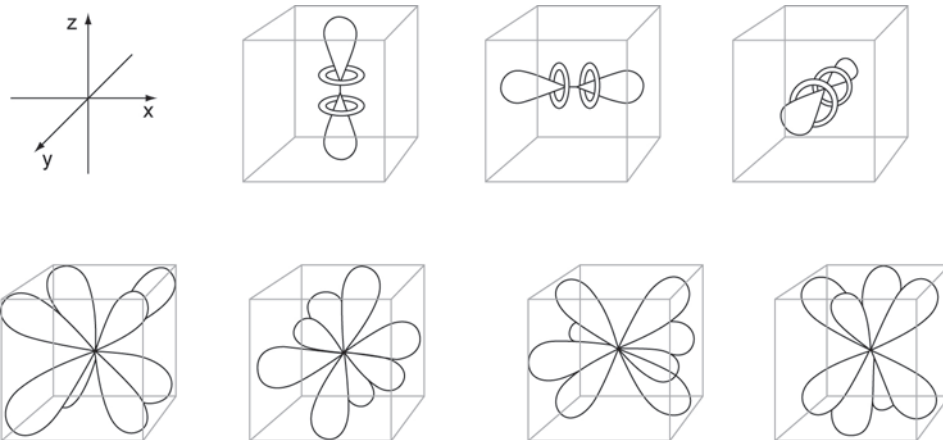
**Figura 4** Orbitais d.

Observe, a seguir, uma imagem contendo os três tipos de orbitais: s, p e d.



**Figura 5** Orbitais s, p e d.

Observe agora os orbitais f. Montar uma figura que contenha todos os orbitais é extremamente difícil, mas isoladamente as formas desses sete orbitais são as seguintes:



**Figura 6** Orbitais f.

Buscamos entender até aqui que:

- Os elétrons ocupam diferentes níveis de energia (número quântico principal);
- Dentro de um nível de energia pode haver diferentes subníveis de energia (número quântico secundário);
- Um mesmo subnível pode ter uma (subnível s) ou várias regiões passíveis de serem preenchidas por elétrons (orbitais – terceiro número quântico);
- Dentro de um mesmo orbital, só existirão dois elétrons se eles tiverem sentido de rotação (spin – quarto número quântico) opostos, pois, assim, a atração magnética suplanta a repulsão eletrostática.

## 1.6 Preenchimento de orbitais

Baseando nosso conhecimento nos quatro números quânticos estudados anteriormente, vamos ver agora como deve ser feito o preenchimento dos orbitais atômicos seguindo o critério da quantidade de energia necessária para se ocupar os orbitais.

Os orbitais atômicos devem ser preenchidos segundo uma ordem de menor energia para maior energia (diagrama de Pauling).

Todos os orbitais de um mesmo subnível devem estar preenchidos antes que qualquer um deles receba o segundo elétron (regra de Hund).

O segundo elétron em um orbital deve ter spin diferente do primeiro (princípio da exclusão de Pauli).

Vamos ver agora, por meio de exemplos, como fazer o preenchimento dos orbitais atômicos. Primeiramente, vamos assumir ilustrativamente que cada orbital seja uma caixinha, assim teremos:



**Figura 7** Esquema representativo de orbitais. No modelo de caixas, cada quadrículo representa um orbital.

Tomemos como exemplo três elementos conhecidos no nosso cotidiano, o sódio, o ferro e o cloro.



sódio (11 e-):  $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^1$



ferro (26 e-):  $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 4s^2, 3d^6$



cloro (17 e-):  $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^5$

**Figura 8** Distribuição eletrônica do sódio, do ferro e do cloro.

Observações importantes:

- O sódio tem um elétron no último subnível, o 3s. Perdendo este elétron, o nível dois ficará com 8 elétrons. O sódio realiza uma ligação doando estes elétrons a outro átomo.
- O ferro tem dois elétrons no último subnível (4s), mas seu último subnível preenchido é o 3d. Caso perca esses dois elétrons, seu último nível passará a ter 14 elétrons. Note, porém, que os subníveis 3s e 3p estão completos. Caso o subnível d perca mais um elétron, ficará com cinco elétrons e semipreenchido (cada orbital com 1 elétron). Esta é uma exceção à teoria do octeto, pois ele fica estável assim. Eis a razão de o ferro poder existir como  $Fe^{2+}$  ou  $Fe^{3+}$ , sendo este último o mais estável.

- O cloro tem cinco elétrons em seu último subnível, o 2p. Somando-se os dois elétrons do orbital 2s, falta apenas um elétron para completar o octeto. O cloro recebe este elétron faltante em ligações com outros átomos.

## 1.7 Identificando elétrons

Uma vez determinada a configuração eletrônica de um átomo ou íon, é possível escrever os quatro números quânticos de qualquer elétron nesta partícula, vamos exemplificar com o sódio:

Os números quânticos devem ser descritos da seguinte forma:

$n$  (nível),  $l$  (subnível),  $m_l$  (orbital),  $m_s$  (spin)

Alguns exemplos:

- Para o elétron de valência do sódio: 3, 0, 0, +1/2
- Para o elétron mais energético do ferro: 3, 2, -2, -1/2

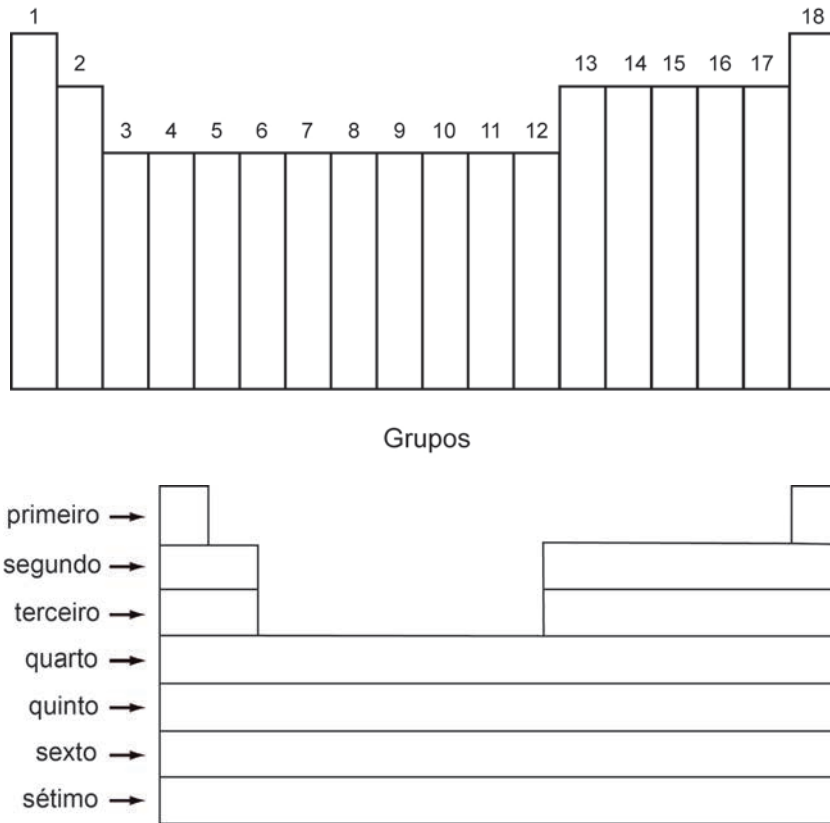
## 1.8 Níveis, subníveis e a tabela periódica

Na tabela periódica, os elementos estão dispostos em ordem crescente de número atômico (número de prótons), mas é particularmente interessante observar alguns detalhes importantes e correlacioná-los com o que vimos até agora sobre nível e subnível de energia.

A tabela periódica é composta por linhas (períodos) e colunas (grupos ou famílias).

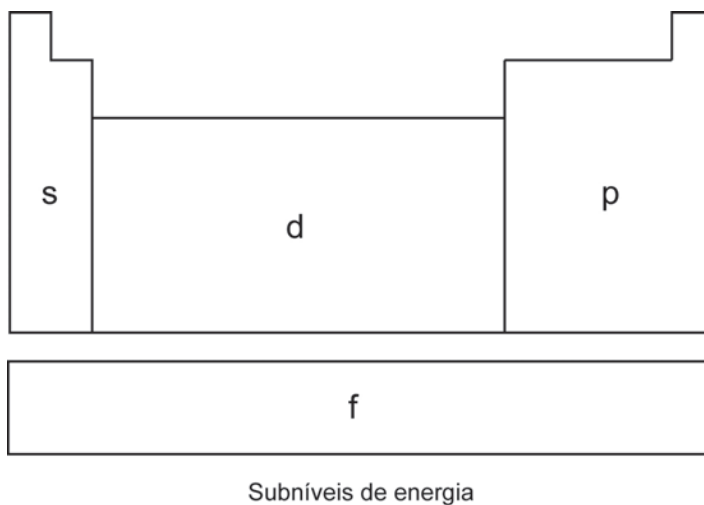
Os períodos estão relacionados aos níveis de energia existentes nos elementos químicos. Por esta razão, no primeiro período só existem dois elementos (H e He), pois o nível 1 só comporta 2 elétrons (tem apenas o orbital s). Da mesma forma o segundo e terceiro períodos tem apenas 8 elementos, pois os níveis 2 e 3 comportam apenas 8 elétrons cada.

Assim, sucessivamente, à medida que aumenta o número de elétrons no nível energético, aumenta o número de elétrons no período da tabela periódica, e à medida que aumentam os níveis energéticos, aumentam os períodos da tabela.



**Figura 9** Distribuição dos grupos (vertical) e períodos (horizontal) da tabela periódica.

Existem 18 grupos na tabela periódica. Desses, os grupos 1 (um) e 2 (dois), também conhecidos como grupo dos metais alcalinos e alcalinos terrosos, respectivamente, tem sua configuração eletrônica de subníveis terminadas no subnível s; os grupos de 13 a 18 terminam em p; de 3 a 12 terminam em d e todos os elementos que apresentam subníveis f parcial ou integralmente preenchidos pertencem ao grupo 3 (séries dos lantanídeos e actinídeos).



**Figura 10** Distribuição dos subníveis de energia pela tabela periódica.

## 1.9 Propriedades periódicas

As propriedades periódicas podem ser entendidas como as propriedades dos elementos químicos que apresentam tendências de acordo com a sua posição na tabela periódica. À medida que o número atômico aumenta, os valores das propriedades periódicas podem aumentar ou diminuir, depende de sua tendência.

Tentaremos entender essas propriedades através de exemplos, remetendo sempre à tabela periódica.

Vamos começar com o exemplo do sódio, no grupo 1 da tabela periódica. Vimos que ele apresenta apenas um elétron em seu nível mais externo (o nível de valência). Para remover um elétron de um átomo qualquer, é necessário que se forneça energia a ele. No caso do sódio, remover este elétron requer pouca energia ( $496 \text{ kJmol}^{-1}$ ), pois uma vez removido, o nível de valência passaria a ser o nível anterior, que está completo com 8 elétrons. Assim o sódio passa a ter a mesma configuração do gás nobre neon e fica estável. Para remover o segundo elétron seria necessário o fornecimento de uma quantidade muito maior de energia ( $4.562 \text{ kJmol}^{-1}$ ), pois isso implicaria tirar do sódio a estabilidade, obrigando-o a buscar um elétron para completar seu octeto.

Imagine agora o contrário, um átomo que necessita de um ou mais elétrons para completar seu octeto. Retirar elétrons desse átomo exige uma quantidade elevada de energia. Para o cloro, grupo 17 da tabela periódica, retirar um elétron implica fornecer a ele uma grande quantidade de energia ( $1.256 \text{ kJmol}^{-1}$ ), pois para um átomo que conta com 7 elétrons de valência é mais vantajoso receber 1 do que perder 7 elétrons.

Quando um átomo de cloro recebe um elétron, ele libera  $349 \text{ kJmol}^{-1}$ , por outro lado, para receber um elétron, o sódio liberaria apenas  $53 \text{ kJmol}^{-1}$  e ainda assim continuaria instável com dois elétrons no último nível.

Comparando o sódio ao cloro, podemos entender porque ao primeiro é mais fácil doar e ao segundo receber elétrons. Afinal, é deste modo que atingem uma configuração estável.

Por que os átomos tendem a ceder ou receber elétrons? Todo átomo tende a ficar com oito elétrons (regra do octeto) em sua camada mais externa (exceto hidrogênio, lítio ou berílio, que buscam a estabilidade preenchendo o nível 1, que só comporta dois elétrons). Isso ocorre porque, com o preenchimento dos orbitais, os níveis energéticos mais estáveis, de menor energia, ficam preenchidos.

A energia liberada por um átomo ao receber um elétron é chamada eletroafinidade ou afinidade eletrônica e a energia necessária para remover um elétron de um átomo é chamada de energia ou potencial de ionização.

À tendência de um átomo em atrair elétrons de outro chamamos eletronegatividade.

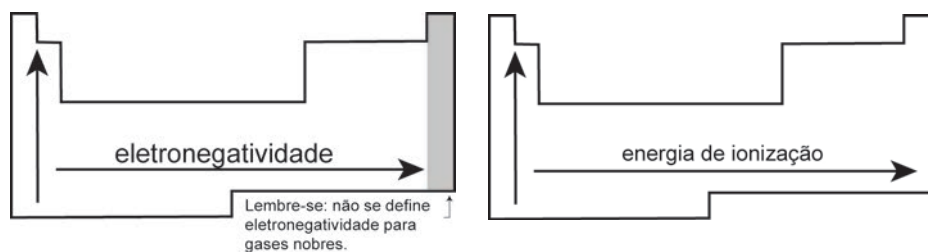
Pode-se supor, então, que à medida que aumenta a tendência de um átomo em atrair elétrons, aumenta também a energia necessária para remover um elétron desse átomo. O sódio, com baixa eletronegatividade, baixa eletroafinidade e baixo potencial de ionização, encontra-se no grupo 1; e o cloro, com alta eletronegatividade, alta eletroafinidade e alto potencial de ionização, encontra-se no grupo 17. Demonstram essa tendência de aumento das duas propriedades dos elementos na tabela periódica. Tanto a eletronegatividade quanto o potencial de ionização crescem da esquerda para a direita (do grupo 1 ao 17).

Tome-se agora como exemplo o grupo 1. Sabe-se que os elétrons e os prótons, como cargas contrárias, tendem a sofrer atração mútua. Logo, supõe-se que, quanto menor a distância entre eles, maior será esta força de atração. Assim, elétrons próximos ao núcleo, necessitarão de maior energia para serem removidos do átomo, pois estarão submetidos à maior atração do núcleo. À medida que descemos no grupo (do lítio ao frâncio, por exemplo) aumenta a distância do núcleo, devido ao aumento do número de níveis de energia (1, 2, 3 etc) e diminui a força de atração do núcleo aos últimos elétrons, diminuindo, conseqüentemente, a energia necessária para a remoção do elétron. Logo, o potencial de ionização diminui.

Após a remoção do primeiro elétron, todos os demais serão mais fortemente atraídos pelo núcleo, que agora conta com um próton a mais do que o número de elétrons. Portanto, o segundo potencial de ionização será sempre maior que o primeiro.

A diminuição do potencial de ionização significa que o átomo exerce também uma menor força de atração sobre elétrons externos. Ou seja, de cima a baixo no grupo diminui, também, a tendência do átomo em atrair elétrons, sua eletronegatividade.

Gases nobres, por terem as últimas camadas eletrônicas completas, não exercem força de atração significativa sobre elétrons de outros átomos, portanto, não se define eletronegatividade para eles. Porém, remover um elétron desses gases requer uma energia ainda maior, por isso eles apresentam altos potenciais de ionização.



**Figura 11** Tendências da eletronegatividade e da energia de ionização na tabela periódica.

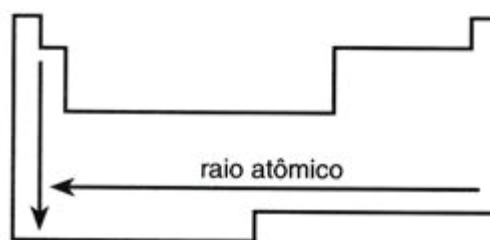


Em razão das propriedades estudadas acima, que se relacionam aos efeitos da atração núcleo-elétron, o raio atômico também é uma propriedade periódica, vamos entender o por quê?

Raio atômico é a distância entre o núcleo e o elétron mais externo, ou seja, aquele mais fracamente atraído pelo núcleo. À medida que descemos na tabela periódica, aumentam os níveis de energia, logo, aumenta o raio atômico. Enquanto aumenta o número de elétrons em um mesmo nível de energia, mais forte é a atração entre estes e o núcleo e, conseqüentemente, menor será o raio. Assim, na tabela periódica, o raio atômico aumenta de cima a baixo e da direita para a esquerda.

Quando adicionamos um elétron a um átomo, o núcleo passa a ter mais elétrons para atrair com a mesma força, logo ele acaba atraindo a cada elétron com menor intensidade. Conseqüentemente, o raio aumenta, ou seja, o raio do ânion é maior que o raio do átomo.

Quando retiramos elétrons, observamos o contrário, com menos elétrons para atrair, a força de atração do núcleo é maior sobre eles e o raio diminui. Assim, o raio do cátion é menor que o raio do átomo.



**Figura 12** Tendência do raio atômico na tabela periódica.

## 1.10 Considerações finais

Nesta primeira unidade estudamos o modelo atômico atual e a tabela periódica. Buscamos entender os números quânticos e entrelaçar este conhecimento com a classificação periódica dos elementos. Compreendemos que a tabela periódica está ordenada não apenas em função do número atômico, mas também da energia de seus elétrons (os subníveis de energia).

Entender esses pontos é fundamental para entrelaçarmos o conhecimento desta unidade ao da unidade seguinte, *Ligações químicas*, e será importantíssimo no estudo da Química Analítica, quando for estudado o equilíbrio químico, e na Química Orgânica, para entender as reações das funções orgânicas.

## 1.11 Estudos complementares

Estudos aprofundados podem ser realizados nos livros indicados nas referências ou em sites da internet. Utilize os mecanismos de busca, pesquise vídeos e imagens para tentar entender melhor a forma dos orbitais atômicos. Mas tome cuidado, a informação oferecida na internet nem sempre corresponde à realidade.



# UNIDADE 2

Ligações químicas



## 2.1 Primeiras palavras

Nesta segunda unidade tentaremos entender como os átomos se ligam a outros átomos semelhantes ou diferentes: as ligações químicas. Iremos ver também como é possível formar as ligações químicas e começar a compreender porque um número bastante limitado de átomos é responsável por uma gama tão vasta de materiais.

## 2.2 Problematizando o tema

Qual a relação entre a química, a matéria e a vida? Que relação existe entre química e meio ambiente? Estas questões são fundamentais para começarmos a entender o mundo que nos rodeia e o corpo humano, pois a todo o momento reações químicas estão ocorrendo em nosso corpo e no ambiente que nos cerca. Mas por que elas são importantes para um engenheiro ambiental? Lembre-se sempre de que, por maior que seja, um ecossistema é um sistema químico. Assim, é importante que se entenda como se processam as reações químicas nesse sistema e, principalmente, de que forma as atividades humanas interferem nessas reações gerando desequilíbrios e desestruturando todo o conjunto do meio ambiente. Boa parte das alterações no meio ambiente tem caráter exclusivamente químico: a respiração, a digestão, o desenvolvimento de um ser, a morte, a putrefação. São sempre reações químicas que regem essas atividades. São interações entre os átomos que permitem a ocorrência de reações. Então, vamos começar a construir nossa visão química dos processos que regem o meio ambiente entendendo as ligações químicas que permitem que com um número tão limitado de átomos seja possível a existência de uma gama tão grande de substâncias.

### 2.2.1 Compostos, fórmulas e ligações químicas

As ligações químicas podem ser entendidas como uniões estabelecidas entre átomos para formarem compostos químicos (moléculas, compostos iônicos, retículos metálicos etc) que constituem a estrutura básica de uma substância ou composto.

Os compostos químicos surgem da combinação de átomos (por meio das ligações químicas) em proporções fixas e a substância resultante tem um comportamento distinto daquele observado para os seus átomos constituintes (por exemplo, a água ( $H_2O$ ), cujas características são bastante distintas dos seus constituintes H e O isolados).

Algumas substâncias apresentam um vasto arranjo ou estruturas estendidas de átomos ou íons, mas não formam moléculas distintas, tais como os metais (por exemplo: ouro, ferro e cobre), ligas metálicas (ligas ouro-prata, usadas em jóias, platina-ródio, usadas em catalisadores de automóveis) e sólidos iônicos (NaCl, o sal de cozinha).

Uma fórmula química descreve o composto a partir de seus átomos constituintes. Já a fórmula molecular ou covalente é aquela que informa apenas o número de átomos em uma molécula. Portanto, pode ser considerada incompleta, pois priva-nos da compreensão das ligações entre estes átomos e a distribuição eletrônica em tais ligações (por exemplo:  $H_2O$ ,  $H_2SO_4$ ).

Fórmula iônica mostra a razão entre o número de átomos de cada elemento presente no composto em termos de menor quantidade de número de íons (por exemplo: NaCl,  $CaCl_2$ ). Apesar de ter uma fórmula, não falamos em “moléculas” de um composto iônico, pois um composto iônico é um aglomerado de íons e suas unidades são íons, não moléculas.

Fórmula empírica ou fórmula mínima é uma expressão que representa a proporção mais simples em que estão presentes os átomos que formam um composto químico. Pode coincidir ou não com a fórmula molecular, que indica o número de átomos presentes na molécula. Por exemplo, para a água ( $H_2O$ ), a fórmula empírica corresponde à fórmula molecular, porém para o etano a fórmula molecular ( $C_2H_6$ ) tem o dobro de átomos da fórmula empírica ( $CH_3$ ).

Como vimos, os átomos se unem para produzir compostos pela formação de ligações químicas.

Toda ligação química apresenta duas características:

1. Envolve troca (ligação iônica) ou compartilhamento (ligação covalente) de elétrons;
2. A troca ou compartilhamento de elétrons resulta em uma diminuição da energia potencial do composto em relação aos átomos separados. Ou seja, uma ligação química não se formará, ou terá uma existência muito breve, se ela não diminuir a energia total dos átomos envolvidos.

As ligações químicas podem ser divididas em três amplas categorias:

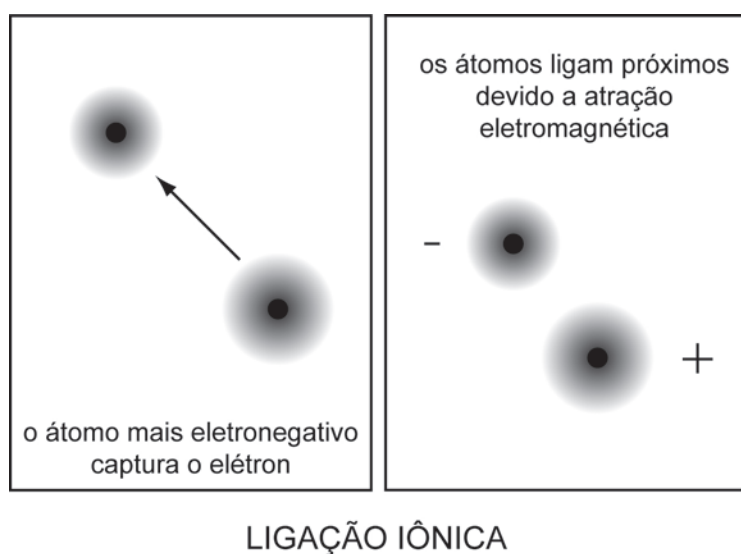
- Iônica: um dos elementos doa elétrons, tornando-se um cátion, e o outro recebe, tornando-se um ânion. Cátion e ânion, por terem cargas opostas, se atraem formando extensos arranjos que chamamos de rede iônica (exemplo: todos os sais, como o NaCl).

Podemos dizer que as ligações iônicas são estabelecidas entre os dois extremos da tabela periódica (excetuando-se os gases nobres, devido

à alta estabilidade desses átomos e, portanto, dificuldade em formar compostos), ou seja, entre um metal e um ametal.

Essas ligações são estabelecidas entre átomos de alta e baixa eletro-negatividade e potencial de ionização. Ou seja, um átomo doa o elétron por ter baixa eletronegatividade e baixo potencial de ionização e o outro recebe o elétron por ter as características contrárias.

Devido à alta estabilidade dos compostos formados, essas ligações tendem a liberar uma grande quantidade de energia na forma de calor, como veremos mais adiante na Unidade 7. Por outro lado, para romper ligações iônicas é necessária uma grande quantidade de energia (ponto de fusão elevado).



**Figura 13** Modelo esquemático de ligação iônica.

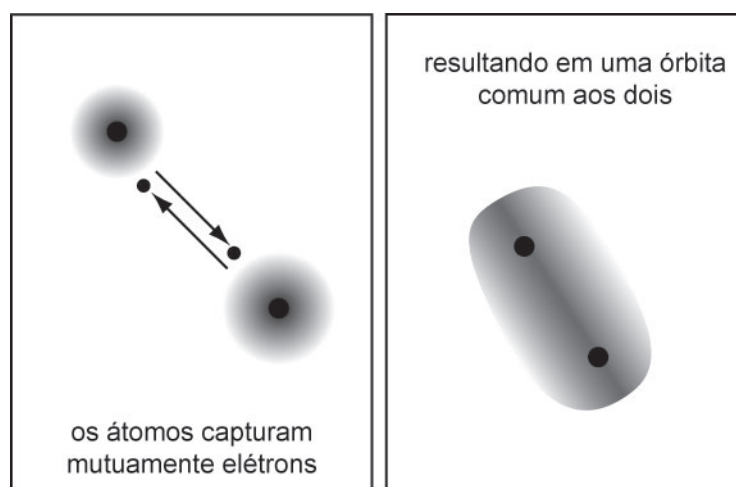
Fonte: UOL Educação: Ligações químicas. Disponível em: <<http://educacao.uol.com.br/quimica/ligacoes-quimicas-metais-nao-metais-ligacoes-ionicas-e-ligacoes-covalentes.jhtm>>. Acesso em: 26 mar. 2012.

- Covalente: os elementos compartilham pares de elétrons e, portanto, o par eletrônico compartilhado não pertence a um ou outro elemento, mas a ambos. Por exemplo,  $H_2O$  e  $CO_2$ .

Ligações covalentes são estabelecidas entre dois ametais, cuja necessidade de obter elétrons é quase igual. Como ambos precisam receber elétrons e nenhum deles tem disponibilidade de elétrons para doar, eles partilham os elétrons que possuem com a finalidade de adquirir estabilidade. Ao contrário da ligação iônica onde os átomos apresentam eletronegatividade e potencial de ionização bastante dispares. Na ligação covalente esses valores são próximos, o que causa o compartilhamento dos elétrons e não a doação por um e a aceitação por outro átomo.



Os elétrons da ligação covalente podem ser provenientes dos dois átomos (ligação covalente normal) ou de um dos átomos (ligação covalente coordenada)

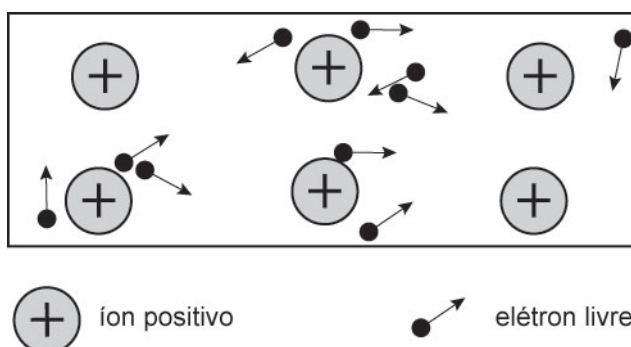


### LIGAÇÃO COVALENTE

**Figura 14** Modelo esquemático de ligação covalente.

Fonte: UOL Educação: Ligações químicas. Disponível em: <<http://educacao.uol.com.br/quimica/ligacoes-quimicas-metais-nao-metais-ligacoes-ionicas-e-ligacoes-covalentes.jhtm>>. Acesso em 26 mar. 2012.

- Metálica: todos os átomos envolvidos perdem elétrons de suas camadas mais externas, que se deslocam mais ou menos livremente entre eles, formando uma nuvem eletrônica (também conhecida como “mar de elétrons”). Os elétrons livres é que permitem aos metais características como a condução de eletricidade. Observe que, ao contrário dos ametais, cuja necessidade de elétrons não lhes permite liberar o elétron ao outro átomo, quando se tratam de dois metais, ambos querem liberar seus elétrons, portanto a remoção deste elétron da última camada para o mar de elétrons torna-se possível.



**Figura 15** Modelo esquemático de ligação metálica.

Como é possível então prever a natureza da ligação química entre dois átomos sabendo as características desses átomos? O que torna possível um tipo de ligação e não outro?

Observe a tabela periódica. Você pode ver que os metais apresentam poucos elétrons em suas camadas mais externas (as camadas de valência). Logo, é interessante a eles perder esses elétrons, não sendo necessária uma energia de ionização muito alta para remover os elétrons desses átomos. Por outro lado, os ametais apresentam muitos elétrons e, à medida que removemos um elétron, torna-se cada vez mais difícil remover o seguinte, devido à maior atração do núcleo sobre os elétrons remanescentes. Logo, contrariamente aos metais, para os ametais é energeticamente mais favorável receber elétrons do que liberá-los a outros átomos para estabelecer o octeto de elétrons na camada de valência.

Assim, quando uma ligação química envolve dois átomos de metais (baixa eletronegatividade), é de se esperar que a ligação seja metálica. Quando estão envolvidos dois átomos de ametais (alta eletronegatividade) espera-se o compartilhamento dos elétrons, ou seja, uma ligação covalente. E quando um metal e um ametal participam da ligação química, a tendência maior é que se estabeleça uma ligação iônica.

## 2.3 A ligação covalente

Vamos agora tentar interligar o conhecimento adquirido na unidade 1 sobre os orbitais atômicos e entender como os átomos se ligam e que tipo de alterações eles sofrem.

A partir do modelo atômico atual (modelo quântico, aquele que diz que o elétron ora se comporta como partícula, ora como onda) foram desenvolvidas teorias para explicar as ligações entre os átomos, sendo as principais a teoria da ligação de valência, a teoria do orbital molecular e a teoria do campo cristalino. Vamos tratar aqui apenas da teoria da ligação de valência pois o seu entendimento será suficiente para o entendimento das demais unidades do livro e das outras disciplinas de química no futuro.

### Teoria da Ligação de Valência (TLV)

Para uma maior compreensão da teoria da ligação de valência, é preciso entender algumas de suas antecessoras:

A teoria de Lewis (1923) enuncia que a ligação covalente consiste no compartilhamento de um par de elétrons entre dois átomos vizinhos. Segundo esta

teoria, a maioria dos átomos busca a estabilidade através de ligações químicas para atingir a estabilidade com oito elétrons na última camada (teoria do octeto). Esta teoria explica as valências observadas em um grande número de moléculas.

A teoria de Sidgwick-Powell (1940) propõe que a geometria aproximada das moléculas poderia ser prevista utilizando o número de pares de elétrons na camada de valência do átomo central, quando as ligações fossem simples tanto para moléculas, como para íons:

1. Camada de valência do átomo central com dois pares de elétrons, os orbitais estarão orientados a  $180^\circ$  um do outro (linear).
2. Camada de valência do átomo central com três pares de elétrons, os orbitais estarão orientados a  $120^\circ$  um dos outros (trigonal plana).
3. Camada de valência do átomo central com quatro pares de elétrons, os orbitais estarão orientados a  $109^\circ 28'$  um dos outros (tetraédrica).
4. Camada de valência do átomo central com cinco pares de elétrons, os orbitais estarão orientados a  $90^\circ$  e  $120^\circ$  um dos outros (bipirâmide trigonal).
5. Para seis pares de elétrons, os ângulos serão igualmente  $90^\circ$  entre si formando um octaedro.

Em 1957, Gillespie e Nyholm complementaram a teoria de Sidgwick-Powell propondo a teoria de repulsão dos pares eletrônicos de valência (Valence Shell Electron Pair Repulsion Theory - VSEPR) possibilitando a previsão das estruturas moleculares e dos ângulos de ligação de forma mais exata.

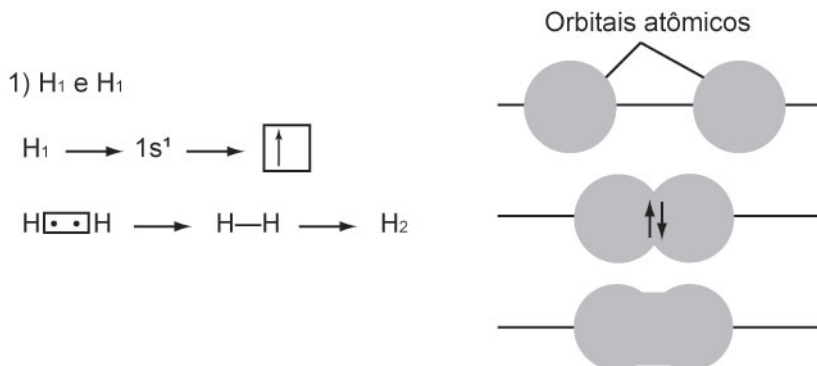
Note, porém, que nenhuma dessas teorias responde algumas questões simples: como os átomos compartilham os elétrons entre suas camadas de valência? Como os elétrons repelem uns aos outros?

A teoria de ligação de valência (TLV) foi proposta por Linus Pauling em 1931 tentando explicar através da mecânica quântica como dois átomos se ligam. Segundo essa teoria, uma ligação se forma quando dois átomos se aproximam tão perto um do outro que o orbital de um átomo ocupado por um ou dois elétrons se sobrepõe ao orbital do outro átomo também ocupado por um elétron ou vazio. Os elétrons estão desta forma, emparelhados nos orbitais que superpuseram e são atraídos por ambos os núcleos. Há um aumento da densidade eletrônica entre os núcleos, unindo os átomos e conseqüentemente diminuindo a energia total do sistema, formando uma molécula estável. Já não existem os orbitais atômicos, mas um orbital molecular envolvendo esses átomos e diferente dos orbitais atômicos.

## 2.4 Ligação química e os subníveis de energia

### 2.4.1 Moléculas diatômicas

A ligação dos orbitais s, por ele ser esférico, pode ocorrer a partir de uma aproximação em qualquer direção do orbital. Veja o exemplo do  $H_2$ :



**Figura 16** Orbitais s: representação esquemática da teoria de ligação de valência na formação do  $H_2$ .

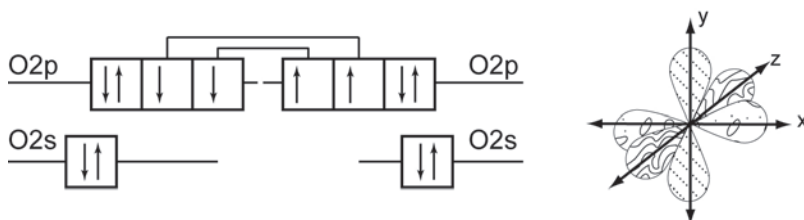
Fonte: Portal de estudo em química. Disponível em: <<http://www.profpc.com.br/hibrida%C3%A7%C3%A3o.htm>>. Acesso em: 26 mar. 2012.



**Figura 17** Ligação frontal de dois orbitais s e de um orbital s e um orbital p.

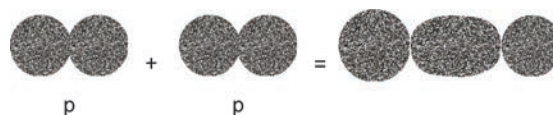
Fonte: Re Leal química. Disponível em: <<http://relealquimica.blogspot.com.br/2010/03/teoria-da-ligacao-de-valencia-tlv.html>>. Acesso em: 26 mar. 2012.

A ligação entre orbitais p depende muito da direção do orbital. Vamos tentar entender isso a partir do exemplo do  $O_2$ :



**Figura 18** Configuração eletrônica do oxigênio e a forma do orbital p.

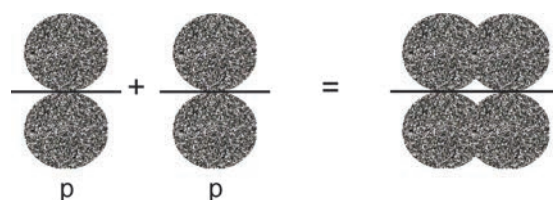
Observando o  $O_2$ , vemos que ele apresenta dois orbitais p semipreenchidos, passíveis de fazer ligações químicas. Da mesma forma como observado para o  $H_2$  com os orbitais s, também irá acontecer a sobreposição com os orbitais p. Porém, um dos orbitais estará frontal com o orbital do outro átomo, veja:



**Figura 19** Orbitais p: representação esquemática da teoria de ligação de valência na formação do  $O_2$ , ligação frontal.

Fonte: Re Leal química. Disponível em: <<http://relealquimica.blogspot.com.br/2010/03/teoria-da-ligacao-de-valencia-tlv.html>>. Acesso em: 26 mar. 2012.

Dada a forma do orbital p, é impossível que haja uma nova sobreposição frontal, pois os demais orbitais estão paralelos, assim, a sobreposição é lateral:



**Figura 20** Orbitais p: representação esquemática da teoria de ligação de valência na formação do  $O_2$ , ligação lateral.

Fonte: Re Leal química. Disponível em: <<http://relealquimica.blogspot.com.br/2010/03/teoria-da-ligacao-de-valencia-tlv.html>>. Acesso em: 26 mar. 2012.

E a representação esquemática da dupla ligação do oxigênio pode ser assim:



**Figura 21** Representação da dupla ligação segundo a teoria da ligação de valência.

Quando frontal, a ligação é denominada sigma ( $\sigma$ ), quando paralela é pi ( $\pi$ ). Toda ligação simples entre dois átomos é  $\sigma$ . Inevitavelmente, duplas ou triplas ligações serão  $\pi$ .

A força de uma ligação química é medida pela superposição dos orbitais, quanto maior for a superposição mais forte será a ligação. Assim, os átomos tendem a ocupar posições em que haja a maior superposição de seus orbitais. Esta é a razão pela qual as ligações simples são todas  $\sigma$ .

## 2.4.2 Moléculas poliatômicas

Quando imaginamos dois átomos, não é tão difícil imaginar a geometria molecular, afinal, só existe uma possibilidade. Eles estarão lado a lado, independentemente da quantidade de ligações que tenham.

Mas, e quando a molécula apresenta três ou mais átomos, como fica a ligação? Vamos tentar entender isso a partir do exemplo da água: temos dois átomos de hidrogênio ligados a um átomo de oxigênio. Pela configuração eletrônica do oxigênio, vemos que há dois elétrons desemparelhados no orbital p.

Podemos prever que os dois átomos de hidrogênio, com seus elétrons em orbitais 1s, se ligarão ao oxigênio por meio da superposição de seus orbitais 1s com esses orbitais p, do oxigênio, parcialmente ocupados. E cada combinação resulta na formação de uma ligação  $\sigma$ .

Como os orbitais p estão orientados a  $90^\circ$  um do outro, espera-se que a ligação H-O-H, também seja de  $90^\circ$ . Porém, o ângulo observado para esta ligação é de  $104,5^\circ$ . Como explicar isso?

Um outro exemplo interessante é o metano.

Se analisarmos a configuração eletrônica do carbono, temos:  $1s^2, 2s^2, 2p^2$ . Ou seja, temos dois orbitais semipreenchidos e um vazio. Assim, o carbono poderia fazer apenas duas ligações. Como pode então o metano fazer 4 ligações? Que pode ter isso a ver com o ângulo de ligação que foi apresentado anteriormente para a água?

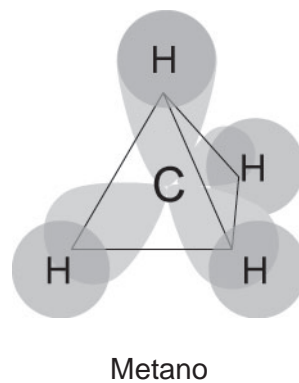
## 2.5 Hibridização

O termo híbrido quer dizer misturado. Em química hibridização tem exatamente esta conotação, é a mistura de orbitais atômicos de forma a obter novos orbitais com configuração distinta de seus orbitais de origem.

Uma falha aparente da teoria de ligação de valência é a ausência de uma explicação para a habilidade do carbono em formar quatro ligações.

Esta deficiência é superada fornecendo-se energia a um elétron do subnível s de forma a promovê-lo ao orbital p. Este aparente acréscimo de energia é compensado pela variação de energia total que ocorre na formação das ligações.

No carbono, por exemplo, a promoção de um elétron 2s para um orbital 2p conduz à configuração  $2s^1 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$ , com quatro elétrons desemparelhados em orbitais separados. Esses elétrons podem emparelhar-se com quatro elétrons fornecidos por quatro outros átomos (tais como quatro orbitais H 1s), e conseqüentemente formar quatro ligações  $\sigma$ .



**Figura 22** Distribuição espacial da molécula de metano segundo a teoria da ligação de valência.

A promoção e formação de quatro ligações é uma característica particular do C (e dos outros elementos do grupo 14), porque a energia de promoção é bastante pequena. O elétron promovido abandona um orbital 2s duplamente ocupado e entra em um orbital 2p vazio, aliviando significativamente a repulsão elétron-elétron que ele experimenta no primeiro.

Em um primeiro momento, poder-se-ia imaginar que haveria dois tipos de ligações  $\sigma$  distintas, uma com o orbital s e outras 3 com os orbitais p. Na prática, porém, todas as evidências (comprimento de ligação, força e forma) apontam para a equivalência das quatro ligações C–H.

Este problema pode ser solucionado imaginando que ocorre a mistura do orbital s com os 3 orbitais p, gerando quatro orbitais híbridos cujas características são as mesmas entre si e diferentes dos orbitais de origem.

Os orbitais formados pela associação de dois ou mais orbitais atômicos, possuindo propriedades direcionais diferentes das observadas nos orbitais atômicos dos quais eles foram formados são chamados orbitais híbridos.

Como resultado da interferência entre os orbitais que os compõem, cada orbital híbrido consiste de um grande lóbulo apontando na direção de um vértice de um tetraedro regular (veja o exemplo do metano). O ângulo entre os eixos dos orbitais híbridos é um ângulo tetraédrico,  $109,47^\circ$ .

Quando o orbital híbrido é formado por 1 orbital s e 3 orbitais p é denominado  $sp^3$ . Orbitais híbridos de composições diferentes são usados para definir

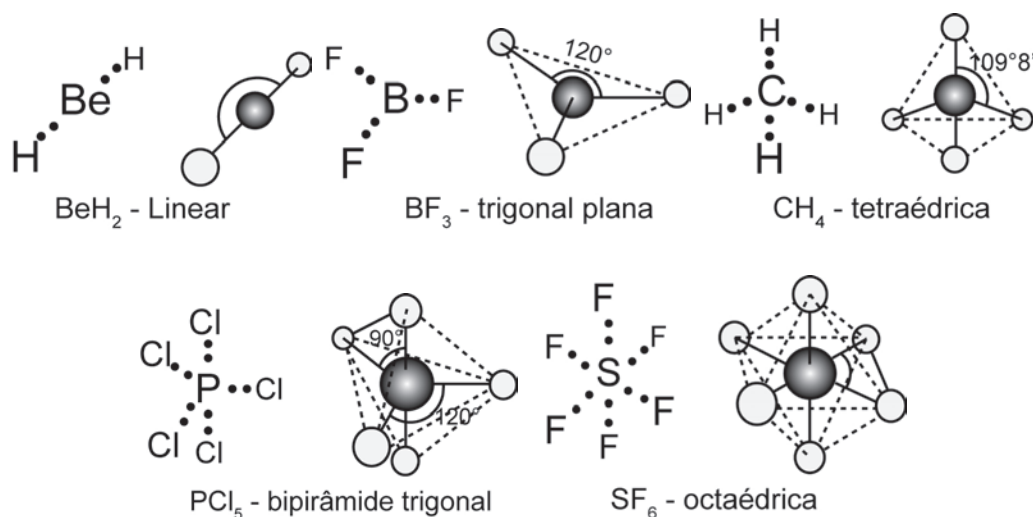


diferentes geometrias moleculares e fornecer uma base para a descrição da ligação de valência.

A tabela abaixo apresenta um conjunto de orbitais híbridos que explicam a maioria das estruturas moleculares que encontramos.

**Tabela 1** Correlação entre número de carbonos e geometria molecular.

Nº carbonos	Orbitais híbridos	Geometria	Ângulo de ligação	Exemplos
2	sp	linear	180°	BeH <sub>2</sub> , CO <sub>2</sub>
3	sp <sup>2</sup>	Trigonal plana	120°	BF <sub>3</sub> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
4	sp <sup>3</sup>	Tetraédrica	109,5°	CH <sub>4</sub> , H <sub>2</sub> O
5	dsp <sup>3</sup>	Bipiramidal trigonal	120° e 90°	PCl <sub>5</sub> , ICl <sub>2</sub> <sup>-</sup>
6	d <sup>2</sup> sp <sup>3</sup>	Octaédrica	90°	SF <sub>6</sub> , XeF <sub>4</sub>



**Figura 23** Conjunto de orbitais híbridos do carbono.

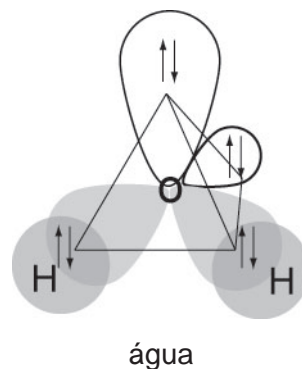
Fonte: ReoCities – Principais geometrias moleculares. Disponíveis em: <[http://reocities.com/Viena/choir/9201/geometria\\_molecular.htm](http://reocities.com/Viena/choir/9201/geometria_molecular.htm)>. Acesso em: 27 mar. 2012.

E a água? Como a teoria da hibridização explica a forma angular da água?

Na molécula da água, tem-se o oxigênio ligado a dois átomos de hidrogênio e dois pares de elétrons isolados. A partir da configuração eletrônica do oxigênio, observa-se que utilizando apenas os orbitais p, este átomo teria condições de realizar as duas ligações necessárias para formar a água.

Porém, a molécula obtida por este método teria ângulos de ligação de 90°, muito diferente dos 104,5° observados. Pode-se supor então que neste caso também exista a formação de orbitais híbridos sp<sup>3</sup>, cujos ângulos de ligação são mais próximos daqueles observados, ficando o oxigênio com a configuração:





**Figura 24** Distribuição espacial da molécula de água segundo a teoria da ligação de valência.

Neste caso, dois dos orbitais  $sp^3$  estão preenchidos e não participam da ligação. A molécula obtida será então angular, com dois pares de elétrons isolados.

Por que, então, a diferença entre os  $109,5^\circ$  esperados para esta molécula e os  $104,5^\circ$  observados? Uma provável explicação para esta diferença reside na repulsão eletrostática entre o par de elétrons isolado e nas ligações. Esta repulsão afastará estas nuvens do par isolado o máximo possível, diminuindo assim o ângulo entre as ligações. É como se o par isolado ocupasse um volume maior que a nuvem eletrônica da ligação.

## 2.6 Considerações finais

Nesta unidade vimos que há várias formas de os átomos se ligarem para formarem as estruturas que conhecemos (moléculas, compostos iônicos ou metálicos). Diversas teorias tentam explicar as ligações químicas e a forma das moléculas. Algumas dessas teorias se complementam, outras trazem conceitos totalmente novos. Mas o importante é termos sempre em mente que para ocorrer uma ligação química, a energia do composto deve ser menor do que a energia dos átomos isolados, independentemente do tipo de ligação e da teoria que escolhemos para representar o composto químico.

## 2.7 Estudos complementares

Estudos aprofundados podem ser feitos nos livros de Química Inorgânica e alguns livros de Química Geral ou em sites da internet. Utilize os mecanismos de busca, pesquise vídeos e imagens para tentar entender melhor a forma dos orbitais atômicos. Mas tome cuidado, a informação dada na internet nem sempre corresponde à realidade.





# **UNIDADE 3**

Estequiometria



### 3.1 Primeiras palavras

Depois de entender como prótons e elétrons organizam-se em átomos e como os átomos organizam-se para formar os compostos, vamos agora entender como podemos trazer ao nosso mundo (o mundo macroscópico) as reações que acontecem entre átomos e moléculas.

Você já se imaginou segurando um átomo, uma molécula ou um íon? É claro que isoladamente é impossível estar segurando e quantificando partículas tão pequenas. Não é possível segurar isoladamente uma molécula de água ou de açúcar, mas é possível reter certa quantidade de água ou açúcar facilmente na palma da mão.

Quando visualizamos as reações químicas, sempre tratamos de moléculas ou íons reagindo como se fossem únicos e se pudéssemos manipulá-los de forma isolada facilmente.

Entre tantas unidades no nosso dia a dia (metro, grama, litro) vamos aprender agora conceitualmente mais uma unidade, o mol. O mol vai permitir-nos relacionar unidades microscópicas a unidades macroscópicas, ou seja, a u.m.a (unidade de massa atômica) ao grama (que podemos aferir por meio de uma balança). Além disso, poderemos estabelecer vínculos entre quantidades de diferentes substâncias reagentes e ver a quantidade necessária de um reagente para consumir totalmente o outro.

Da mesma forma, a partir de uma quantidade de produto formada poderemos aferir o rendimento de uma reação. De que forma? Veremos isso nessa unidade. Veremos como podemos medir as quantidades das substâncias envolvidas em reações químicas e como esse conhecimento pode nos ajudar em diversos problemas aplicados.

Veremos também como balancear uma reação química e perceberemos como isso é importante para que não haja desperdício nem falta de reagentes ou na previsão da quantidade de um produto formado.

### 3.2 Problematizando o tema

Você já tentou quantificar os ingredientes para um bolo? Não? Então, tente observar alguém fazendo um bolo e perceba que a quantidade dos ingredientes é crucial para as características do bolo. Observe que a alteração nas quantidades de alguns ingredientes pode modificar significativamente as características do bolo. Ou seja, a predefinição das quantidades é fundamental.

Você certamente já viu a fumaça saindo de uma chaminé ou de um escapamento. Já parou para pensar como estes gases, bem como sua quantidade, são produzidos à medida que uma combustão se processa?

Isso também acontece com uma reação química. Na natureza ou no laboratório, os reagentes apresentam proporções bastante definidas para reagir e formar produtos em quantidade e proporções igualmente definidas.

Você já parou para pensar que podem sobrar ingredientes no bolo ou nem todo o combustível pode ter sido consumido no carro? Isso pode acontecer devido ao excesso de um dos ingredientes. Mas pode, também, indicar uma mistura ineficaz e uma reação incompleta. Temos então um conceito importantíssimo: o rendimento, que nem sempre equivale a 100%. Ou seja, nem todos os reagentes são transformados em produtos. Como isso é possível? Como devemos proceder? Como podemos calcular esse rendimento?

### 3.3 Relembrando alguns conceitos

Vamos iniciar esta unidade relembrando alguns conceitos importantes:

- Mol é a quantidade de matéria que contém tantas entidades elementares representadas pela respectiva fórmula, quantos são os átomos de carbono-12 contidos em 0,012 kg de carbono-12;
- Mol é quantidade de matéria da mesma forma que dúzia, grama etc. Devemos pensar no mol como sendo a quantidade muito grande de algo muito pequeno. A quantidade de átomos em 12 gramas de carbono-12 equivale a  $6,023 \cdot 10^{23}$  (o número de Avogadro, em homenagem a Amedeo Avogadro) átomos. Para termos uma ideia do que significa isso em algum material palpável, um mol de bolas de gude cobriria toda a superfície da terra formando uma camada de 5 quilômetros.

Então, um mol de qualquer substância é a quantidade de matéria necessária para se ter em gramas o correspondente em unidades de massa atômica ou molecular dessa substância. Assim, em um mol sempre haverá  $6,023 \cdot 10^{23}$  unidades. Em um mol de carbono haverá 12 g, de oxigênio 16 g, de água 18 g e assim com qualquer substância.

Por exemplo, sabemos que um átomo de carbono-12 tem massa atômica igual a 12 u. Sabendo que 1 u é a massa de um próton, ou seja, aproximadamente,  $1,6726 \cdot 10^{-27}$  kg, em 12 u, teríamos  $20,0712 \cdot 10^{-27}$  kg. Pesar 1 mg, ou seja,  $1,0 \cdot 10^{-6}$  kg (1 mg = 0,000001 kg) já é difícil. Agora imagine conseguir uma balança com uma precisão tão grande para medir  $0,000000000000000000000000000167$  kg, é impossível. Imagine então esse aparelho a um custo tão baixo que permita seu uso cotidiano nos laboratórios. É inviável, não é mesmo?

Vamos analisar o exemplo do carbono-12 novamente, cuja massa atômica é 12 u ou massa molar (assim chamamos a massa contida em um mol de uma substância) igual a 12 g mol<sup>-1</sup>.

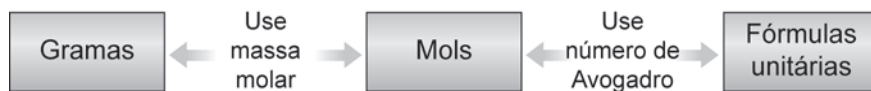
Um mol de carbono-12 contém  $6,023 \cdot 10^{23}$  átomos de carbono, cuja massa é  $12 \times 1,6726 \cdot 10^{-27}$  kg ou  $12 \times 1,6726 \cdot 10^{-24}$  g (doze vezes a massa de um próton, afinal o carbono-12 é constituído por 6 prótons e 6 nêutrons). Com uso de uma calculadora veremos que um mol de carbono-12 irá conter aproximadamente 12 g de carbono.

Da mesma forma:

- 1 molécula de água tem massa 18 u;
- 1 mol de água tem massa 18 g;
- 1 molécula de oxigênio tem massa 32 u;
- 1 mol de oxigênio tem massa 32 g.

Agora é possível, com uso de uma balança, medir a massa que precisamos da substância e relacionar com o número de átomos presentes na amostra, usando a constante de Avogadro.

A partir dos conceitos vistos até agora, podemos montar o seguinte diagrama de conversão de unidades:



**Figura 32** Diagrama para conversão de unidades.

Fonte: BROWN, T. et al. Química - A Ciência Central. 9 ed. São Paulo: Pearson Editora, 2005, p. 81.

Percebe-se claramente que a massa molar e o número (ou constante) de Avogadro são fundamentais para inter-relacionarmos grama, mol e fórmulas unitárias (fórmula molecular ou iônica) e prosseguir com os cálculos químicos. Essa inter-relação será abordada agora nos cálculos estequiométricos.

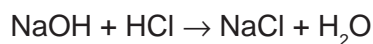
### 3.4 Cálculos estequiométricos

Vamos ver agora como utilizar a constante de Avogadro e as medidas de massa, quantidade, volume etc. a nosso favor e efetuar cálculos imprescindíveis no dia a dia de um laboratório.



### 3.4.1 Balanceamento de reações químicas

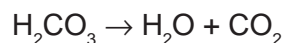
Quando imaginamos uma reação química nos vem rapidamente à cabeça a ideia de duas substâncias reagindo e dando dois produtos, como no exemplo:



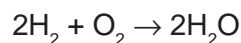
Podemos ter diferentes números de substâncias reagindo entre si e não apenas duas, gerando um número diferenciado de produtos. Por exemplo:



Da mesma forma, podemos ter uma decomposição onde um reagente gera dois ou mais produtos:



Ou ainda a reação de dois reagentes gerando um produto (reação de síntese):



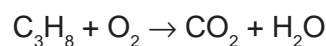
Não importa o tipo de reação que temos, sempre em uma reação haverá reagentes sendo consumidos e produtos sendo formados.

Como a quantidade de matéria no universo é sempre constante, para que sejam formados produtos deverá haver um consumo proporcional de reagentes. Átomos, íons e moléculas não surgem como mágica, assim, para que um átomo surja em um determinado produto ele deve ser subtraído de algum dos reagentes.

O parágrafo anterior pode ser resumido na lei de Lavoisier: na natureza nada se cria, nada se perde, tudo se transforma. Essa lei é também conhecida como lei da conservação das massas.

Embasados nesta lei, podemos não apenas escrever corretamente uma equação química, mas também prever, a partir da quantidade de reagentes, quantos produtos irão se formar. Podemos, também, prever quanto é necessário de um reagente para que haja o consumo total do outro.

Essa relação quantitativa entre as quantidades de reagentes e de produtos é o que se chama estequiometria e os números colocados antes de reagentes e produtos para expressar quantidade são chamados coeficientes estequiométricos. Veja o exemplo:

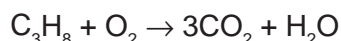


Perceba que a quantidade de átomos dos dois lados da equação é diferente: do lado dos reagentes temos 3C, 8H e 2O e do lado dos produtos temos 1C, 2H e 3O (2 no CO<sub>2</sub> e 1 na H<sub>2</sub>O). O ajuste dos coeficientes estequiométricos de modo a se obter o mesmo número de átomos dos dois lados da equação é chamado balanceamento.

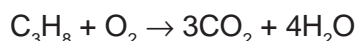
Vamos então balancear a equação.

Como primeiro passo, balanceamos elementos que aparecem em apenas um lugar da equação. Nesta situação encontramos o C e o H.

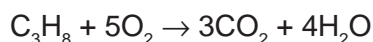
Vamos começar com o C. De um lado temos 3C, do outro temos 1, logo multiplicando este lado por 3 ajustamos o número de C:



Temos 8H de um lado e 2H do outro, logo, basta multiplicar por 4 e ajustamos o H.



Falta ajustar o coeficiente do O. Temos de um lado 2O e do outro 10O (6 no CO<sub>2</sub> + 4 na H<sub>2</sub>O). Portanto, multiplicando por 5 chegamos ao balanceamento do O:

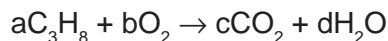


Conferindo, temos:

- reagentes: 3C, 8H e 10O;
- produtos: 3C, 8H e 10O.

A equação está balanceada.

Outra forma de fazer o balanceamento da equação é empregando um método matemático:



Multiplicamos os índices aos coeficientes estequiométricos de cada elemento, assim temos:

- para o C:  $c = 3a$ ;
- para o H:  $8a = 2d$ ;
- para o O:  $2b = 2c + d$ .

Neste ponto, a saída mais simples é adotar o valor arbitrário 1 para um dos coeficientes e a partir dele obter relativamente os demais. Admitamos esse valor para o coeficiente a.

Para o C temos:

$$c = 3a;$$

$$c = 3.$$

Para o H temos:

$$8a = 2d;$$

$$8a = 2d;$$

Para o O temos:

$$2b = 2c + d;$$

$$2b = 2 \cdot 3 + 4;$$

$$b = 5.$$

### 3.4.2 Composição percentual

Composição percentual é a massa de cada elemento contida em 100 g da substância. Podemos calcular a percentagem de um elemento a partir da fórmula:

$$\% \text{ elemento} = \frac{(\text{número de átomos do elemento})(\text{massa atômica do elemento}) \times 100}{(\text{massa molecular do composto})}$$

Como exemplo, vamos calcular a composição percentual da sacarose ( $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ ):

- $\%C = (12)(12,0) \times 100/342,0 = 42,1\%$
- $\%H = (22)(1,0) \times 100/342,0 = 6,4\%$
- $\%O = (11)(16,0) \times 100/342,0 = 51,5\%$

### 3.4.3 Rendimento

Quando se processa uma reação química, espera-se que certa quantidade de produto seja formada, porém na natureza é muito difícil se obter a conversão de todo o reagente em produto. A essa diferença chamamos rendimento.

Assim, temos:

- Rendimento teórico: é a massa que deveríamos obter se não houvesse perdas ou produtos secundários (quantidade calculada com base em uma equação química balanceada);
- Rendimento real de um produto: quantidade obtida no final da reação, medida em grama ou mol;
- Rendimento percentual:  $\frac{\text{RENDIMENTO REAL} \times 100\%}{\text{RENDIMENTO TEÓRICO}}$

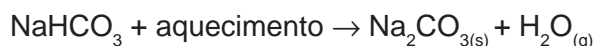
Vamos tentar entender melhor através de um exemplo prático.

Em um experimento de laboratório, um estudante aqueceu 42,0 g de  $\text{NaHCO}_3$ , obtendo 22,3 g de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Qual o rendimento percentual dessa reação?

- Qual é a equação química balanceada? Montamos a equação e balanceamos:

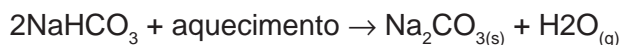


- Tem H de um lado e não tem de outro, como esse H vai aparecer do outro lado? Certamente na forma de água, porque esta será a estrutura mais estável e fácil de ser formada. Assim:

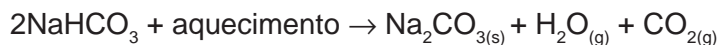


A  $\text{H}_2\text{O}$  é liberada na forma de vapor devido ao aquecimento.

- Temos 2Na do lado dos produtos e só há uma fonte de onde esse Na pode sair, logo precisaremos de 2  $\text{NaHCO}_3$ .

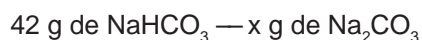
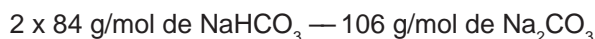
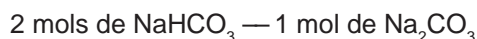


- Agora temos 2C nos reagentes, precisamos de carbono do lado dos produtos e só conseguimos com a liberação de  $\text{CO}_2$ .



Pronto, a equação está balanceada.

A partir da massa inicial aferida pelo estudante (42 g), das massas molares dos reagentes e produtos - que podemos calcular pela soma das massas atômicas, e da equação química balanceada, podemos chegar ao rendimento teórico.



$$x = 26,5 \text{ g}$$

Com o rendimento teórico (26,5 g) e o real (22,3 g) calculamos agora o rendimento percentual:

$$\text{Rendimento percentual: } \frac{\text{RENDIMENTO REAL} \times 100\%}{\text{RENDIMENTO TEÓRICO}}$$

$$\text{Rendimento percentual: } \frac{22,3}{26,5} \times 100\%$$

Rendimento percentual: 84,2%

### 3.4.4 Fórmula mínima

A fórmula mínima ou empírica diz o número relativo de átomos de cada elemento. É possível chegar à fórmula mínima através da análise química da substância.

Por exemplo, o ácido ascórbico, vitamina C, contém 40,92% de carbono, 4,58% de hidrogênio e 54,5% de oxigênio. Qual será sua fórmula mínima?

Primeiro consideramos ter 100 g de amostra para efetuar os cálculos, apesar de podermos usar qualquer número para isso, assim teremos 40,92% de C, 4,58% de H e 54,5% de O.

Calculamos agora a quantidade relativa de matéria para cada elemento em número de mols. Isso pode ser feito por regra de três ou, então, usando fatores de conversão conforme a massa molar de cada um dos elementos. Vamos usar o C como exemplo das duas formas de fazer o cálculo.

Regra de três:

12,01 g de C — 1 mol de C

40,92 g de C — x

x = 3,407 mol de C

A partir da própria regra de três podemos visualizar como se monta o fator de conversão. A unidade de massa molar (g/mol) já nos dá uma boa dica.

Em 1 mol temos 12,01 g (conforme expresso na regra de três) então o fator de conversão será 1/12,01, ou seja, o número de mols dividido pela massa molar. Basta agora multiplicar o valor que desejamos converter:

$$40,92 (1/12,01) = 3,407 \text{ mol de C}$$

Vamos ver se a análise dimensional realmente retorna a unidade que nos interessa (mol)?

$$40,92 \text{ g} (1 \text{ mol} / 12,01 \text{ g}) = 3,407 \text{ mol de C}$$

Vamos agora aos cálculos dos demais elementos usando fatores de conversão:

- Para o H:  $4,58 (1/1,008) = 4,54$  mol de H;
- Para o O:  $54,50 (1/16,00) = 3,406$  mol de O.

O próximo passo é verificar a relação mais simples de números inteiros entre os valores obtidos. Isso se consegue dividindo todos eles pelo menor valor obtido.

$$\text{C: } 3,407 / 3,406 = 1,000$$

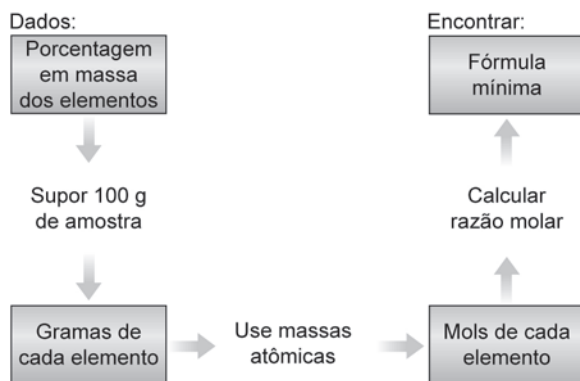
$$\text{H: } 4,54 / 3,406 = 1,33$$

$$\text{O: } 3,406 / 3,406 = 1,000$$

Para H, a razão está muito diferente de 1 para atribuímos a um erro experimental. Está bem próximo de  $1\frac{1}{3}$ , sugerindo que se multiplicarmos tudo por 3, obteremos valores inteiros. De fato obtemos 3:4:3, logo a fórmula mínima do ácido ascórbico será  $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_3$ .

Caso não fosse possível essa percepção, poderíamos multiplicar todos os índices sucessivamente por 2, 3, 4. etc., até que a razão entre eles fosse apenas números inteiros.

Esquemáticamente podemos resumir o cálculo da fórmula mínima assim:



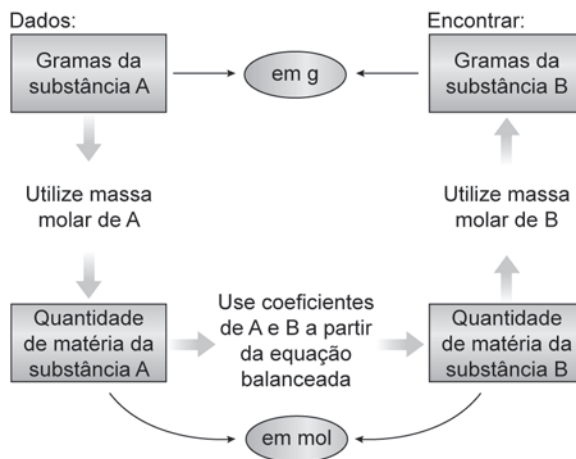
**Figura 33** Fluxograma para cálculo da fórmula mínima.

Fonte: BROWN, T. et al. Química - A Ciência Central. 9 ed. São Paulo: Pearson Editora, 2005, p. 83.

### 3.4.5 Informações quantitativas a partir de equações balanceadas

A partir dos conceitos de mol, massa molar e número de Avogadro que vimos anteriormente, podemos deduzir que é possível converter facilmente o número de mols em massa e vice-versa. Como fazemos isso? Podemos usar a seguinte sequência de conversão:

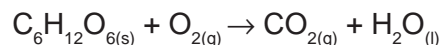
Tendo uma equação balanceada e a massa de um dos reagentes, chegamos à quantidade de qualquer outro reagente ou produto.



**Figura 34** Etapas para o cálculo da quantidade de reagentes.

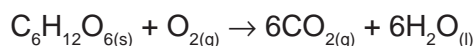
Fonte: BROWN, T. et al. Química - A Ciência Central. 9 ed. São Paulo: Pearson Editora, 2005, p. 87.

Como exemplo, vamos balancear a equação:

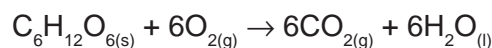


Começando pelo C, temos 6C do lado dos reagentes, precisamos de 6C do lado dos produtos.

Temos 12H do lado dos reagentes, precisamos de 12H nos produtos, assim teremos:



Falta balancear o O. Temos 18O nos produtos (12 no  $\text{CO}_2$  e 6 na  $\text{H}_2\text{O}$ ) e do lado dos reagentes temos 8O. Multiplicando o  $\text{O}_2$  por 6 balanceamos a reação, veja:



Com a equação balanceada, vamos calcular quantos gramas de água são produzidos a partir de 1,00 g de glicose? O que nós temos agora? A massa de um dos reagentes, os coeficientes estequiométricos e precisamos chegar à massa de um dos produtos.

De acordo com o esquema de resolução:

- Primeiro convertemos a quantidade de glicose em mols;

- Usamos a equação balanceada para relacionar estequiometricamente a quantidade de glicose e de água ( $C_6H_{12}O_{6(s)} : 6H_2O_{(l)}$ );
- Finalmente convertemos a quantidade de água encontrada em grama.

A massa molar da glicose é:  $(6 \times 12,0) + (12 \times 1,0) + (6 \times 16,0) = 180 \text{ g mol}^{-1}$

Por regra de 3:

1 mol de glicose — 180 g de glicose

x — 1 g

$x = 0,00555 \text{ mol}$

Pela relação estequiométrica temos:

1 mol de glicose — 6 mol de água

0,00555 — y

$y = 0,0333 \text{ mol}$

Calculando a massa a partir do número de mol:

1 mol de água — 18 g de água

0,0333 mol de água — z

$z = 0,600 \text{ g}$

Portanto:

Durante a oxidação de 1 mol de glicose serão gerados 0,600 g de água.

### 3.5 Considerações finais

Discutimos nesta unidade a importância dos números para a Química. A estequiometria, talvez, possa ser considerada como a química laboratorial que todos nós tivemos ideia um dia. A proporção entre os elementos e o cálculo estequiométrico são aplicações fundamentais no dia a dia de qualquer profissional que necessite da Química, afinal, saber determinar quantidades é imprescindível para o andamento de qualquer processo.

Como pudemos ver, também, a Matemática é parceira inseparável da Química. Afinal, a informação pura de que a reação entre dois elementos é benéfica à sociedade e ao meio ambiente não é tão útil se não soubermos as proporções que tais elementos devem ser misturados. Neste caso, podemos estar causando um dano pelo simples excesso de um dos reagentes.



Pense nisso, busque fazer exercícios, pois a prática é fundamental para esta área da Química. Bons estudos!

# UNIDADE 4

Reações químicas



## 4.1 Primeiras palavras

Nas duas primeiras unidades, vimos a estrutura dos átomos e as formas como essas estruturas interagem formando as ligações químicas. Abordamos as teorias de ligação existentes e suas justificativas baseadas no modelo atômico atual. Nesta unidade, iremos estudar as reações químicas e entender que não basta misturar duas substâncias ou duas soluções para que se processe uma reação. Daremos continuidade também ao entendimento iniciado na terceira unidade de que existe uma proporção entre os reagentes necessária para a formação de um ou mais produtos.

## 4.2 Problematizando o tema

Você é capaz de enxergar uma reação química? Não? Está certo disso? Respire fundo... Pronto! Uma reação química acaba de acontecer. Ah! Você quer ver uma reação química? Então vamos a alguns exemplos bem práticos: coloque um pouquinho de fermento químico ou um comprimido efervescente em um copo com água; mergulhe uma esponja de aço em uma vasilha com água e observe o que ocorre com o passar do tempo. No primeiro caso temos uma reação química de decomposição, no segundo uma reação de oxirredução.

Somos química pura. Tudo em nós envolve química. A forma como ocorre transferência entre átomos, íons ou elétrons é o que define o tipo de reação química que está ocorrendo. A proporção de reagentes é algo também bastante definido com um ramo da química destinado a esse estudo, a estequiometria.

## 4.3 Propriedades gerais das soluções aquosas

Vamos direcionar nesta unidade nossa compreensão para o entendimento das reações que se processam em solução aquosa, visto que a água é o meio onde ocorre a maioria das reações químicas que ocorrem no meio ambiente, incluindo-se aí as reações no corpo humano, constituído por mais de 70% desta molécula.

As soluções aquosas têm o potencial de conduzir eletricidade devido ao número de íons, partículas com carga elétrica, dissolvidos. Quanto maior a quantidade de íons presentes em uma solução, maior será a condução de corrente elétrica.

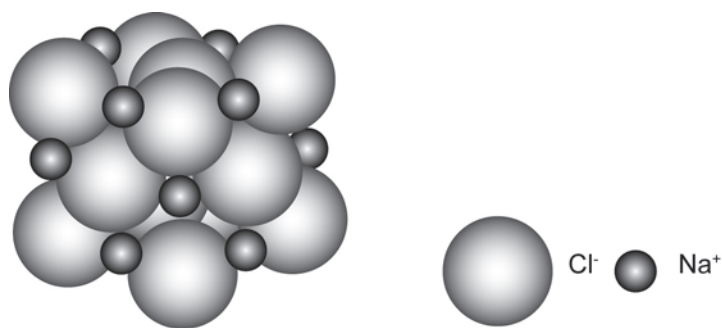
Uma substância cuja solução aquosa contém íons é chamada de eletrólito (NaCl, por exemplo) enquanto que uma substância que não forma íons em solução

é chamada não eletrólito (por exemplo:  $C_{12}H_{22}O_{11}$ , a sacarose). Essa diferença se deve principalmente ao caráter iônico da ligação do sal e molecular do açúcar.

O que difere um composto iônico de um composto molecular?

### 4.3.1 Compostos iônicos

Iônico é um composto no qual existem íons ligados numa estrutura gradeada através de ligações iônicas. Para formar um composto iônico é necessário pelo menos um metal e um não metal. O elemento metálico transfere um ou mais elétrons ao elemento ametálico. Assim, o metal adquire carga positiva (cátion), e o ametal carga negativa (ânion). A atração eletrostática os mantém unidos formando os compostos iônicos. Veja o exemplo do NaCl.



**Figura 35** Representação esquemática da estrutura cristalina do cloreto de sódio e dos íons isolados sódio e cloreto.

Fonte: MEDEIROS, Miguel A. Disponível em: <<http://www.quiprocura.net/sal.htm>>. Acesso em: 03 jun. 2014.

Os íons que entram na composição de um composto iônico podem ser átomos únicos, como o sal de cozinha ( $Na^+$  e  $Cl^-$ ), ou grupos de dois ou mais átomos, como o carbonato de amônio ( $2NH_4^+$  e  $CO_3^{2-}$ ).

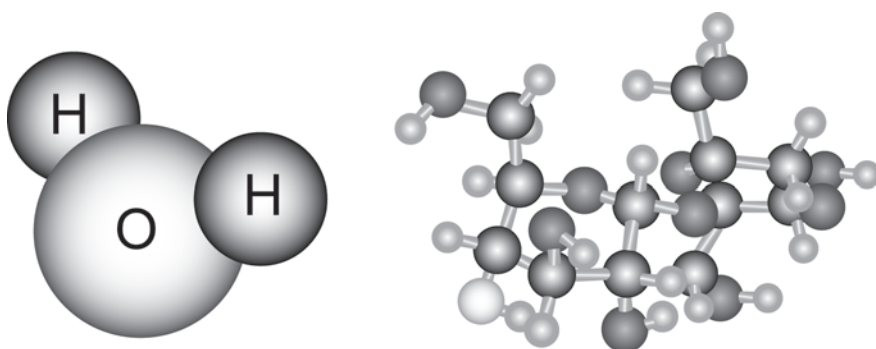
Portanto, em uma ligação iônica, para que ocorra a atração eletrostática, deve haver, ao menos, uma carga positiva e outra negativa. A força desta atração entre os íons é uma atração forte, o que determina as características físicas destes compostos. Estabelecida a ligação entre os íons, o composto resultante adquire a neutralidade elétrica.

Como você pode ver, a partir da figura acima, um composto iônico é uma grade reticular que se repete em várias direções, assim a fórmula química do composto iônico é representada apenas pela composição mínima. Por exemplo, a fórmula do cloreto de sódio, é representada simplesmente por NaCl, indicando que a proporção mínima entre os íons da estrutura é de um íon de sódio para um íon de cloro.

Além dos sais, também os hidróxidos são compostos inorgânicos cuja estrutura é iônica.

### 4.3.2 Compostos moleculares

Apresentam ligações covalentes entre seus átomos. Isso quer dizer que não ocorre a transferência de elétrons de um átomo a outro, mas apenas o compartilhamento desses elétrons pelos átomos participantes da ligação química. Como não há transferência de elétrons, não há a formação de cátions ou ânions, assim não conduzem corrente elétrica em nenhum estado físico. Veja os exemplos da água e da sacarose.



**Figura 36** Representação esquemática das estruturas das moléculas de água (à esquerda) e sacarose (à direita).

Ao contrário dos compostos iônicos, nos compostos moleculares as forças atrativas intramoleculares são fortes, mas as forças intermoleculares são fracas, determinando suas propriedades físicas.

Quando falamos em moléculas, é preciso levar em consideração a força de atração que cada átomo da ligação exerce sobre o par eletrônico compartilhado, devido ao fato de haver compartilhamento de elétrons. Uma análise da eletronegatividade dos elementos químicos dirá qual deles irá atrair mais fortemente os elétrons. No caso de moléculas orgânicas, cuja constituição majoritária é de carbono, hidrogênio, oxigênio, nitrogênio, a força de atração fica assim:  $O > N > H = C$ .

Quanto maior for a diferença de eletronegatividade, maior será o deslocamento dos elétrons e, conseqüentemente, maior será a polaridade da molécula. Quando a soma das polaridades resultar em zero, a molécula será considerada apolar. Um bom exemplo de moléculas apolares são os hidrocarbonetos, pois as eletronegatividades do carbono e hidrogênio são 2,5 e 2,2 respectivamente, e a conformação espacial dos elétrons do carbono (tetraédrico para quatro

ligações simples) auxilia na nulidade da soma dos vetores de atração dos átomos sobre os pares de elétrons compartilhados.

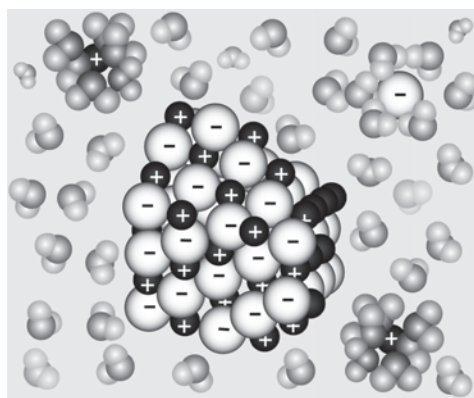
Os ácidos são bons exemplos de compostos inorgânicos covalentes.

O que permite que os íons ou moléculas permaneçam em solução? Por que é mais fácil dissolver o sal do que o açúcar?

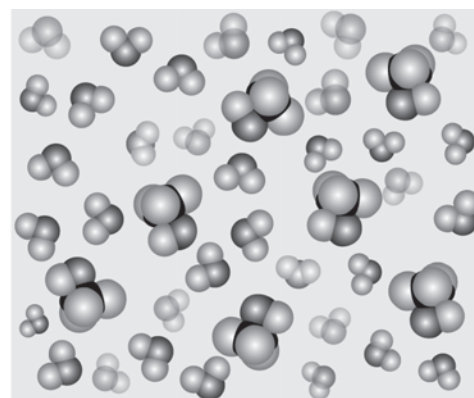
Quando em solução aquosa, os íons e moléculas polares são rodeados por moléculas de água. Este processo se chama solvatação.

Nos compostos iônicos os íons são solvatados isoladamente. Nos compostos moleculares, uma molécula neutra é solvatada e a ausência de cargas faz com que a força de atração soluto-solvente seja bem mais fraca.

Veja o exemplo da solvatação do NaCl e do  $\text{CH}_3\text{OH}$ :



Solvatação de íons



Solvatação de moléculas

**Figura 37** Representação esquemática da solvatação de íons (à esquerda) e de moléculas (à direita).

Fonte: BROWN, T. et al. *Química - A Ciência Central*. 9 ed. São Paulo: Pearson Editora, 2005, p. 447.

Observe a quantidade de moléculas de água ao redor de cada íon e ao redor de cada molécula. Sem dúvida, por ter carga, a solvatação dos íons é muito mais forte e fácil de ocorrer do que das moléculas.

Algumas substâncias, como o metanol, ao serem solvatadas, não sofrem nenhuma alteração estrutural significativa, enquanto outras, como o cloreto de sódio, tem seus íons completamente segregados. Além disso, algumas moléculas, como os ácidos, formam íons em água, em um processo chamado ionização ou hidrólise (a quebra da ligação covalente pela molécula de água).

Quando a solvatação é feita por moléculas de água, como nos nossos exemplos, se chama hidratação.

Uma substância cuja solução aquosa contém íons é chamada de eletrólito (Como o NaCl, por exemplo) enquanto que uma substância que não forma íons em solução é chamada não eletrólito (por exemplo: CH<sub>3</sub>OH - metanol, ou C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>O<sub>11</sub> - sacarose). Esta diferença se deve principalmente ao caráter iônico da ligação do sal e molecular do álcool e do açúcar.

Há três tipos de solução eletrolítica:

- Eletrólitos fortes: solutos que estão totalmente ou quase totalmente dissociados como íons (exemplo: NaCl);
- Eletrólitos fracos: solutos cuja maioria de moléculas está pouco dissociada, apenas uma pequena fração está dissociada (exemplo: CH<sub>3</sub>COOH, o ácido acético);
- Não eletrólitos: solutos que não geram íons (exemplo: C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>O<sub>11</sub>, a sacarose).

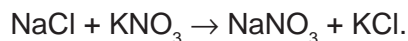
Como regra geral, todo composto iônico (sais e hidróxidos) é um eletrólito forte. Para os compostos moleculares (ácidos) há uma grande dependência de sua força de ionização. Todos os ácidos fortes são eletrólitos fortes.

#### 4.4 Reações químicas em solução aquosa

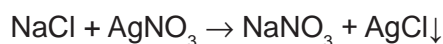
Antes de iniciar os estudos sobre reações químicas, precisamos entender que simplesmente misturar duas substâncias não é suficiente para ocorrer uma reação química. Em geral, só faz sentido falar em reação química em qualquer solução se pudermos de alguma forma separar os produtos, senão o que temos são íons dispersos em solução. Exceção a esta regra são as reações de oxirredução, como iremos ver.

Na reação deve ocorrer a formação de um produto mais estável do que os reagentes que o originaram. Esse produto, geralmente, é excluído ou incluído a um meio reacional. Isso pode ocorrer pela formação de um precipitado, um gás, uma neutralização, uma oxirredução, uma solubilização ou uma complexação.

Veja esses exemplos:



Na verdade, essa reação não acontece da forma descrita, simplesmente por serem todos sais altamente solúveis, todos os íons permanecem na solução, ou seja, temos: Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup> e NO<sub>3</sub><sup>-</sup>





O AgCl precipita, logo resta em solução o  $\text{NaNO}_3$ . Evaporando o solvente, é possível obter o  $\text{NaNO}_3$ .

Vamos ver um pouco de cada um dos principais tipos de reação química.

## 4.5 Precipitação

Uma reação de precipitação ocorre quando misturamos duas soluções e o produto da reação entre elas precipita no fundo do recipiente reacional. Um bom exemplo é o AgCl, citado anteriormente.

O que leva uma substância a precipitar?

Já vimos que quando a força de atração soluto-solvente é maior que a força de coesão entre as partículas do soluto, este é solvatado e, conseqüentemente solubilizado. Da mesma forma, pode ocorrer o contrário, ou seja, a força de atração entre as partículas pode ser tão forte que o solvente não é capaz de quebrá-las (para substâncias já constituídas) ou evitar que se unam (durante uma reação).

O que define uma precipitação? Porque algumas substâncias precipitam e outras não?

Certos pares de íons (com cargas contrárias) atraem-se tão fortemente que formam um sólido iônico insolúvel. Ou seja, a força de atração entre esses íons é superior à força de atração íon-solvente, e juntos eles deixam de estar solvatados e precipitam.

Podemos definir solubilidade como a quantidade de substância que pode ser dissolvida em certa quantidade de solvente. A solubilidade depende da natureza do soluto e do solvente. Compostos solúveis em um meio podem ser insolúveis em outro. Por exemplo, NaCl é altamente solúvel em  $\text{H}_2\text{O}$ , mas insolúvel em  $\text{C}_6\text{H}_6$  (hexano). A regra geral é: compostos polares dissolvem compostos polares e apolares dissolvem apolares (relembrando: polaridade relaciona-se com a força de atração com que os átomos atraem os elétrons de uma ligação química para si).

Outro fator importante a ser considerado é a temperatura. Geralmente, o aumento da temperatura provoca o aumento da solubilidade. Por esta razão, padronizou-se a temperatura ambiente ( $25\text{ }^\circ\text{C}$ ) para tabelar os valores de solubilidade.

Por regra geral, pode-se admitir como insolúvel qualquer substância cuja solubilidade seja inferior a  $0,01\text{ mol L}^{-1}$ , pois a atração entre os íons no sólido é tão intensa que o solvente não consegue separá-los.

Veja a seguir a regra geral de solubilidade para alguns compostos em água.

**Tabela 2** Regra geral de solubilidade de alguns compostos químicos em água.

Compostos	Regra	Exceções
Ácidos Orgânicos	Solúveis	
Permanganatos, Nitritos e Nitratos, Cloratos	Solúveis	
Sais de Alcalinos e Amônio	Solúveis	Carbonato de lítio
Percloratos	Solúveis	Potássio e mercúrio I
Acetatos	Solúveis	Prata
Tiocianatos e Tiosulfatos	Solúveis	Prata, chumbo e mercúrio
Fluoretos	Solúveis	Magnésio, cálcio e estrôncio
Cloretos e Brometos	Solúveis	Prata, chumbo e mercúrio I
Iodetos	Solúveis	Mercúrio, bismuto e estanho IV
Sulfatos	Solúveis	Prata, chumbo, bário, e estrôncio
Óxido metálico e Hidróxidos	Insolúveis	Alcalinos, amônio, cálcio, bário e estrôncio
Boratos, Cianetos, Oxalatos, Carbonatos, Ferrocianetos, Ferricianetos, Silicatos, Arsenitos, Arseniados, Fosfitos, Fosfatos, Sulfitos e Sulfetos	Insolúveis	Alcalinos e de amônio

Para determinar se há formação de precipitado quando são misturadas duas soluções, é preciso verificar todos os íons presentes em solução e suas combinações, bem como confirmar se alguma dessas combinações forma compostos insolúveis, de acordo com os valores de solubilidade tabelados.

No exemplo de formação do AgCl, podemos assim analisar: Nitratos são todos solúveis. Cloretos são solúveis, mas o AgCl é uma exceção. Portanto, ocorrerá uma reação de dupla troca entre os íons, com a precipitação do AgCl e a permanência em solução do  $\text{NaNO}_3$ .

O que é uma reação de dupla troca?

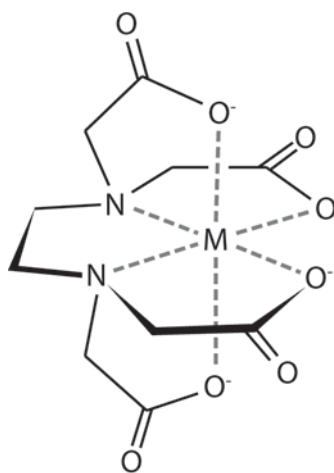
Reação de dupla troca, ou metátese, ocorre quando íons trocam de posição formando como produtos compostos diferentes dos reagentes.

Por regra geral temos:  $\text{AB} + \text{CD} \rightarrow \text{AD} + \text{CB}$

Perceba que esta reação só existe quando ocorrer precipitação, formação de eletrólitos fracos ou não eletrólitos, formação de um gás insolúvel ou formação de um complexo.

## 4.6 Complexação

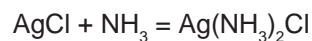
Reações de complexação ou quelação (formação de íons complexos ou quelatos) ocorrem geralmente entre um metal e um composto orgânico, porém, compostos inorgânicos também podem favorecer as formações de íons complexos. A formação do íon complexo se dá entre compostos com disponibilidade de elétrons (agentes quelantes) e um cátion que recebe esses elétrons. O agente quelante mais conhecido é o EDTA (ácidoetilenodiaminotetracético).

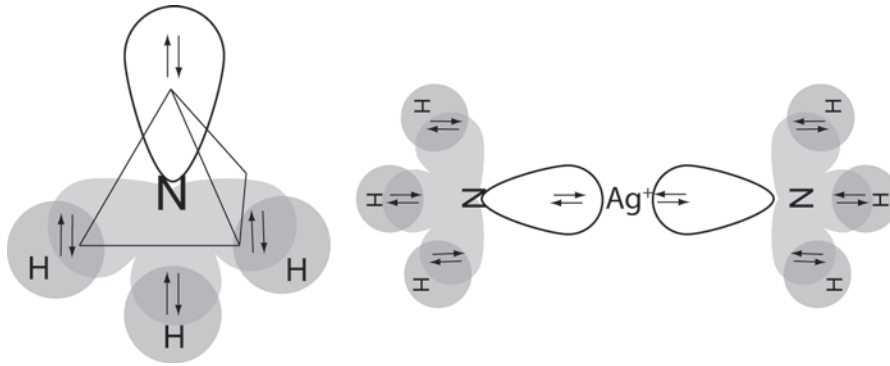


**Figura 38** Representação esquemática da complexação metálica por EDTA.

Com seis pontos de quelação (quatro oxigênios e dois nitrogênios com elétrons sobrando), o EDTA é capaz de fazer uma complexação 1:1 (uma molécula de quelante para cada íon metálico) com qualquer metal.

Além do EDTA, alguns agentes quelantes são bem conhecidos: a água (dois pares de elétrons disponíveis) e a amônia (um par de elétrons disponível) são ótimos exemplos. Quando precipitamos a  $\text{Ag}^+$  através da reação com o  $\text{Cl}^-$  formando  $\text{AgCl}$ , observamos a formação de um precipitado branco. A solubilização é possível através da adição de amônia, veja as reações:





**Figura 39** Representação esquemática da complexação de prata por amônia.

A quelação do  $\text{Ag}^+$  com os elétrons da amônia (carga neutra) permite a solubilização pela formação do íon complexo diaminprata cuja carga é +1. O íon  $\text{Cl}^-$  participa por atração eletrostática, mas não está envolvido na reação de complexação.

Observe sempre que, para ocorrer a reação de complexação, a força de ligação do quelante e do íon quelado, deve ser superior à força de ligação entre os íons do precipitado para que possa ser rompida uma e formada a outra.

## 4.7 Reações de neutralização

Antes de falarmos em ácidos ou bases, precisamos entender dois conceitos importantes: dissociação e ionização.

Na dissociação os íons pré-formados no sólido (compostos iônicos) se separam em solução devido à solvatação pelas moléculas de água (hidratação). As ligações existentes entre esses íons são ligações iônicas ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{KOH}$ ,  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ ), ocorrem entre um metal e um ametal e a transferência de elétrons é total, sendo as partículas de carga oposta atraídas por forças eletrostáticas. Esse tipo de ligação é muito comum em bases e sais.

Na ionização uma substância neutra (molécula) forma íons em solução. As ligações são entre ametais e a hidratação é suficientemente forte para romper a ligação, fazendo com que o par de elétrons que antes era compartilhado pelos dois átomos fique com o mais eletronegativo deles ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ ). Essa ligação é mais comum em ácidos.

Então, em geral, ácidos ionizam, bases e sais dissociam.

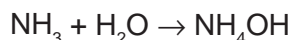
Afinal, o que são ácidos?

Temos diversos conceitos que definem ácidos e bases, porém, para nossos estudos, vamos admitir que ácidos sejam substâncias que se ionizam para formar  $\text{H}^+$  (próton) em solução ( $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ).

Nem todos os prótons presentes na estrutura do composto podem ser removidos com facilidade. Por essa razão iremos chamar de próton ácido, o próton que pode ser removido através de reação com uma base. Ácidos com um próton ácido são chamados monopróticos (HCl), com dois prótons ácidos dipróticos ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) e com 3 ou mais são chamados polipróticos ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ).

Como os ácidos, também há vários conceitos sobre bases, mas em nossos estudos bases serão definidas como substâncias que reagem com os íons  $\text{H}^+$  formados por ácidos de modo a formar sal e água ( $\text{NaOH}$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{NH}_3$ ).

Na reação entre água e amônia, observe que a água atua como ácido, liberando o  $\text{H}^+$  e a amônia como base, recebendo o  $\text{H}^+$ , este é um exemplo de reação ácido-base:



A força de ácidos e bases está diretamente relacionada com sua capacidade de ionização ou dissociação em meio aquoso. Assim, ácidos e bases fortes são eletrólitos fortes, ou seja, estão completamente ionizados ou dissociados em solução. Ácidos e bases fracas são eletrólitos fracos, ou seja, eles estão parcialmente ionizados ou dissociados em solução.

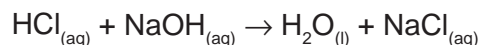
Como posso saber se o composto é um eletrólito forte ou fraco?

Antes de iniciar um trabalho laboratorial, é importante conhecer o tipo de eletrólito que estamos trabalhando e sua força relativa. Eis algumas dicas que ajudam a identificar a força dos eletrólitos:

- Se o composto é iônico e solúvel em água, provavelmente será um eletrólito forte;
- Se for solúvel em água e molecular, mas é um ácido ou base forte, provavelmente, será um eletrólito forte;
- Se for solúvel em água e molecular e um ácido ou uma base fraca, provavelmente será um eletrólito fraco.

Caso não se aplique nenhuma das regras anteriores, o composto é, provavelmente, um não eletrólito, ou seja, ele não se dissocia em solução aquosa.

A reação de neutralização ocorre quando a solução de um ácido e da base são misturadas:

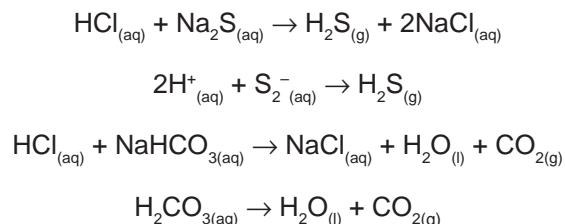


Observe que misturamos um composto molecular (o ácido) e um iônico (a base) e formamos um composto molecular (a água) e um iônico (o sal).

Sais são compostos iônicos cujo cátion vem de uma base e o ânion de um ácido.

A neutralização entre um ácido e um hidróxido metálico produz a água e um sal. Na verdade, a reação de neutralização ocorre entre  $H^+$  e  $OH^-$ , os íons restantes (no exemplo:  $Na^+$  e  $Cl^-$ ) sofrerão uma atração eletrostática por terem cargas opostas.

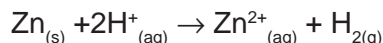
Porém, reações de neutralização nem sempre conduzem a sal e água diretamente. Conforme relatado anteriormente, uma reação também pode ocorrer quando geramos um gás. Os íons sulfeto e carbonato, por exemplo, podem reagir com  $H^+$  de uma maneira similar ao  $OH^-$ .



## 4.8 Reações de oxirredução

Na precipitação cátions e ânions se unem para formar o precipitado, na neutralização  $H^+$  e  $OH^-$  se unem para formar  $H_2O$ . Observe que até este ponto foi discutida apenas a troca de íons entre diferentes compostos. Nas reações de oxirredução, a troca mais importante é a de elétrons, causando diferença na carga dos íons envolvidos.

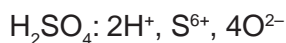
Quando um metal sofre corrosão, ele perde elétrons e forma cátions:



Por ser o elétron uma partícula carregada negativamente, a perda de elétrons faz com que o átomo, a molécula ou o íon se torne mais carregado positivamente. Esse aumento de carga positiva é chamado oxidação.

Se um átomo perde elétrons, outro átomo deverá ganhá-los, pois os elétrons não podem simplesmente desaparecer. O ganho de elétrons faz com que o átomo, a molécula ou o íon torne-se menos carregado positivamente. Essa diminuição do número de oxidação chamada redução.

O número de oxidação (nox) para um íon é a carga do íon ( $Na^+$ ,  $Cl^-$ ,  $OH^-$ ). Porém, para um átomo em uma substância, o nox é a carga hipotética que o átomo teria se fosse um íon monoatômico. Isso pode ser mais bem entendido a partir do exemplo, veja:

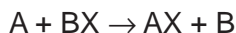


A seguir, algumas regras para se determinar os números de oxidação:

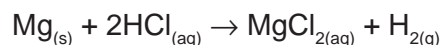
- Se o átomo estiver em sua forma elementar, o número de oxidação é zero ( $\text{Cl}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{P}_4$ ,  $\text{S}$ ,  $\text{C}$ );
- Para um íon monoatômico, a carga no íon é o estado de oxidação ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{H}^+$ );
- Os ametais normalmente têm números de oxidação negativos:
- O número de oxidação do O geralmente é 2-. As duas exceções são o íon peróxido,  $\text{O}_2^{2-}$ , no qual o oxigênio tem número de oxidação 1- e o  $\text{OF}_2$ , no qual a carga do oxigênio é 2+;
- O número de oxidação do H é 1+ quando ligado a não metais e 1- quando ligado a metais;
- O número de oxidação do F é 1-, sempre, pois ele é o elemento mais eletronegativo da tabela periódica;
- A soma dos números de oxidação dos átomos é a carga na estrutura química (zero para uma molécula ou fórmula).

Existem vários tipos de reação de oxirredução e um bom exemplo são as reações de combustão onde o oxigênio elementar é convertido em compostos com oxigênio (óxidos). Neste caso iremos abordar apenas as reações envolvendo metais e ácidos ou sais.

A reação de um metal com um ácido ou sal metálico obedece à equação geral:

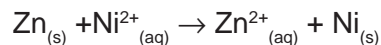


Os metais são oxidados por ácidos para formarem sais. Mergulhando-se um fio de magnésio em solução de ácido clorídrico, observa-se a corrosão do fio e a consequente liberação de gás ( $\text{H}_2$ ):



Durante a reação,  $2\text{H}^+_{(aq)}$  é reduzido para  $\text{H}_{2(g)}$ .

Os metais também podem ser oxidados por outros sais. Um fio de zinco mergulhado em solução de níquel sofrerá corrosão enquanto se observa a deposição de níquel e a diminuição da coloração azulada da solução.



Observe que o Zn é oxidado para  $\text{Zn}^{2+}$  e o  $\text{Ni}^{2+}$  é reduzido para Ni.

Quer dizer que basta mergulhar um metal em solução de outro ou em solução ácida para observar a reação de oxirredução?

Não. A facilidade com que um metal reduz ou oxida o outro depende do seu potencial de ionização. Isso será melhor discutido na Unidade 8. Neste momento é importante saber que existe uma classificação dos metais e de alguns ametais que nos permitem prever se uma determinada reação irá ou não ocorrer a série de atividade eletroquímica.

Observe na série que o magnésio está acima do hidrogênio e o zinco acima do níquel, ou seja, eles têm maior facilidade em ser oxidados, causando a redução dos que estão abaixo deles.

Observe também que os metais nobres estão abaixo na série, demonstrando sua resistência à corrosão e os metais alcalinos estão no topo da série, o que explica a facilidade de reação desses metais.

Metal	Reação de Oxidação			
Lítio	$\text{Li(s)}$	$\longrightarrow$	$\text{Li(aq)}$	$+ e^-$
Potássio	$\text{K(s)}$	$\longrightarrow$	$\text{K}^-(\text{aq})$	$+ e^-$
Bário	$\text{Ba(s)}$	$\longrightarrow$	$\text{Ba}^{2+}(\text{aq})$	$+ 2e^-$
Cálcio	$\text{Ca(s)}$	$\longrightarrow$	$\text{Ca}^{2+}(\text{aq})$	$+ 2e^-$
Sódio	$\text{Na(s)}$	$\longrightarrow$	$\text{Na}^+(\text{aq})$	$+ e^-$
Magnésio	$\text{Mg(s)}$	$\longrightarrow$	$\text{Mg}^{2+}(\text{aq})$	$+ 2e^-$
Alumínio	$\text{Al(s)}$	$\longrightarrow$	$\text{Al}^{3+}(\text{aq})$	$+ 3e^-$
Manganês	$\text{Mn(s)}$	$\longrightarrow$	$\text{Mn}^{2+}(\text{aq})$	$+ 2e^-$
Zinco	$\text{Zn(s)}$	$\longrightarrow$	$\text{Zn}^{2+}(\text{aq})$	$+ 2e^-$
Cromo	$\text{Cr(s)}$	$\longrightarrow$	$\text{Cr}^{3+}(\text{aq})$	$+ 3e^-$
Ferro	$\text{Fe(s)}$	$\longrightarrow$	$\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$	$+ 2e^-$
Cobalto	$\text{Co(s)}$	$\longrightarrow$	$\text{Co}^{2+}(\text{aq})$	$+ 2e^-$
Níquel	$\text{Ni(s)}$	$\longrightarrow$	$\text{Ni}^{2+}(\text{aq})$	$+ 2e^-$
Estanho	$\text{Sn(s)}$	$\longrightarrow$	$\text{Sn}^{2+}(\text{aq})$	$+ 2e^-$
Chumbo	$\text{Pb(s)}$	$\longrightarrow$	$\text{Pb}^{2+}(\text{aq})$	$+ 2e^-$
Hidrogênio	$\text{H}_2(\text{g})$	$\longrightarrow$	$2\text{H}^+(\text{aq})$	$+ 2e^-$
Cobre	$\text{Cu(s)}$	$\longrightarrow$	$\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$	$+ 2e^-$
Prata	$\text{Ag(s)}$	$\longrightarrow$	$\text{Ag}^+(\text{aq})$	$+ e^-$
Mercúrio	$\text{Hg(l)}$	$\longrightarrow$	$\text{Hg}^{2+}(\text{aq})$	$+ 2e^-$
Platina	$\text{Pt(s)}$	$\longrightarrow$	$\text{Pt}^{2+}(\text{aq})$	$+ 2e^-$
Ouro	$\text{Au(s)}$	$\longrightarrow$	$\text{Au}^{3+}(\text{aq})$	$+ 3e^-$

A facilidade de oxidação aumenta

**Figura 40** Série de atividade eletroquímica de alguns metais.

Fonte: BROWN, T. et al. *Química - A Ciência Central*. 9 ed. São Paulo: Pearson Editora, 2005, p. 119.



## 4.9 Estequiometria de soluções

Quando falamos de reações químicas em solução aquosa, imediatamente nos vem à cabeça quanto será que está dissolvido da substância na água. Vamos então nos lembrar de alguns conceitos básicos:

- Solução é o soluto dissolvido em solvente;
- Soluto é a substância que está presente em menor quantidade;
- A água é o solvente das soluções aquosas.

A concentração de uma solução é uma relação entre a quantidade de soluto e a quantidade de solvente ou a quantidade total da solução (soluto + solvente). Altera-se a concentração utilizando-se diferentes quantidades de soluto e solvente. A forma de concentração mais empregada em Química é a molaridade ou concentração molar, uma forma de expressar a concentração em quantidade de matéria (mol) por volume de solução (litros).

Portanto, se soubermos a concentração, em quantidade de matéria, e o volume de solução, podemos calcular a quantidade de matéria (número de mols) e a massa do soluto, por meio da relação:

$$\text{Concentração em quantidade de matéria} = \frac{\text{quantidade de matéria de soluto}}{\text{volume de solução em litros}}$$

$$\text{Ou seja: } M = \frac{n}{V}$$

$$\text{Como: } n = \frac{m}{M_{\text{ol}}}$$

$$\text{Temos: } M = \frac{m}{M_{\text{ol}} \cdot V}$$

Como exemplo, vamos calcular a concentração, em mol L<sup>-1</sup>, de uma solução preparada a partir de 23,4 g de sulfato de sódio em água suficiente para perfazer 125 mL de solução e a concentração dos íons presentes em solução.

A primeira informação que precisamos obter é a massa molar do sal. Isso é feito somando as massas atômicas e lembrando que a massa molar equivale a massa molecular ou atômica em grama. Assim:

$$M_{\text{ol}} = (2 \times 23,0) + 32,0 + (4 \times 16) = 142 \text{ g}$$

Por regra de três:

$$1 \text{ mol Na}_2\text{SO}_4 \text{ — } 142 \text{ g}$$

$$X \text{ — } 23,4 \text{ g}$$

$$X = 0,165 \text{ mol de Na}_2\text{SO}_4$$

Como o volume é de 125 mL, temos:

$$0,165 \text{ g — } 0,125 \text{ L}$$

$$Y \text{ — } 1,0 \text{ L}$$

$$Y = 1,32 \text{ mol L}^{-1}$$

Em solução temos íons dispersos e solvatados pela água e não a estrutura  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Estes íons ao se dissociarem formam  $2\text{Na}^+$  e  $1\text{SO}_4^{2-}$ , logo, a concentração dos íons será:

- Para o  $\text{Na}^+$ :  $2 \times 1,32 = 2,64 \text{ mol L}^{-1}$
- Para o  $\text{SO}_4^{2-}$ :  $1 \times 1,32 = 1,32 \text{ mol L}^{-1}$

#### 4.9.1 Diluição

É muito comum em laboratório preparar soluções de estoque ou então comprar soluções com altas concentrações ou mesmo reagentes puros. Nestes casos, precisamos fazer uma diluição, mas como devemos proceder?

O primeiro passo é conhecer a concentração inicial do reagente, a concentração final e o volume final que atenda a nossas necessidades. A partir daí sabendo que a quantidade de matéria (número de mols) não vai sofrer alteração, pois só vamos alterar a quantidade de solvente, é possível a seguinte relação:

$$n_i = n_f$$

Como:

$$n = M \cdot V$$

Temos:

$$M_i \cdot V_i = M_f \cdot V_f$$

Vamos ver um exemplo:

Para uma dada reação em laboratório, precisamos preparar 2 L de solução 0,1 mol L<sup>-1</sup> de NaOH, mas temos disponível uma solução 1 mol L<sup>-1</sup>. Como devemos proceder?

Temos a concentração inicial, o volume e a concentração finais, basta então fazer uma diluição:

$$M_i \cdot V_i = M_f \cdot V_f$$

$$1 \cdot V_i = 0,1 \cdot 2$$

$$V_i = 0,2 \text{ L}$$

#### **4.10 Considerações finais**

Nesta unidade abordamos as principais reações químicas e relacionamos com a unidade anterior (estequiometria). Todas as reações químicas envolvem cálculos estequiométricos. Observamos também que a estrutura química do composto é fundamental para sua reatividade e solubilidade no meio reacional. Você usará muito os conceitos aqui abordados nas demais unidades e na disciplina de Química Analítica. Bons estudos.

# **UNIDADE 5**

Estados físicos da matéria



## 5.1 Primeiras palavras

Depois de entender como prótons e elétrons organizam-se em átomos e como os átomos organizam-se para formar os compostos, vamos agora entender como esses átomos, moléculas ou compostos iônicos organizam-se de maneira a permitir que tenhamos uma infinidade de substâncias de ocorrência natural ou produzidas pelo homem.

Dos estados da matéria, os mais conhecidos são sólido, líquido e gasoso. Você já parou para pensar o que permite a existência desses estados?

Para responder a essa pergunta vamos ver as forças que atuam sobre as partículas e que fazem com que fiquem mais próximas ou mais afastadas, mais fortemente ou fracamente unidas, sejam rígidas ou moles. Veremos, ainda, que nos estados sólido e líquido essas forças são determinantes e no estado gasoso as mesmas são praticamente irrelevantes.

## 5.2 Problematizando o tema

Quando pensamos em estados físicos da matéria, logo pensamos nos três estados mais conhecidos. Assim, um sólido é prontamente relacionado a algo duro, denso e com forma bem definida. Um líquido nos remete à ideia de uma substância não tão pesada quanto um sólido, sem forma definida e adaptável ao recipiente que o contém. Um gás, ao contrário, é mais leve do que sólidos ou líquidos e, como os líquidos, apresentam a mesma forma do recipiente que o contém. Porém, se todas as formas de matéria consistem de átomos unidos por ligações químicas, como os mesmos tipos de átomos, formando os mesmos tipos de ligações, podem dar origem a sólidos, líquidos e gases? Como uma mesma substância pode se apresentar nestes diferentes estados quando alteramos, por exemplo, a temperatura ou a pressão? Ao longo desta unidade, vamos analisar algumas condições que nos permitirão entender os princípios que regem a organização da matéria.

## 5.3 Transição de fase

Iniciaremos nossos estudos imaginando uma substância pura, a água. Em temperaturas suficientemente baixas, todas as moléculas presentes formam um sólido (o gelo). Se este sólido for aquecido, vamos observar um aquecimento gradual até uma temperatura definida, chamada ponto de fusão, na qual o sólido gradualmente se funde sem que haja elevação da temperatura, originando o estado líquido desta mesma substância. Continuando o aquecimento, a

temperatura do líquido sobe até o chamado ponto de ebulição, quando a temperatura novamente permanece constante durante todo o tempo que o líquido é transformado em vapor. Observe que em nenhuma das temperaturas houve quebra ou formação de ligações químicas, portanto, não houve reação química, observamos apenas processos físicos de transformação. Em outras palavras, não se altera a estrutura atômico-molecular das substâncias envolvidas, independentemente da temperatura estudada.

O que muda então? Nas Unidades 1 e 2 foi visto como ocorrem interações entre e nos átomos, dando origem às moléculas. Mas, como estas moléculas interagem entre si?

## 5.4 Interações intermoleculares

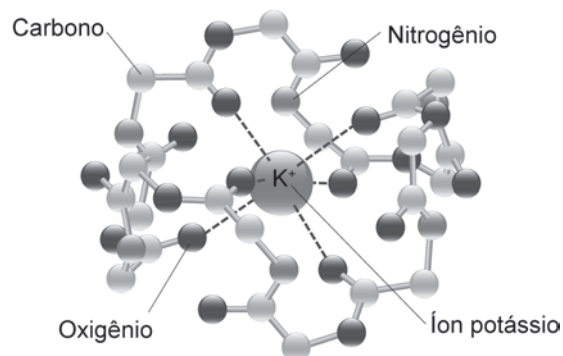
Átomos e moléculas podem formar íons de carga positiva ou negativa, os quais podem interagir entre si pela lei de Coulomb (atração e repulsão eletrostática). Assim, pode-se entender o fato de um sal, como o cloreto de sódio (NaCl), ser um sólido cristalino em temperatura ambiente, como visto na Unidade 2. Entretanto, trata-se de um caso particular, que não permite explicar o porquê de moléculas neutras também se apresentarem como sólidos cristalinos a temperatura ambiente, como é o caso do açúcar (sacarose,  $C_{12}H_{22}O_{11}$ ).

Embora uma molécula seja eletricamente neutra, não podemos esquecer de que ela, como todas as substâncias existentes, é composta por elétrons distribuídos ao redor de núcleos atômicos de carga positiva.

Se a distribuição de cargas for ligeiramente assimétrica surgirá um ligeiro excesso de carga, uma carga elétrica residual em parte da molécula, que poderá ser positiva ou negativa.

Da mesma forma que ocorre para os íons, cargas parciais positivas são atraídas por cargas parciais negativas, o que mostra uma das formas como moléculas neutras podem interagir entre si. Porém, cargas parciais de mesmo sinal se repelem. Ou seja, exatamente como ocorre em um cristal, as moléculas devem buscar uma distribuição espacial que maximize as interações atrativas entre cargas opostas e ao mesmo tempo minimize as interações repulsivas entre cargas semelhantes. Este fenômeno é chamado de interação dipolo-dipolo.

Um dipolo é um par de cargas de sinais opostos separadas por uma distância relativamente pequena. Evidentemente, sendo formados por cargas elétricas parciais, eles também podem interagir com espécies iônicas, nas quais os átomos ou moléculas têm cargas elétricas inteiras. Na figura abaixo, temos um exemplo desse tipo de interação em uma molécula de uma substância empregada como antibiótico, a valinomicina.



**Figura 41** Molécula de valinomicina.

Fonte: Geocities - Química supramolecular. Disponível em: <<http://www.geocities.ws/edug2406/supramolecula.htm>>. Acesso em: 23 abr. 2012.

Assim, começa a ficar evidente que as interações intermoleculares são de origem eletrostática, pois a natureza da matéria é essencialmente eletrostática. É muito mais fácil modificar o estado de agregação de uma substância (de sólido para líquido e depois para vapor, ou ao contrário) do que promover a separação dos átomos dos diferentes elementos que constituem uma molécula. Isso ocorre porque as ligações iônicas e covalentes, apresentadas na Unidade 2, são mais fortes do que as forças atrativas intermoleculares.

Essas forças atrativas são chamadas forças de van der Waals, em homenagem a Johannes Diederich van der Waals, e podem ser divididas em três tipos: interações ou forças dipolo-dipolo, interações ou forças íon-dipolo, forças de dispersão de London. Além das forças de van der Waals, outro tipo de interação intermolecular são as pontes de hidrogênio, que também serão discutidas.

### 5.4.1 Interações dipolo-dipolo

Quando moléculas polares encontram-se juntas para formar uma mesma substância, os lados com carga positiva (residual) de algumas delas são atraídos pela contraparte negativa de outras. É evidente que também ocorre, simultaneamente, a repulsão entre lados de mesma carga entre moléculas adjacentes.

Nos líquidos, duas moléculas que se atraem têm condições de passar mais tempo juntas do que quando elas se repelem; como um todo, portanto, o efeito é de atração.

### 5.4.2 Forças de dispersão de London

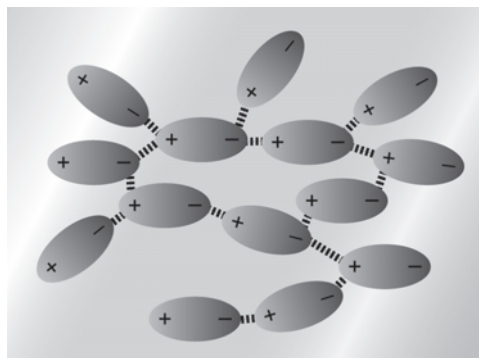
Diversos compostos apolares, como os hidrocarbonetos que constituem a gasolina, apresentam-se como líquidos. Outros, como os gases nobres,



monoatômicos e, portanto, apolares obrigatoriamente, podem ser liquefeitos. Mas, como se formam cargas residuais no caso de os constituintes dessas substâncias serem não polares? Lembre-se de que nuvens de elétrons de átomos e moléculas não são uniformes ou estáticas. Em um determinado instante, os elétrons podem estar concentrados em uma região do espaço e, conseqüentemente, expor os núcleos atômicos. Ainda que essa configuração seja alterada a cada momento, ocorrem situações em que uma pequena carga residual instantânea se desenvolve. Isso influencia a distribuição dos elétrons de átomos ou moléculas adjacentes, produzindo-se uma carga instantânea no constituinte vizinho.

A facilidade (ou dificuldade) de deformação da nuvem eletrônica das moléculas é medida pela “polarizabilidade”. Quanto mais polarizável for a molécula, maior será a capacidade de deformação da nuvem eletrônica. Para moléculas grandes, com muitos elétrons, a polarizabilidade tende a ser maior, pois existe pouco controle dos elétrons situados ao redor dos núcleos das moléculas. Moléculas pequenas, no entanto, tendem a ser pouco polarizáveis: possuem menos elétrons e, assim, a energia das forças de London será menor que no caso das anteriores.

É importante ressaltar que as forças de dispersão ocorrem entre todas as moléculas, não importando se elas são polares ou apolares. Moléculas polares estão sujeitas às interações dipolo-dipolo e, também, às forças de dispersão.



**Figura 42** Interação dipolo-dipolo.

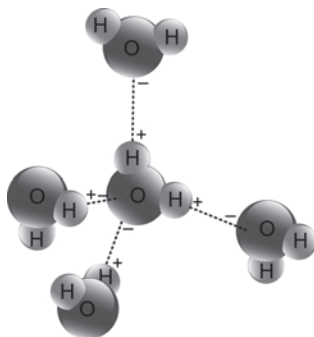
Fonte: Disponível em: <[http://iesdolmendesoto.org/zonatic/el\\_enlace\\_quimico/enlace/fuerzas\\_intermoleculares.html](http://iesdolmendesoto.org/zonatic/el_enlace_quimico/enlace/fuerzas_intermoleculares.html)>. Acesso em: 23 abr. 2012.

### 5.4.3 Pontes de hidrogênio

Das interações intermoleculares, as pontes de hidrogênio são seguramente as mais específicas, pois só ocorrem em átomos com elevadíssima eletro-negatividade, estando praticamente restritas aos átomos de flúor, oxigênio e nitrogênio. Trata-se de uma forma de interação entre estes átomos e átomos de

hidrogênio (daí o nome, ponte de hidrogênio) de moléculas vizinhas através do compartilhamento de um par de elétrons isolado destes átomos. Como são muito eletronegativos, estes átomos atraem para si o par eletrônico da ligação com o hidrogênio, deixando-o polarizado com uma carga positiva. Este hidrogênio é, então, atraído pelo par de elétrons do átomo central (F, O ou N) da molécula vizinha. Uma vez que o hidrogênio é muito pequeno, ele pode aproximar-se o bastante de um desses átomos eletronegativos a ponto de interagir com ele, formando uma ligação polar. O lado positivo do dipolo da ligação H-F, H-O ou H-N (o lado do hidrogênio) tem a carga parcialmente exposta, que é atraída pela carga negativa do elemento mais eletronegativo da molécula adjacente.

Esse tipo de interação ocorre entre as moléculas de água ( $H_2O$ ) e justifica o estado líquido da água em temperatura e pressão ambientes.



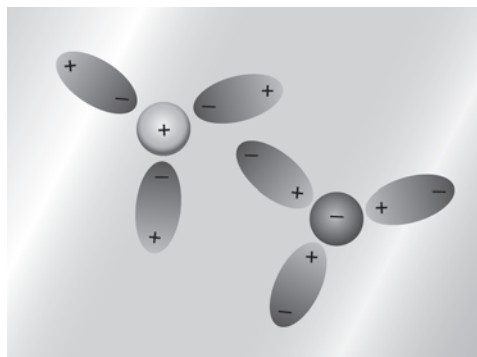
**Figura 43** Pontes de hidrogênio.

Fonte: Práticas de Laboratório - Pontes de hidrogênio na molécula da água. Disponível em: <<http://praticasdelaboratorio.blogspot.com/2009/03/pontes-de-hidrogenio.html>>. Acesso em: 23 abr. 2012.

#### 5.4.4 Interações íon-dipolo

Um exemplo de interação íon-dipolo ocorre na hidratação de íons ou partículas solúveis. Como as moléculas de água são polares, seus átomos de oxigênio (com carga parcial negativa) tendem a ser atraídos por cátions, que repelirão, ao mesmo tempo, os átomos de hidrogênio (com suas cargas parciais positivas). No caso da hidratação de um ânion, a situação é exatamente oposta: os átomos de oxigênio são repelidos, enquanto que os átomos de hidrogênio sofrem atração.

Essas interações atrativas são particularmente fortes para íons pequenos, de carga elevada. Por conta disso, quando alguns sais se cristalizam a partir de suas soluções aquosas, eles podem reter algumas das moléculas de hidratação e formar os chamados hidratos, como o  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ , sulfato de cobre penta-hidratado.



**Figura 44** Interação íon-dipolo.

Fonte: Interacción Ion-Dipolo. Disponível em: <<http://quimica.laguia2000.com/conceptos-basicos/interaccion-ion-dipolo>>. Acesso em: 23 abr. 2012.

## 5.5 Estados de agregação: fases da matéria

As forças intermoleculares explicam muitas propriedades observáveis das substâncias com as quais estamos familiarizados. Vejamos, então, quais as características principais que podem ser apontadas para sólidos, líquidos e gases.

### 5.5.1 Líquidos

Os líquidos são praticamente incompressíveis. É necessária uma grande variação na pressão exercida sobre eles para que sua densidade sofra alguma alteração significativa. Ainda que com menos facilidade que os gases, os líquidos fluem bem. A energia cinética das moléculas de um líquido consegue superar, por vezes, as forças intermoleculares. Fala-se, neste caso, que os líquidos apresentam uma disposição ordenada de moléculas de curto alcance, em contraposição ao ordenamento de longo alcance dos sólidos.

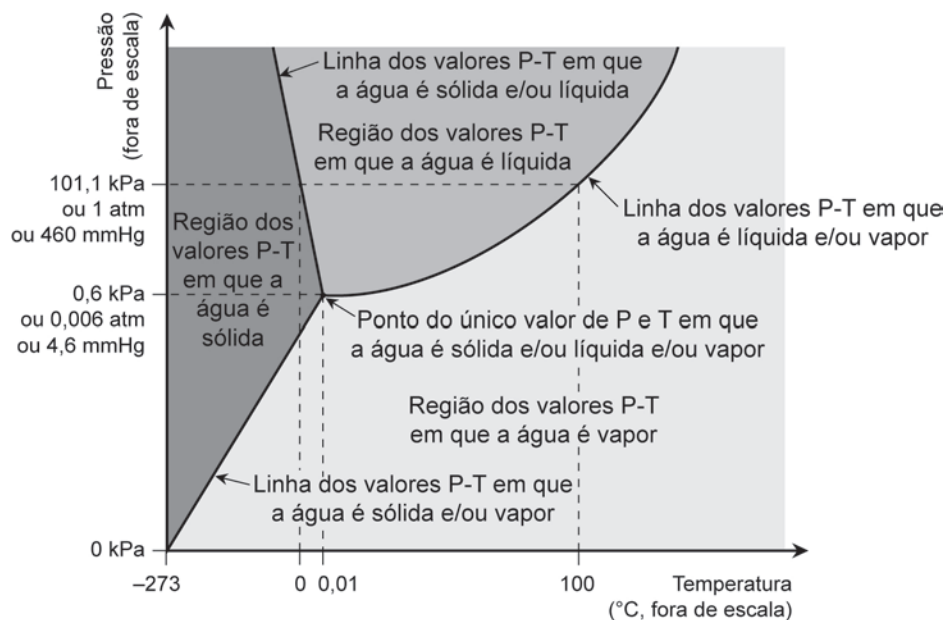
Uma propriedade que “traduz” a facilidade ou a dificuldade que os líquidos apresentam ao escoar é a viscosidade. Quanto maior é a viscosidade de um líquido, mais difícil é fazê-lo escoar. É natural, portanto, esperar que a viscosidade dos líquidos diminua com um aumento da temperatura. Temos dois exemplos de substâncias de uso cotidiano que nos permitem visualizar isso: uma é o mel, que fica mais viscoso (mais “grosso”) quando conservado na geladeira; outro, o xampu, que escoar para fora da embalagem com mais lentidão quando passamos por um inverno mais rigoroso.

Uma propriedade importante dos líquidos, sobretudo quando falamos do chamado equilíbrio de fases, é a pressão de vapor. Imaginemos um exemplo simples: uma porção de água sendo aquecida para fazer café. Quando a água está

na iminência de ferver – com a formação inicial de pequenas bolhas de vapor no fundo do recipiente que a contém - algumas de suas moléculas conseguem vencer a força atrativa intermolecular (devido ao ganho de energia cinética, do movimento, recebido pela combustão do gás de cozinha) e a pressão atmosférica.

A pressão de referência é a pressão atmosférica no nível do mar, de 101.325 Pa, sendo o pascal a unidade que representa força (em newtons) por unidade de área (em metros quadrados) no Sistema Internacional de Unidades. Nessa situação, sabe-se que a água entra em ebulição a 100 °C. Assim, diz-se que, na temperatura de 100 °C, a pressão de vapor da água líquida é de 1 atm ou 101.325 Pa (ou 760 mm de mercúrio, uma outra unidade possível de pressão). É intuitivo imaginar que quanto maior a temperatura, maior a pressão de vapor de um líquido.

Essas condições,  $P = 101.325 \text{ Pa}$  e  $T = 100 \text{ °C}$ , constituem uma das possíveis condições de saturação da água. Caso a pressão ambiente no nosso exemplo fosse menor (como no alto de uma montanha, por exemplo), seria possível ferver a água numa temperatura inferior a 100 °C. Caso contrário, como ocorre dentro de uma panela de pressão, seria necessário que a temperatura superasse esse valor para que fosse possível o início da ebulição da água. Dessa forma, percebe-se que existe mais de uma condição possível de saturação. Isso fica mais claro ao observarmos o diagrama de fases simplificado para a água.



**Figura 45** Gráfico de pressão e temperatura para a água.

Fonte: Química sem segredos - Diagrama de fases de uma substância pura. Disponível em: <<http://quimicasemsegredos.com/Propriedades-Coligativas.php>>. Acesso em: 9 abr. 2012.

As linhas contínuas que separam as diferentes fases da substância (mais popularmente denominados “estados”) são as linhas de saturação. Se a substância apresentar valores de temperatura e pressão que se encontrem sobre uma dessas linhas, dizemos que há um equilíbrio de fases. Em termos físicos, uma substância que se encontra na saturação está na iminência de sofrer uma mudança de fase. Para que isso ocorra, basta que ela troque (recebendo ou perdendo) energia com a vizinhança (constituída pelo meio material que a envolve).

Geralmente, o caso de maior interesse é o equilíbrio que ocorre entre as fases líquida e gasosa (ou vapor), pois isso tem a ver com aplicações tecnológicas fundamentais como a geração de energia em turbinas (no caso do equilíbrio de uma substância pura, a água) ou, também, com a separação de constituintes de uma mistura no processo da destilação do álcool em usinas de processamento da cana-de-açúcar.

Um líquido que se encontre abaixo da linha de saturação líquido/vapor é um líquido sub-resfriado, pois existe em uma temperatura inferior à temperatura de saturação para uma pressão definida. Se esse líquido for aquecido até atingir as condições de saturação, ele deixa de ser sub-resfriado e passa a ser um líquido saturado, isto é, quase entrando em ebulição.

Se a substância encontra-se como um vapor acima dessa linha de saturação, fala-se em vapor superaquecido: sua temperatura está mais alta que a temperatura de saturação para uma dada pressão. Se o vapor superaquecido perder energia para uma substância mais fria em contato com ele e atingir as condições de saturação, obtém-se um vapor saturado, ou seja, que pode começar a se condensar se a retirada de energia prosseguir.

Há, ainda, dois pontos importantes. Um deles é o ponto triplo, formado pelo encontro das três linhas de separação de fases. Esse ponto indica uma condição bem definida, que varia de substância a substância, em que é possível a coexistência das três fases, sólida, líquida e gasosa. Curiosidade: o ponto triplo da água é 0,06 atm e 0,01 °C.

O outro é o ponto crítico, localizado ao final da linha de saturação líquido/vapor. Ele marca uma condição limite a partir da qual a substância, embora apresente algumas características de líquido e outras de vapor, não se enquadra em qualquer das duas classificações. Não é possível, inclusive, fazer uma distinção visual entre líquido e vapor em condições além do ponto crítico; daí o motivo de a substância ser caracterizada como um fluido supercrítico. Para a água, o ponto crítico é dado por  $T = 374 \text{ °C}$  e 225 atm.

É apropriado, nesse momento, fazermos uma distinção entre vapor e gás. Gases são substâncias cujo ponto crítico encontra-se abaixo das condições ambientes a que estamos acostumados. Em outras palavras, um gás é uma

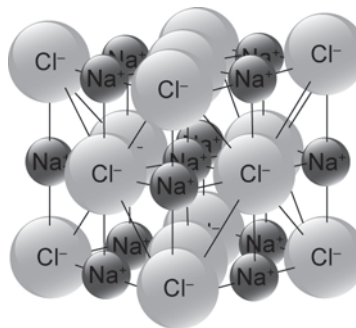
substância que naturalmente apresenta-se dessa forma na pressão e na temperatura comuns no nosso dia a dia, como o gás carbônico ( $\text{CO}_2$ ), por exemplo.

Já os vapores, nas condições ambientais normais apresentam-se naturalmente como líquidos; é possível obter vapor a partir de um líquido por meio de um aquecimento ou, também, por uma diminuição da pressão exercida sobre ele. Analogamente ao que foi dito no caso dos gases, então, vapores são aquelas substâncias cujo ponto crítico encontra-se em condições superiores de pressão e de temperatura com relação aos valores aos quais estamos acostumados. Um exemplo é o mercúrio, utilizado nos garimpos. Os garimpeiros usam o mercúrio para que ele forme amálgamas (ligas metálicas) com o ouro. Os metais constituintes desses amálgamas podem ser separados por uma destilação, fornecendo-se energia à mistura mercúrio-metal na forma de calor. Como muitas vezes isso é feito em condições pouco controladas, o vapor de mercúrio que escapa da destilação pode ser inalado pelos garimpeiros, causando doenças que afetam o funcionamento cerebral.

## 5.5.2 Sólidos

Os sólidos, ao contrário de gases (ou vapores) e líquidos, possuem forma própria. Uma vez que os sólidos são virtualmente incompressíveis e não fluem, eles só podem sofrer deformações (alterações de forma) quando submetidos a impactos nas operações de fragmentação.

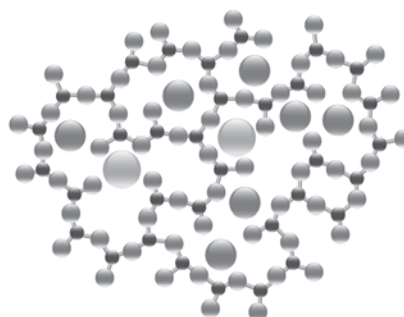
Os sólidos, à semelhança dos líquidos, também apresentam uma pressão de vapor, para uma dada temperatura (veja no diagrama de fases, há uma linha de separação entre as fases sólida e vapor). Contudo, ela é muito pequena, como é de se esperar, pois as partículas constituintes dos sólidos estão fortemente unidas umas às outras, normalmente por meio de ligações iônicas ou covalentes, formando um arranjo tridimensional. Esse arranjo é chamado de cristalino quando os átomos, íons ou moléculas que formam o sólido ocupam lugares bem definidos no espaço; é possível detectar um padrão na distribuição de seus elementos constitutivos, que se repete em todas as direções. Ao menor conjunto repetitivo desses elementos dá-se o nome de célula unitária. Um exemplo de sólido cristalino é o cloreto de sódio.



**Figura 46** Sólido cristalino (cloreto de sódio).

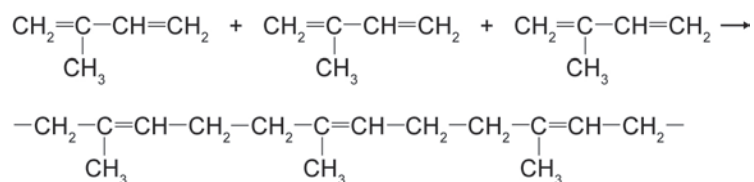
Fonte: Blogue CFQ. Disponível em: <[http://guilherme-corga-cfq-8c.blogspot.com.br/2011\\_01\\_01\\_archive.html](http://guilherme-corga-cfq-8c.blogspot.com.br/2011_01_01_archive.html)>. Acesso em: 9 abr. 2012.

Se o arranjo não for cristalino, fala-se em sólido amorfo. Em geral, eles resultam de arranjos de moléculas ou que não se encaixam muito bem umas nas outras ou que são muito grandes e complexas. Exemplos típicos de sólidos amorfos são o vidro e a borracha.



● Cálcio ● Sódio ● Oxigênio ● Silício

Vidro



Borracha

**Figura 47** Sólidos amorfos - Acima: estrutura cristalina do vidro. Abaixo: molécula de látex (borracha).

Fonte: Portal Dia a dia Educação. Disponível em: <<http://quimica.seed.pr.gov.br/modules/conteudo/conteudo.php?conteudo=25>>. Acesso em: 10 abr. 2012.



### 5.5.3 Gases

Os gases são substâncias que fluem rapidamente e, ao mesmo tempo, permitem que outras substâncias difundam-se através deles com facilidade. Basta pensarmos nas situações em que percebemos um odor, seja dos elementos da Natureza, seja de uma substância sintetizada pelo homem, como um perfume. Eles preenchem completamente o recipiente que os contém, assumindo tanto a sua forma quanto o seu volume, e são compressíveis, isto é, podem ter seu volume alterado sem a necessidade de grandes variações de pressão. Imagine um balão cheio de ar: mesmo que todo seu espaço interior esteja preenchido, é possível deformá-lo exercendo mais pressão com as mãos, por exemplo.

As propriedades intrínsecas aos gases (alta compressibilidade, baixa interação molecular etc.) faz com que estes tenham características bastante peculiares. Mas para entender essas características, precisamos deixar evidente alguns conceitos.

#### 5.5.3.1 Pressão

O que é pressão? Pressão é a força perpendicular atuando em um objeto por unidade de área:

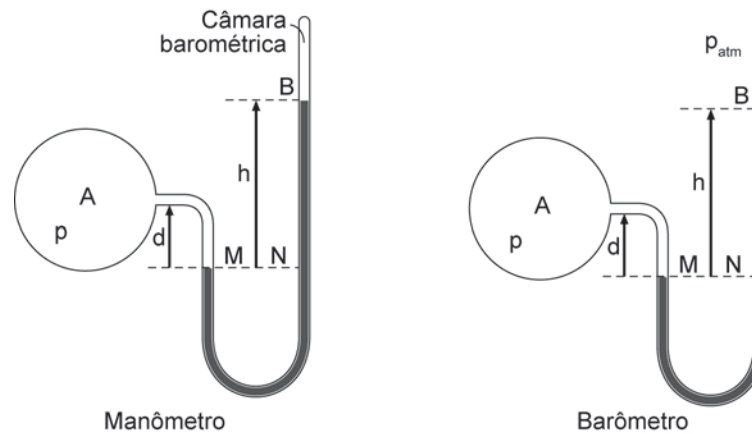
$$P = \frac{F}{A}$$

A pressão atmosférica é a força por unidade de área, exercida pelo ar contra uma superfície. Se a força exercida pelo ar aumenta em um determinado ponto, conseqüentemente a pressão também aumentará.

Nos gases a pressão aumenta com o aumento da temperatura e com a diminuição do volume, porque aumenta o movimento das moléculas e a quantidade de choques entre elas e também com a parede do recipiente que o contém.

A pressão de um gás é medida com um manômetro, quando o gás está confinado em um recipiente fechado, ou um barômetro, quando medindo em recipiente aberto, pois neste caso considera a pressão atmosférica.





**Figura 48** Manômetro e barômetro de mercúrio.

Fonte: The Boomerang – Manômetro. Disponível em: <<http://boomerangpeople.blogspot.com/2010/06/manometro.html>>. Acesso em: 18 maio 2012.

Uma série de leis foi desenvolvida no estudo dos gases, com a finalidade de entender o comportamento dessas substâncias. Tais leis baseiam-se principalmente nas três variáveis que influenciam o comportamento de um gás: pressão, volume e temperatura.

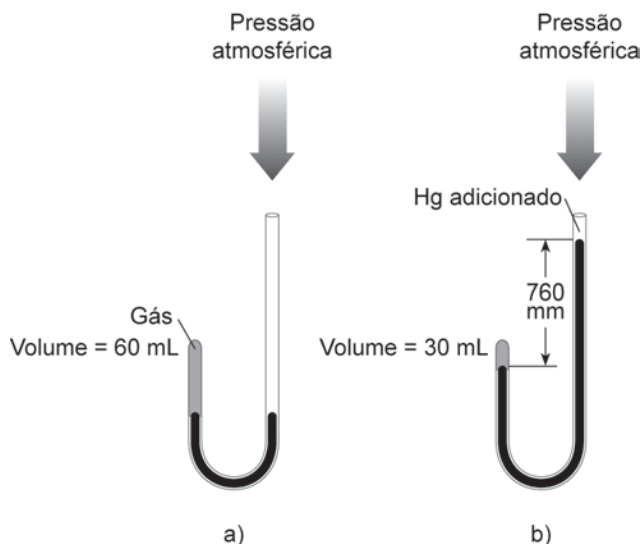
### 5.5.3.2 Leis dos gases

#### 5.5.3.2.1 Lei de Boyle: relação pressão-volume

A lei de Boyle-Mariotte, mais conhecida por apenas Lei de Boyle, nos diz que, na mesma temperatura, o volume de uma quantidade fixa de gás é inversamente proporcional à sua pressão.

$$\text{Matematicamente: } V = \text{constante} \cdot \frac{1}{P} \quad \text{ou} \quad PV = \text{constante}$$

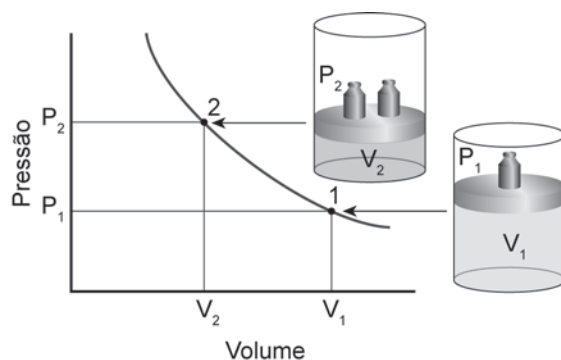
Boyle chegou a esta conclusão comprimindo um gás em um recipiente fechado e medindo a variação da pressão enquanto comprimia o gás.



**Figura 49** Observação experimental da lei de Boyle.

Fonte: BROWN, T. et al. Química - A Ciência Central. 9 ed. São Paulo: Pearson Editora, 2005, p. 341.

Graficamente temos:



**Gráfico 1** Comprovação experimental da lei de Boyle.

Fonte: 7 coisas sobre as Leis Empíricas e a Equação de Estado dos Gases Ideais. Disponível em: <[http://www.qmc.ufsc.br/quimica/pages/aulas/gas\\_page2.html](http://www.qmc.ufsc.br/quimica/pages/aulas/gas_page2.html)>. Acesso em: 11 abr. 2012.

Logo, aumentar a pressão de um gás implicará em uma diminuição proporcional do seu volume para que a temperatura permaneça constante, portanto:

$$P_i V_i = P_f V_f$$

Em que i e f representam, respectivamente, as condições inicial e final do gás.

A lei de Boyle pode ser observada na respiração. Na etapa da inalação, o diafragma se expande deixando o volume do pulmão maior. Como o produto pV deve ser constante, a pressão interna do pulmão diminui com este aumento de

volume. Como a pressão atmosférica é maior, o ar entra no pulmão até equalizar as pressões. O processo inverso ocorre na exalação.

Na sucção, usamos o diafragma para aumentar o volume do pulmão e diminuir sua pressão interna. Só que, agora, usamos esta diferença de pressão com a pressão externa para sugar alguma coisa, tal como o refrigerante com um canudo.

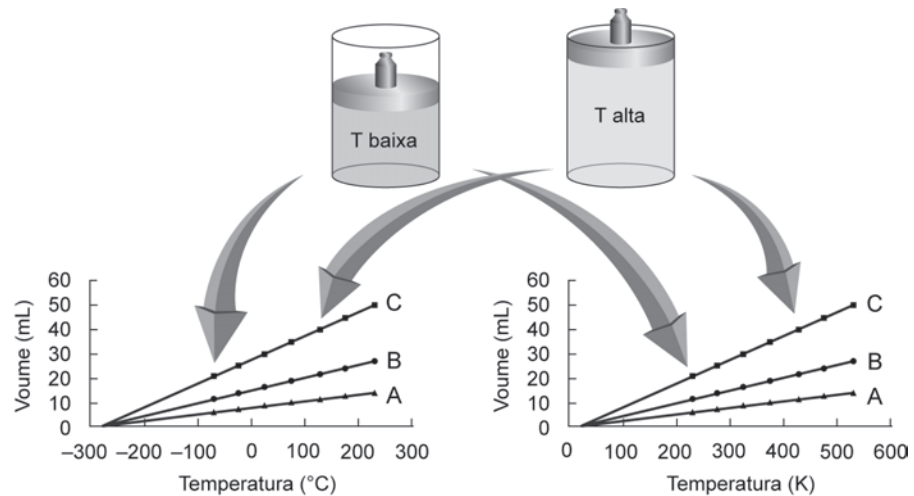
### 5.5.3.2.2 Lei de Charles: relação temperatura-volume

Sabemos que balões de ar se expandem quando são aquecidos. Isso ocorre porque o aumento da temperatura causa um aumento na energia cinética das moléculas que tendem a afastar-se ainda mais. A lei de Charles nos diz que o volume de uma quantidade fixa de gás à pressão constante aumenta com o aumento da temperatura.

Matematicamente:

$$V = \text{constante} \cdot T \quad \text{ou} \quad \frac{V}{T} = \text{constante}$$

Observe o gráfico:



**Gráfico 2** Comprovação experimental da lei de Charles.

Fonte: 7 coisas sobre as Leis Empíricas e a Equação de Estado dos Gases Ideais. Disponível em: <[http://www.qmc.ufsc.br/quimica/pages/aulas/gas\\_page2.html](http://www.qmc.ufsc.br/quimica/pages/aulas/gas_page2.html)>. Acesso em: 11 abr. 2012.

Aumentar a temperatura de um gás implicará em um aumento proporcional do seu volume para que a pressão permaneça constante, portanto:

$$\frac{V_i}{T_i} = \frac{V_f}{T_f}$$

Onde i e f representam, respectivamente, as condições inicial e final do gás.

### 5.5.3.2.3 Lei de Gay-Lussac: relação temperatura-pressão

A lei de Gay-Lussac, também conhecida por lei de Charles e Gay-Lussac, nos diz que em volume constante uma quantidade fixa de gás tem sua pressão aumentada com o aumento da temperatura.

$$\text{Matematicamente: } \frac{P}{T} = k_{PT} \quad \therefore \quad P \propto T$$

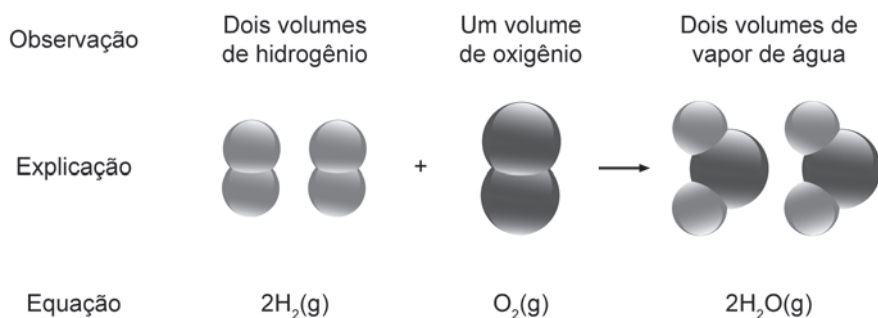
Aumentar a temperatura de um gás implicará em um aumento proporcional da sua pressão para que o volume permaneça constante, portanto:

$$\frac{P_i}{T_i} = \frac{P_f}{T_f}$$

Em que i e f representam, respectivamente, as condições inicial e final do gás.

### 5.5.3.2.4 Lei de Avogadro: relação quantidade-volume

Também conhecida como lei de Gay-Lussac de volumes combinados, a lei de Avogadro relaciona o volume de um gás à quantidade de matéria: a uma determinada temperatura e pressão, os volumes dos gases que reagem são proporções de números inteiros pequenos.



**Figura 50** Representação esquemática da formação de água a partir de seus constituintes, hidrogênio e oxigênio.

Fonte: BROWN, T. et al. Química - A Ciência Central. 9 ed. São Paulo: Pearson Editora, 2005, p. 343.

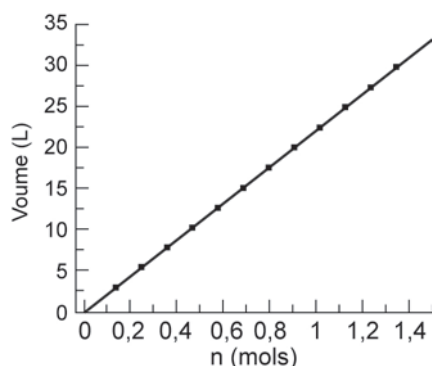
A hipótese de Avogadro: volumes iguais de gases à mesma temperatura e pressão conterão o mesmo número de moléculas.

A lei de Avogadro: o volume de gás a uma dada temperatura e pressão é diretamente proporcional à quantidade de matéria do gás.

De acordo com Avogadro, um mol de qualquer gás irá ocupar sempre o mesmo volume nas mesmas temperatura e pressão. Nas condições normais de temperatura e pressão (CNTP, a 273,15 K e 1,00 atm), um mol de qualquer gás ocupa o mesmo volume: 22,4 litros.

Matematicamente:  $V = \text{constante} \cdot n$

Graficamente:



**Gráfico 3** Comprovação experimental da lei de Avogadro.

Aumentar o número de mols de um gás implicará em um aumento proporcional do seu volume para que a pressão e temperatura permaneçam constantes, portanto:

$$\frac{V_i}{n_i} = \frac{V_f}{n_f}$$

Em que i e f representam, respectivamente, as condições inicial e final do gás.

Porém, sabemos que nas condições normais de temperatura e pressão (CNTP) o volume de um mol de qualquer gás é 22,4 L.

Podemos sintetizar essas leis da seguinte forma:

- Lei de Boyle:  $V \propto \frac{1}{P}$  (constante n, T)
- Lei de Charles:  $V \propto T$  (constante n, P)
- Lei de Avogadro:  $V \propto n$  (constante P, T)

E combiná-las em apenas uma, a lei geral dos gases:  $V \propto \frac{nT}{P}$

Para que possamos trocar o sinal de proporcionalidade pelo sinal de igual, basta inserir uma constante de proporcionalidade, assim a equação fica:

$$V = R \left( \frac{nT}{P} \right)$$

Em que R é a constante de proporcionalidade (chamada de constante universal dos gases ideais). Então, a equação do gás ideal (também conhecida como equação de Clapeyron) é:

$$PV = nRT$$

Nas condições normais de temperatura e pressão (CNTP):

- $P = 1 \text{ atm}$ ;
- $V = 22,4$  (volume de um mol de qualquer gás);
- $T = 273,15 \text{ K}$ ;
- $n = 1$  (usamos o volume de um mol);
- $R = PV/nT$ ;
- $R = 1.22,4 / 1.273,15$ ;
- $R = 0,082006$ ;
- $R = 0,082006 \text{ L atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ .

Definimos TPP (temperatura e pressão padrão) =  $0 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $273,15 \text{ K}$ ,  $1 \text{ atm}$ .

O volume de 1 mol de gás na TPP é:

$$V = \frac{nRT}{P} = \frac{(1,000 \text{ mol})(0,08206 \text{ L atm} / \text{mol K} (273,15 \text{ K}))}{1,000 \text{ atm}} = 22,41 \text{ L}$$

Se  $PV = nRT$  e  $n$  e  $T$  são constantes, então  $PV = \text{constante}$  e temos a lei de Boyle. As outras leis podem ser deduzidas facilmente de forma similar.

Em geral, se temos um gás sob dois grupos de condições, então:

$$\frac{P_1 V_1}{n_1 T_1} = \frac{P_2 V_2}{n_2 T_2}$$

## 5.6 Considerações finais

Observamos que as propriedades das substâncias derivam dos tipos de ligações que se estabelecem entre os seus elementos constitutivos: íons, átomos ou moléculas. As formas como as substâncias se apresentam na natureza relaciona-se diretamente à forma de interação de suas partículas e à intensidade da ligação entre essas partículas, sejam elas átomos, íons ou moléculas. O conhecimento dessas propriedades é fundamental para que se projetem as aplicações tecnológicas desses materiais ou substâncias químicas, em função das interações (reações) desejadas com outras substâncias ou materiais, de modo a alcançar os produtos desejados.

# **UNIDADE 6**

Termoquímica e termodinâmica





## 6.1 Primeiras palavras

Nesta nova etapa do livro, discutiremos um pouco os fatores que afetam as reações químicas, favorecendo ou impedindo uma reação. Iniciaremos esta fase vendo de que forma o calor e a organização de um sistema químico possibilitam ou impedem uma reação.

## 6.2 Problematizando o tema

Você sabia, por exemplo, que a energia absorvida pela água na forma de gotículas para passar ao estado de vapor ajuda a evitar que a temperatura do nosso corpo se eleve? E que manter a temperatura do corpo constante para os animais homeotérmicos, como o homem, é fundamental para não deslocar os equilíbrios químicos que nos mantêm vivos?

A parte da química que ajuda a explicar as relações entre calor e trabalho com as reações químicas é a Termoquímica. Nesta parte dos estudos iremos focar nossa atenção na entalpia, o calor de uma reação.

Reações químicas que liberam calor tendem a ser espontâneas, pois todos os sistemas, químicos ou não, tendem ao menor nível energético possível.

Então porque algumas reações que absorvem calor (o antiácido na água, por exemplo, você já percebeu que o copo fica gelado?) tendem a acontecer espontaneamente? Isso ocorre devido ao aumento na desordem do sistema.

A parte da Química que estuda a desordem de um sistema, bem como a energia livre do mesmo, é chamada Termodinâmica. A esta desordem do sistema, por sua vez, chamamos entropia.

Entalpia (calor) e entropia (desordem) juntas podem predizer sobre a possibilidade ou não de uma reação ocorrer.

## 6.3 Tipos de energia

Quando falamos em energia, o primeiro conceito que devemos ter claro é que a quantidade de energia é sempre constante no universo, ou seja, apenas se transforma de um tipo em outro, veja alguns exemplos de energia:

- Energia cinética: a energia do movimento relaciona-se com a velocidade:  $E_c = \frac{1}{2}mv^2$  ( $m$  = massa,  $v$  = velocidade);
- Energia potencial: a energia que um objeto possui em virtude de sua posição. A energia potencial pode ser convertida em energia cinética.  $E_p = mgh$  ( $m$  = massa,  $g$  = aceleração da gravidade,  $h$  = altura).

Para entender melhor, vamos a um exemplo: um ciclista no topo de um morro. No alto do morro ele tem uma altura considerável de sua base, portanto, tem uma energia potencial “armazenada”. Quando solta os freios, mesmo sem pedalar ele começa a descer a ladeira, estando sujeito à aceleração da gravidade ( $g$ ) e sua altura ( $h$ ) começa a diminuir, diminuindo, portanto, a energia potencial. Porém, à medida que ele desce o morro a velocidade ( $v$ ) aumenta, aumentando a energia cinética. No sopé do morro, a altura é zero, porém a velocidade é máxima, logo, a energia potencial foi convertida em energia cinética.

Além das energias potencial e cinética, outros tipos de energia são facilmente observados na natureza e passíveis de relação com fenômenos físicos ou químicos:

- Energia térmica: energia associada à temperatura de um corpo. Relacionada com o movimento e choque de partículas;
- Energia interna: de forma direta, é o conteúdo total em energia de um sistema termodinâmico. Em química é a soma das energias cinética e potencial das moléculas;
- Energia química: energia potencial das ligações químicas entre os átomos. Sua liberação é percebida, por exemplo, numa combustão;
- Energia eletrostática: associada à interação (atração ou repulsão) entre duas partículas eletricamente carregadas (por exemplo: cátion e ânion).

A energia eletrostática, também conhecida por energia potencial eletrostática se relaciona diretamente à carga das partículas, assim:  $E_{pe} = kQ_1Q_2/d$  ( $Q_1$  = carga da partícula 1,  $Q_2$  = carga da partícula 2,  $d$  = distância entre as partículas e  $k$  = constante de proporcionalidade).

Afinal, o que tem tanto tipo de energia a ver comigo?

Lembra quando começamos a falar em química? Em ligação química? Em reação química? Então... Tudo isso envolve energia.

É preciso energia para fazer uma reação química, mas também muitas reações químicas liberam energia. Bons exemplos de reações químicas que liberam energia são as combustões e as baterias ou pilhas, por outro lado, a energia liberada por essas reações é absorvida por outras, a cocção de alimentos e o funcionamento de um brinquedo.

Quando esfregamos as mãos no frio, estamos convertendo a energia cinética em energia térmica através do atrito.

Quando respiramos, através de várias reações de oxidação (combustão), transformamos açúcares e gorduras em gás carbônico e água, e a energia liberada é utilizada no nosso metabolismo.

Quando transpiramos, a energia absorvida pela água, na forma de gotículas para passar ao estado de vapor, ajuda a evitar que a temperatura do nosso corpo se eleve.

## 6.4 Calor e trabalho

Nem sempre a energia é convertida em outro tipo de energia, ela pode ser também convertida em trabalho. Mas, afinal, o que é trabalho? Fisicamente, trabalho ( $w$ ) é a energia utilizada para fazer um objeto mover-se contra uma força ( $F$ ). Considerando que o objeto moveu-se por uma distância  $d$ , temos que:

$$w = F \cdot d$$

Assim, realizamos trabalho ao erguer um objeto contra a força da gravidade. Por exemplo, o movimento da água do solo para os ramos de uma árvore é contrário à força gravitacional. Considerando-se o solo como referência, a água é elevada até uma altura  $h$  (os ramos), portanto ocorre o aumento de energia potencial. Como esse aumento da energia potencial ocorreu contra a força gravitacional (evidentemente), houve a realização de trabalho, da mesma forma que você faria se elevasse um balde com água do solo até acima da sua cabeça.

## 6.5 Reações químicas e energia

As reações químicas envolvem troca de energia porque sempre que uma ligação química está se formando ou sendo rompida vai haver absorção ou liberação de calor. A energia liberada nas ligações químicas pode ser empregada em diversas funções no nosso dia a dia.

Não apenas os fenômenos químicos, mas também os físicos (fusão, sublimação, condensação etc) envolvem energia na forma de calor.

Você percebeu como estamos relacionando várias palavras? Calor, trabalho, sistema. Não podemos entender termoquímica e termodinâmica sem definir alguns conceitos importantes:

- Calor: fluxo de energia entre dois objetos por causa de uma diferença entre suas temperaturas;
- Sistema: parte do universo que será considerada no estudo (lembra-se que comentamos que a energia do universo é constante?);
- Vizinhança: restante do universo que não envolve o sistema.

Ou seja: universo = sistema + vizinhança.

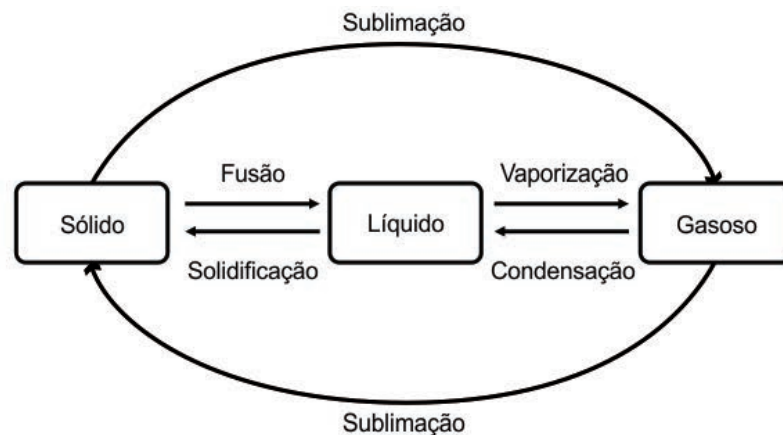
O sistema e a vizinhança estão separados por um limite. Em alguns casos esse limite poder ser físico (como um calorímetro, por exemplo), em outros uma barreira abstrata (já imaginou, por exemplo, estudar a atmosfera terrestre?).

Quando um sistema perde calor para sua vizinhança dizemos que ele está liberando calor, é um sistema exotérmico (do grego, *exhos* = externo, para fora).

Quando recebe calor da vizinhança dizemos que o sistema é endotérmico (*endho* = interno, para dentro).

Percebemos quando um sistema é endotérmico ou exotérmico, muitas vezes, por simples aproximação. Está quente? Está perdendo calor, portanto, exotérmico. Está frio? Está ganhando calor, portanto, é endotérmico.

A transferência de calor entre dois corpos merece especial atenção, pois altera o estado vibracional das moléculas ou íons e pode acarretar em uma alteração física ou química da substância.



**Figura 51** Transferência de calor e mudança de estado físico.

## 6.6 Energia interna, calor e trabalho

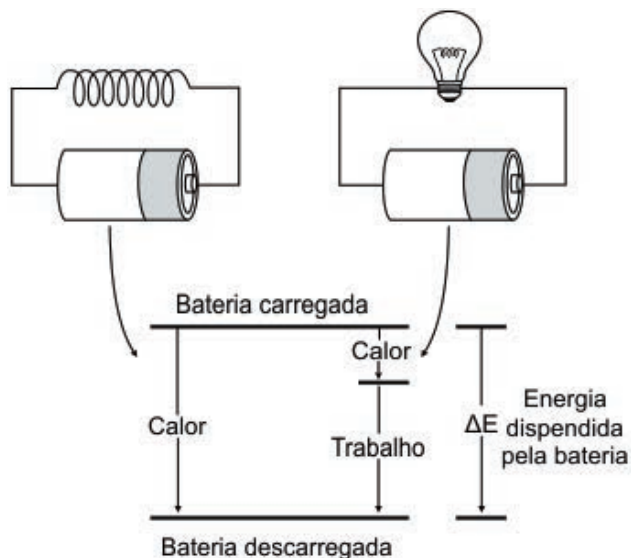
Energia interna é a soma de toda a energia cinética e potencial de todos os componentes de um sistema.

Não se pode medir a energia interna absoluta, mas se pode medir com boa precisão e exatidão a variação de energia observada durante um processo qualquer, seja ele físico ou químico.

A transferência de energia pode ser na forma de calor ou trabalho. Veja o exemplo de uma bateria ou pilha: se ligarmos a ela um motor, este funcionará, ou seja, energia química será transformada em trabalho. Se ligarmos a ela um

pequeno fio gerando um curto circuito entre seus pólos, este aquecerá, ou seja, energia química será transformada em calor.

Não se pode medir a energia absoluta da bateria, mas pode-se saber com relativa facilidade quanto essa energia variou durante o experimento.



**Figura 52** Transferência de energia gerando calor e trabalho.

Fonte: BROWN, T. et al. Química - A Ciência Central. 9 ed. São Paulo: Pearson Editora, 2005, p. 147.

Iniciamos esta unidade dizendo que a quantidade de energia no universo é constante, esta é a primeira lei da termodinâmica e por ela podemos inferir que:

- A energia não pode ser criada ou destruída;
- A energia do universo (sistema + vizinhança) é constante;
- Toda energia transferida de um sistema deve ser transferida para as vizinhanças e vice-versa.

A partir da primeira lei da termodinâmica podemos concluir que quando um sistema sofre qualquer mudança física ou química, a variação obtida em sua energia interna ( $\Delta E$ ) é dada pelo calor adicionado ou liberado pelo sistema ( $q$ ) mais o trabalho ( $w$ ) realizado pelo ou no sistema, ou seja:

$$\Delta E = w + q$$

No sistema internacional, a unidade para energia é o joule (J), mas frequentemente nos deparamos com uma outra unidade de medida de energia, a caloria:

$$1 \text{ cal} = 4,184 \text{ J (exatos)}$$

A unidade supradefinida difere daquela observada em embalagens de alimentos. Uma caloria nutricional equivale a 1.000 cal, ou seja, 1 Cal = 1 kcal.

Como trabalho e calor são formas de expressão da energia, suas unidades são as mesmas utilizadas para energia.

Quando o sistema recebe calor da vizinhança, a quantidade final de calor será maior que a inicial, ou seja,  $q = q_f - q_i > 0$ . Bem como, ao perder calor,  $q < 0$ .

Da mesma forma que pensamos para o calor, podemos agora pensar para o trabalho. Quando a vizinhança realiza trabalho sobre o sistema (o sistema recebe trabalho) teremos  $w > 0$  e quando o trabalho é realizado pelo sistema sobre a vizinhança  $w < 0$ .

Como a variação na quantidade de energia interna está diretamente relacionada a calor e trabalho, a quantidade dessas duas grandezas irá predizer se a variação de energia interna é positiva ou negativa, veja a tabela:

**Tabela 3** Convenção de sinais para calor, trabalho e energia.

Convenção de sinal para q	Sinal de $\Delta E = q+w$
$q > 0$ : o calor é transferido da vizinhança para o sistema	$q > 0$ e $w > 0$ : $\Delta E > 0$
$q < 0$ : o calor é transferido do sistema para vizinhança	$q > 0$ e $w < 0$ : o sinal de $\Delta E$ depende dos valores absolutos de q e de w
Convenção de sinal para w	$q < 0$ e $w > 0$ : o sinal de $\Delta E$ depende dos valores absolutos de q e de w
$w > 0$ : o trabalho é realizado pela vizinhança no sistema	$q < 0$ e $w < 0$ : $\Delta E < 0$
$w < 0$ : o trabalho é realizado pelo sistema na vizinhança	

Fonte: BROWN, T. et al. Química - A Ciência Central. 9 ed. São Paulo: Pearson Editora, 2005, p. 145.

## 6.7 Funções de estado

Uma função de estado é aquela que depende somente do estado em que o sistema se encontra, não dependendo da forma como variou para chegar até tal estado (exemplo: temperatura, pressão, entalpia, entropia, fugacidade, viscosidade etc.). Ou seja, uma função de estado depende somente dos estados inicial e final do sistema, e não de como a energia interna é utilizada.

Para tentar entender o conceito de função de estado, imagine-se morando em uma região montanhosa e viajando até o litoral. É evidente que você terá uma diferença de altitude considerável, dependendo de seu ponto de partida.

Você pode seguir para o litoral por diversas rotas, seguindo por uma grande rodovia, por trilhas, estradas secundárias etc., mas certamente chegará ao seu destino. Independentemente do caminho que você trilhou, você saiu de um ponto, chegou a outro e teve uma variação de altitude. Independentemente do caminho que você escolheu, a altitude não se altera, mas o caminho sim. Portanto, a altitude é uma função de estado, depende apenas dos seus pontos de partida e chegada e não da rota.

Variações tendem a ser funções de estado, como  $\Delta E$ , pois não dependem da rota escolhida para o experimento, apenas dos estados inicial e final.

Outras grandezas termodinâmicas como  $q$  e  $w$  não são funções de estado, porque dependem da forma como a mudança no sistema é realizada (da mesma forma que a distância depende do caminho escolhido).

Porém, a soma  $q + w$  equivale a  $\Delta E$  e, portanto, é uma função de estado.

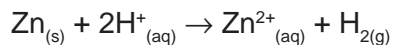
Lembra-se da forma de descarregar uma pilha? Não importa se você ligou os polos por um fio ou a um equipamento, saiu de um valor inicial de energia a um valor final, portanto, a diferença de energia é a mesma, sendo uma função de estado.

## 6.8 Entalpia

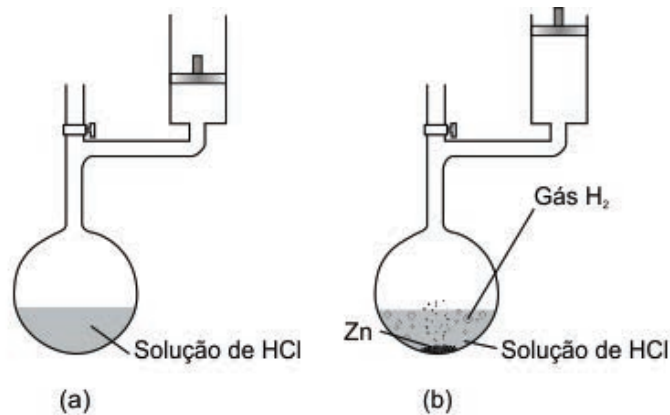
Como já vimos, as reações químicas podem absorver (reação endotérmica) ou liberar (reação exotérmica) calor.

Quando a reação absorve calor, a quantidade de calor final será superior à inicial, logo, a variação de energia ( $\Delta E = E_f - E_i > 0$ ) entre sistema e vizinhança será positiva. De maneira análoga, a liberação de calor irá causar uma variação negativa de energia ( $\Delta E = E_f - E_i < 0$ ).

No entanto, liberar ou absorver calor não é a única característica de liberação ou absorção de energia de uma reação química. Elas também podem provocar a realização de trabalho. Por exemplo, quando um gás é produzido, ele pode ser utilizado para empurrar um pistão, realizando, assim, trabalho.







**Figura 53** Realização de trabalho através da expansão de um gás ( $H_2$ ).

Fonte: BROWN, T. et al. Química - A Ciência Central. 9 ed. São Paulo: Pearson Editora, 2005, p. 148.

O trabalho realizado pela reação anterior é denominado trabalho de pressão-volume (ou simplesmente, trabalho PV).

Quando a pressão é mantida constante, o trabalho é dado por:

$$w = - P\Delta V$$

Em que  $\Delta V$  é a variação do volume. No exemplo anterior a variação do volume é positiva ( $V$  aumenta), então, o trabalho realizado pelo sistema é negativo, ou seja, é realizado pelo sistema na vizinhança, o que justifica o sinal de menos para corrigir a equação, ou seja, à pressão constante, quando o volume aumenta, o sistema realiza trabalho sobre a vizinhança, sinal positivo de  $\Delta V$  e negativo em  $w$ .

Entalpia ( $H$ ), do grego *enthalpein* (aquecer), é o fluxo de calor transferido nas reações químicas entre o sistema e a vizinhança realizado sob pressão constante quando nenhuma forma de trabalho está sendo realizada a não ser o trabalho PV.

A entalpia equivale à soma da energia interna e do produto PV.

Lembra-se da definição de energia?

$$E = w + q, \text{ então, substituindo:}$$

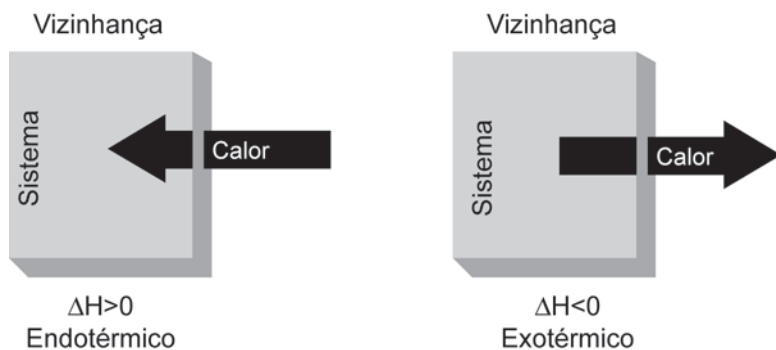
$$E = - PV + H \text{ (lembre-se: } w = - PV\text{).}$$

A entalpia é uma função de estado, porque a energia interna, a pressão e o volume também são. Suponha, então, que uma mudança ocorra à pressão constante:

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

Ou seja, a variação da energia interna e do volume representam uma mudança na entalpia (o calor da reação).

- Quando  $\Delta H$  é positivo, o sistema ganha calor da vizinhança (endotérmico);
- Quando  $\Delta H$  é negativo, o sistema libera calor para a vizinhança (exotérmico).



**Figura 54** Fluxo de calor entre o sistema e a vizinhança.

Fonte: BROWN, T. et al. Química - A Ciência Central. 9 ed. São Paulo: Pearson Editora, 2005, p. 149.

Como a entalpia é uma função de estado, importa-nos apenas saber as quantidades de calor inicial e final, assim:

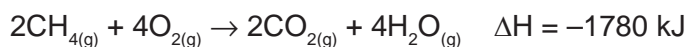
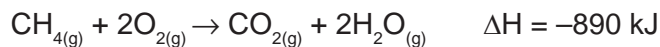
$$\Delta H = H_{\text{final}} - H_{\text{inicial}}$$

## 6.9 Entalpias de reação

Quimicamente:

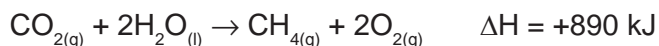
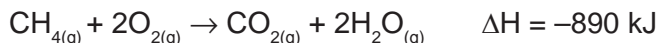
$$\Delta H = H_{\text{produtos}} - H_{\text{reagentes}}$$

A entalpia é uma propriedade extensiva da matéria, ou seja, a ordem de grandeza do  $\Delta H$  é diretamente proporcional à quantidade de matéria:



A variação de entalpia associada a uma reação química é chamada entalpia de reação ou calor de reação.

Se uma reação química libera calor ao ir de reagentes a produtos, absorverá calor quando invertermos a reação para, a partir dos produtos, formar novamente os reagentes. Assim, alteramos o sinal do  $\Delta H$ :



Quando colocamos gelo para aquecer, ele vai liquefazendo-se até formar água, cujo aquecimento formará vapor. Neste processo, estamos fornecendo calor ao sistema (variação endotérmica) para alterar o estado físico da matéria. Então, podemos concluir que a variação na entalpia depende do estado:



## 6.10 Lei de Hess

Sendo a entalpia uma função de estado, a variação de entalpia ( $\Delta H$ ), associada a qualquer processo químico, depende unicamente da quantidade de substância que sofre variação, das condições iniciais dos reagentes e das condições finais dos produtos.

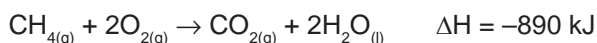
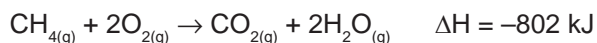
Mas o que isso quer dizer?

Isso quer dizer que se uma dada reação for executada em uma etapa ou em uma série de etapas, a soma das etapas individuais deverá ser a mesma da variação de entalpia associada a um processo de etapa única.

Em 1840, Germain Henry Hess enunciou: “a variação de entalpia de uma reação química depende apenas dos estados inicial e final, não importando o caminho da reação”.

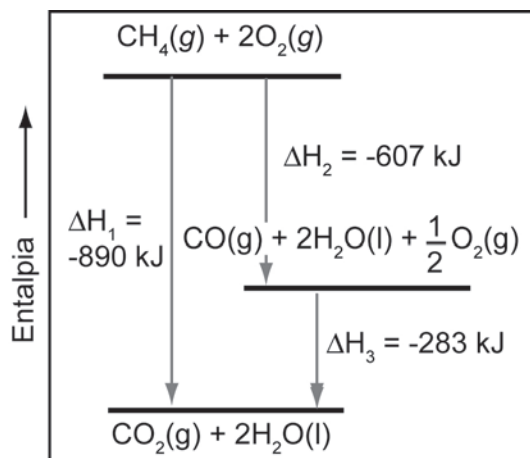
Assim, se uma reação é executada em uma série de etapas, o  $\Delta H$  para a reação será igual à soma das variações de entalpia para as etapas individuais.

Por exemplo:



Observe graficamente:

$$\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3$$



**Figura 55** Variação de energia envolvida na reação de combustão do metano.

Fonte: BROWN, T. et al. Química - A Ciência Central. 9 ed. São Paulo: Pearson Editora, 2005, p. 161.

## 6.11 Entalpia de formação

Quando um mol de composto é formado a partir de seus elementos constituintes, a variação de entalpia para a reação é denominada entalpia de formação,  $\Delta H_f^\circ$ .

Como a ordem de grandeza de qualquer variação de entalpia depende das condições de temperatura, pressão e estado físico (gás, líquido, sólido, forma cristalina etc.) de reagentes e produtos, temos que definir uma série de condições para comparar entalpias em diferentes reações.

Assim, foram adotadas as condições normais de temperatura e pressão (CNTP - 1 atm e 25 °C (298 K)) como padrões para cálculo e tabelamento das entalpias de formação das substâncias.

A entalpia padrão,  $\Delta H^\circ$ , é a entalpia medida quando tudo está em seu estado padrão. Assim, entalpia padrão de formação é o calor envolvido quando um mol de composto é formado a partir de substâncias em seus estados padrão.

Se existe mais de um estado para uma substância sob condições padrão, o estado mais estável é utilizado. Por exemplo, o carbono apresenta como formas alotrópicas o grafite e o diamante. A forma mais estável é o grafite, logo, sob condições padrão será utilizado o calor de formação do carbono grafite.

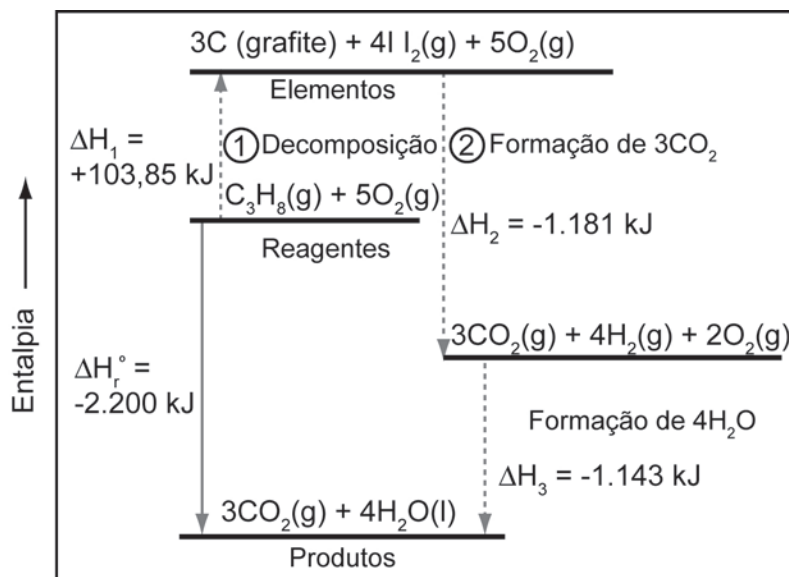
A entalpia padrão de formação em sua forma mais estável de um elemento é zero.

**Tabela 4** Entalpias padrão de formação de algumas substâncias.

Substância	Fórmula	$\Delta H_f^\circ$ (kJ/mol)	Substância	Fórmula	$\Delta H_f^\circ$ (kJ/mol)
Acetileno	$C_2H_2(g)$	226,7	Etano	$C_2H_6(g)$	-84,68
Água	$H_2O(l)$	-285,8	Etanol	$C_2H_5OH(l)$	-277,7
Amônia	$NH_3(g)$	-46,19	Etileno	$C_2H_4(g)$	52,30
Benzeno	$C_6H_6(l)$	49,0	Fluoreto de hidrogênio	$HF(g)$	-268,6
Bicarbonato de sódio	$NaHCO_3$	-947,7	Glicose	$C_6H_{12}O_6(s)$	-1.273
Brometo de hidrogênio	$HBr(g)$	-36,23	Iodeto de hidrogênio	$HI(g)$	25,9
Carbonato de Cálcio	$CaCO_3(s)$	-1.207,1	Metano	$CH_4(g)$	-74,8
Carbonato de sódio	$Na_2CO_3(s)$	-1.130,9	Metanol	$CH_3OH(l)$	-238,6
Cloreto de hidrogênio	$HCl(g)$	-92,30	Monóxido de carbono	$CO(g)$	-110,5
Cloreto de prata	$AgCl(s)$	-127,0	Óxido de cálcio	$CaO(s)$	-635,5
Cloreto de sódio	$NaCl(s)$	-410,9	Propano	$C_3H_8(g)$	-103,85
Diamante	$C(s)$	1,88	Sacarose	$C_{12}H_{22}O_{11}(s)$	-2.221
Dióxido de carbono	$CO_2(g)$	-393,5	Vapor de água	$H_2O(g)$	-241,8

Fonte: BROWN, T. et al. Química - A Ciência Central. 9 ed. São Paulo: Pearson Editora, 2005, p. 161.

Pode-se utilizar a lei de Hess para calcular as entalpias de uma reação a partir das entalpias de formação. Veja, graficamente, o exemplo do propano.



**Gráfico 4** Energia envolvida na reação de combustão do propano, de sua decomposição e formação dos produtos a partir de seus reagentes elementares.

Fonte: BROWN, T. et al. Química - A Ciência Central. 9 ed. São Paulo: Pearson Editora, 2005, p. 164.

## 6.12 Termodinâmica

A termodinâmica está relacionada com a pergunta: uma reação pode ocorrer?

Logo, termodinâmica (do grego *therme* (calor) e *dynamis* (potência)) é o ramo da Física que estuda as causas e os efeitos de mudanças na temperatura, pressão e volume dentre outras grandezas sobre a energia. Por isso, em essência, a termodinâmica estuda o movimento da energia e como a energia cria movimento. A termodinâmica é essencialmente uma ciência experimental, que diz respeito apenas a propriedades macroscópicas da matéria e energia.

A primeira lei de termodinâmica, já discutida anteriormente, é a lei de conservação da energia. Nela observamos a equivalência entre trabalho e calor. Segundo a primeira lei: a energia total transferida para um sistema é igual à variação da sua energia interna ( $\Delta E = q + w$ ).

Para que um processo aconteça, pode ou não ser necessária uma intervenção externa, quando a intervenção é desnecessária o processo é espontâneo. Por exemplo, quando dois ovos caem no chão, eles se quebram espontaneamente.

A reação inversa a um processo espontâneo, não é espontânea. Jamais se consegue fazer com que os ovos quebrados sejam novamente remontados.

Podemos concluir, então, que um processo espontâneo tem um sentido apenas, ou seja, a espontaneidade jamais é reversível.

O sentido de um processo espontâneo pode depender da temperatura e da pressão. Por exemplo, gelo se transformando em água é espontâneo a  $T > 0$  °C, água se transformado em gelo é espontâneo a  $T < 0$  °C.

Um processo reversível é o que pode ir e voltar entre estados físicos ou químicos pela mesma trajetória, ou seja, exatamente da mesma forma que aconteceu a reação direta, deve ocorrer a reação inversa.

Quando 1 mol de água é congelado a 1 atm a 0 °C para formar 1 mol de gelo,  $q = \Delta H_{\text{vap}}$  de calor é removido. Para inverter o processo,  $q = \Delta H_{\text{vap}}$  deve ser adicionado a 1 mol de gelo a 1 atm para formar 1 mol de água a 0 °C. Portanto, a conversão entre 1 mol de gelo e 1 mol de água a 0 °C é um processo reversível. Deixar 1 mol de gelo aquecer é um processo reversível. Para ter o processo inverso, a temperatura da água deve ser reduzida a 0 °C.

Por outro lado, os processos irreversíveis podem até ter a restauração da situação inicial, porém utilizando outras rotas que não a mesma usada na reação direta.

Por exemplo, um gás confinado em um recipiente por uma divisória tende a expandir-se após a remoção da divisória, ocupando todo o volume do novo recipiente. Porém, apenas colocando a divisória no lugar não é suficiente para restaurar o sistema original. É preciso o emprego de uma força extra através da compressão de um pistão para fazer com que o gás volte a ocupar o volume original.

Se um sistema químico está em equilíbrio os reagentes e produtos podem se interconverter reversivelmente. Em qualquer processo espontâneo, a trajetória entre reagentes e produtos é irreversível.

A termodinâmica nos fornece o sentido de um processo. Ela não pode prever a velocidade na qual o processo irá ocorrer, isso é assunto para a cinética química. Às vezes uma reação é termodinamicamente favorável, porém, é tão lenta que não percebemos que está ocorrendo.

Imaginamos que um processo exotérmico (que libera calor) seja termodinamicamente favorável, entretanto, algumas reações endotérmicas se mostram espontâneas, como isso é possível?

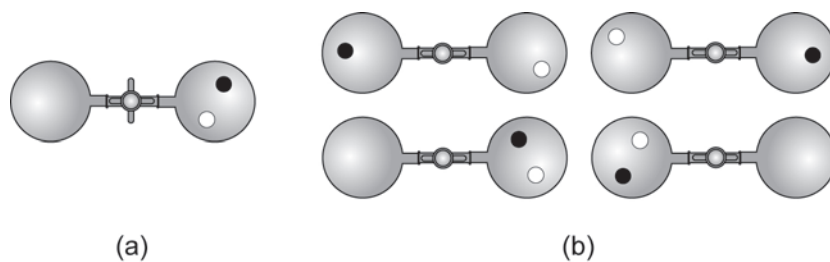
A partir daqui iremos conhecer um novo conceito, a Entropia.

## 6.13 Entropia

Por que ocorrem os processos espontâneos?

Vamos tentar entender pelo exemplo, citado anteriormente, da expansão de um gás. Imagine o seguinte: dois frascos conectados por um registro fechado. Um frasco é evacuado e o outro contém 1 atm de gás. Abre-se a torneira e após um tempo os dois frascos conectados conterão gás a 0,5 atm cada um. A expansão do gás é isotérmica (com temperatura constante). Consequentemente, o gás não executa trabalho e o calor não é transferido.

Complicou? Vamos tornar a situação ainda mais simples e reduzir o gás a apenas duas moléculas. Antes de o registro ser aberto, ambas as moléculas de gás estarão em um frasco. Uma vez que o registro é aberto, há uma maior probabilidade que uma molécula esteja em cada frasco do que ambas as moléculas estarem no mesmo frasco. Quando existem muitas moléculas, é muito mais provável que as moléculas se distribuam entre os dois frascos do que todas permanecerem em apenas um, aumentando a desordem das moléculas.



**Figura 56** Distribuição entrópica da expansão de duas moléculas de um gás.

Fonte: BROWN, T. et al. Química - A Ciência Central. 9 ed. São Paulo: Pearson Editora, 2005, p. 687.

A Entropia ( $S$ ) é uma medida da desordem de um sistema. Ao contrário da entalpia, onde menor entalpia significa o favorecimento da reação, para a entropia, quanto maior seu valor, mais favorável será a reação.

Pense na construção e demolição de um prédio. Ordenar tijolo a tijolo requer tempo, pois à medida que o prédio é erguido tem-se um aumento da energia potencial (aumenta a entalpia), devido à elevação dos andares e da ordenação das partes que o compõem (diminui a entropia), os tijolos.

Imagine agora esse mesmo prédio sendo demolido, bastam poucas horas ou até segundos, no caso de uma implosão.

Termodinamicamente falando, a demolição é extremamente favorável, pois vai diminuir a entalpia (a altura dos andares é reduzida) e aumentar a entropia (ao final temos uma pilha de tijolos desordenados).

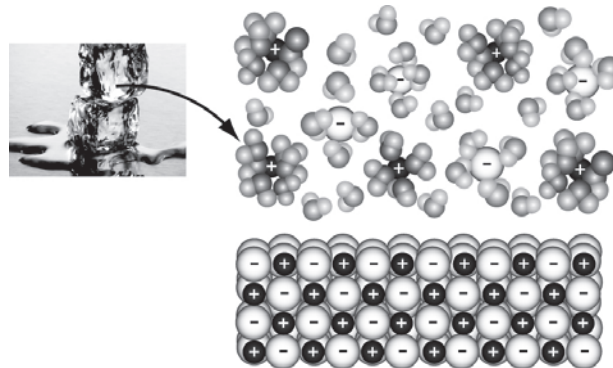
As reações químicas espontâneas seguem no sentido da diminuição de energia ou do aumento da entropia. Veja o exemplo da água:

No gelo, as moléculas são muito bem ordenadas por causa das pontes de hidrogênio. Portanto, o gelo tem uma entropia baixa. À medida que o gelo derrete, quebram-se as forças intermoleculares (requer energia), mas a ordem é interrompida (então a entropia aumenta). Apesar de ser um processo endotérmico, o gelo derrete espontaneamente à temperatura ambiente, pois a água é mais desorganizada do que ele.

Existe um equilíbrio entre a energia (entalpia) e as considerações de entropia.

Veja outro exemplo, quando um sólido iônico ( $\text{NaCl}$ , por exemplo) é colocado na água, duas coisas acontecem: a água se organiza em hidratos em torno dos íons (então a entropia diminui) e os íons no cristal se dissociam (os íons hidratados são menos ordenados do que o cristal, então a entropia aumenta). Assim, a ordenação da água em torno dos íons é compensada pela desordem dos íons na solução em relação ao cristal e o processo de dissolução é espontâneo.





**Figura 57** Dissolução do NaCl.

Fonte: BROWN, T. et al. Química - A Ciência Central. 9 ed. São Paulo: Pearson Editora, 2005, p. 688.

Geralmente, quando um aumento na entropia em um processo está associado a uma diminuição na entropia em outro sistema, predomina o aumento em entropia.

Como a entalpia, a entropia é uma função de estado, logo interessa saber apenas as condições inicial e final do processo e não o número de etapas ou a rota química seguida.

$$\text{Para um sistema: } \Delta S = S_{\text{final}} - S_{\text{inicial}}$$

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

## 6.14 Entropia e a segunda lei da termodinâmica

A segunda lei da termodinâmica explica a razão dos processos espontâneos terem um sentido, apesar de muitas vezes a variação de calor ( $\Delta H$ ) ser desfavorável.

De acordo com esta lei: “a quantidade de entropia de qualquer sistema isolado termodinamicamente tende a aumentar com o tempo, até alcançar um valor máximo”. Mais sensivelmente, quando uma parte de um sistema fechado interage com outra parte, a energia tende a dividir-se por igual, até que o sistema alcance um equilíbrio energético.

Enquanto a primeira lei da termodinâmica estabelece a conservação de energia em qualquer transformação, a segunda lei estabelece condições para que as transformações termodinâmicas possam ocorrer.

Em outras palavras, podemos assim resumir a segunda lei: em qualquer processo espontâneo, a entropia do universo aumenta.

Algumas características interessantes da entropia:

- A variação de entropia do universo é a soma da variação de entropia do sistema e a variação de entropia da vizinhança:

$$\Delta S_{\text{univ}} = \Delta S_{\text{sis}} + \Delta S_{\text{viz}};$$

- Diferentemente da energia, a entropia não é conservada e está sempre aumentando;
- Para um processo reversível, a variação de entropia é nula:  $\Delta S_{\text{univ}} = 0$ ;
- Para um sistema isolado:
  - $\Delta S_{\text{sis}} = 0$  para um processo reversível;
  - $\Delta S_{\text{sis}} > 0$  para qualquer processo espontâneo.

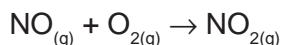
Para entender melhor, vamos usar outro exemplo do nosso dia a dia: imagine que você resolveu organizar a sua mesa de trabalho, arquivar papéis, colocar lápis e canetas em seus devidos lugares, descartar anotações ultrapassadas etc.

Se pensarmos na mesa como um sistema, a entropia do sistema diminuiu com toda certeza. Porém, para atingir seu objetivo você, como parte da vizinhança, teve de metabolizar alimentos para realizar o trabalho de arrumá-la. Além disso, durante o processo você também gerou calor, liberado no ar ao seu redor. Esses efeitos levam a um aumento da entropia na vizinhança.

A segunda lei diz exatamente isso, o aumento da entropia da vizinhança deve ser maior que a diminuição da entropia do sistema, de tal forma que  $\Delta S_{\text{univ}} > 0$ .

Agora vamos pensar molecularmente na entropia. Entre os estados físicos da matéria, um gás é menos ordenado do que um líquido, que é menos ordenado do que um sólido.

Qualquer processo que aumenta o número de moléculas de gás leva a um aumento em entropia. Da mesma forma, diminuir o número de moléculas diminui a desordem do sistema. Por exemplo: quando  $\text{NO}_{(g)}$  reage com  $\text{O}_{2(g)}$  para formar  $\text{NO}_{2(g)}$ , o número total de moléculas de gás diminui e a entropia diminui.



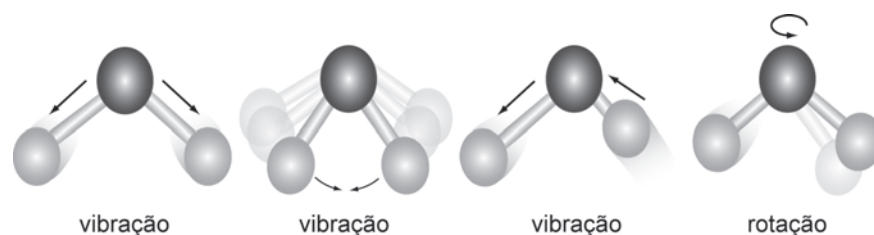
Tentaremos, agora, entender o que tem a ver entropia e química.

Primeiramente, precisamos saber que existem três modos atômicos de movimento:

- Translação: o movimento de uma molécula de um ponto no espaço para outro;

- Vibração: o encurtamento e o alongamento de ligações, incluindo a mudança nos ângulos de ligação;
- Rotação: o giro de uma molécula em torno de algum eixo.

Necessita-se de energia para fazer uma molécula sofrer translação, vibração ou rotação. Porém, aumentar o movimento de uma molécula, através do incremento de seus estados vibracionais, significa aumentar seus graus de liberdade. Em outras palavras, quanto mais energia é estocada na translação, vibração e rotação, maiores são os graus de liberdade e maior é a entropia.



**Figura 58** Modos atômicos de movimento.

Fonte: BROWN, T. et al. Química - A Ciência Central. 9 ed. São Paulo: Pearson Editora, 2005, p. 694.

Como o movimento molecular está diretamente relacionado aos graus de liberdade e conseqüentemente ao aumento da temperatura (pois aumento da temperatura significa aumento nos movimentos das moléculas), se diminuirmos a temperatura de um corpo, diminuiremos os movimentos de suas partículas e, por conseqüência, seu estado de desordem, ou seja, diminuiremos sua entropia.

Como no cristal perfeito a ordem é máxima, a entropia de um cristal perfeito a 0 K é zero pois não há translação, rotação ou vibração de moléculas. Conseqüentemente, esse é um estado de perfeita ordem (terceira lei da termodinâmica). À medida que aquecemos uma substância a partir do zero absoluto, a entropia deve aumentar.

O que acontece com a entropia quando aquecemos um corpo?

Aquecendo um sólido, a entropia aumenta gradativamente com o aumento da temperatura até o ponto de fusão. Quando o sólido funde, os átomos ou moléculas podem mover-se livremente por todo o volume da substância. Os graus de liberdade aumentam acentuadamente. Depois da fusão de todo o sólido, a temperatura volta a aumentar e, conseqüentemente, a entropia continua aumentando.

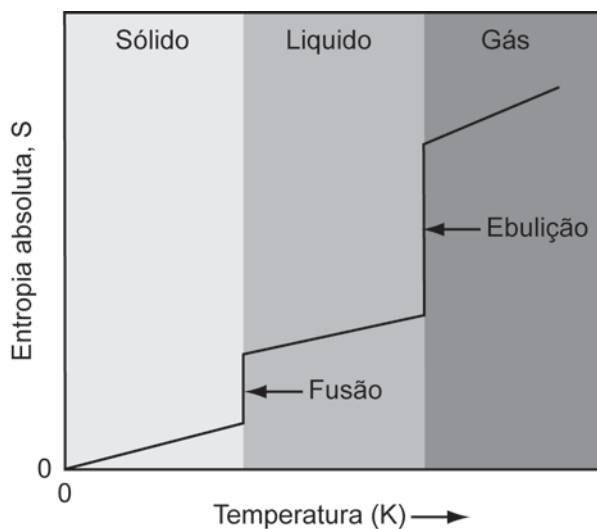
No ponto de ebulição ocorre outro aumento abrupto da entropia, resultante do volume aumentado em que as moléculas podem se encontrar agora (pensando em um recipiente aberto, o novo volume inclui a atmosfera e não apenas

o recipiente que continha o líquido). Aumento de volume significa aumento da liberdade das partículas. Após a ebulição, o aumento da temperatura significa um incremento na entropia do gás devido ao aumento da energia cinética de suas moléculas.

A entropia varia drasticamente em uma mudança de fase. Assim, a entropia de uma substância segue a ordem:  $S_{\text{sólido}} < S_{\text{líquido}} < S_{\text{gasoso}}$ .

Se existem duas formas de estado sólido diferentes para uma substância, a entropia aumenta na mudança de fase do estado sólido.

A ebulição corresponde a uma maior variação na entropia do que a fusão, pois no gás as moléculas estão muito mais desordenadas.



**Figura 59** Entropia envolvida nas mudanças de fase de uma substância.

Fonte: BROWN, T. et al. Química - A Ciência Central. 9 ed. São Paulo: Pearson Editora, 2005, p. 695.

Em suma, a entropia aumenta quando:

- Líquidos ou soluções são formados a partir de sólidos;
- Gases são formados a partir de sólidos ou líquidos;
- O número de moléculas de gás aumenta;
- A temperatura aumenta.

A entropia absoluta pode ser determinada apenas a partir de medidas complicadas e baseiam-se no ponto de referência de entropia zero ( $T = 0 \text{ K}$ , a temperatura de zero absoluto).

A entropia molar padrão,  $S^0$ , é a entropia de uma substância em seu estado padrão, similar em conceito ao  $\Delta H^0$ . O estado padrão para qualquer substância é definido como a substância pura a 298 K.

A unidade de entropia é J/mol K. Observe as unidades de  $\Delta H$ : kJ/mol. Por uma análise pura e simples das unidades já podemos perceber a dependência da entropia com a temperatura, o mesmo não ocorrendo com a entalpia.

As entropias molares padrão dos elementos não são iguais a zero.

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

$$\Delta S = nS_{\text{prod.}}^0 - mS_{\text{reag.}}^0$$

Em que m e n são os coeficientes estequiométricos dos reagentes e dos produtos, respectivamente.

## 6.15 Energia livre de Gibbs

Observamos que a determinação para que um processo endotérmico seja também espontâneo é o aumento da entropia do sistema. Porém, existem processos espontâneos associados à diminuição da entropia, como a formação do NaCl a partir de seus elementos constituintes. Processos espontâneos que resultem na diminuição da entropia são sempre exotérmicos.

Então como saber se um processo é espontâneo?

A maneira de estabelecer isso foi desenvolvida por Josiah Willard Gibbs, na década de 1870, que propôs uma nova função de estado, a energia livre de Gibbs ou simplesmente energia livre, definida como:

$$G = H - TS$$

Em que T é a temperatura absoluta (0 K).

Para um processo que ocorre a uma temperatura constante, a variação de energia livre estará intrinsecamente associada à variação de energia (entalpia) e desordem (entropia) do sistema:

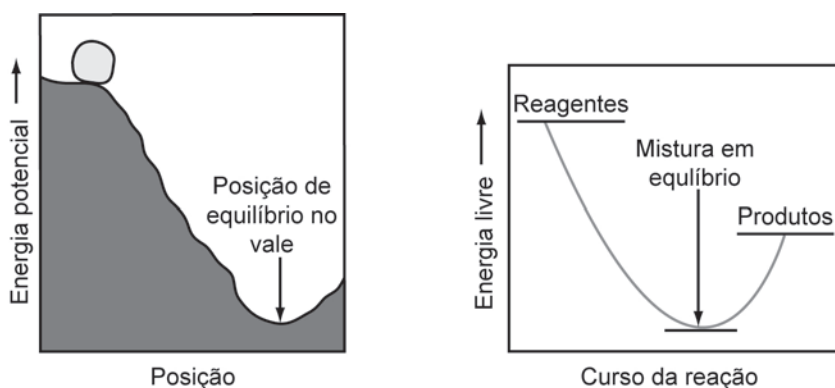
$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

Quimicamente, se os produtos de uma reação tiverem energia total final menor que os reagentes, a reação será espontânea, caso contrário, a reação inversa será espontânea. Ou seja:

- Se  $\Delta G < 0$ , então a reação direta é espontânea;
- Se  $\Delta G = 0$ , então a reação está em equilíbrio e não ocorrerá nenhuma reação líquida;
- 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.

Para uma reação, a energia livre dos reagentes diminui para um mínimo (equilíbrio) e então aumenta para a energia livre dos produtos, ocorrendo um equilíbrio entre reagentes e produtos.

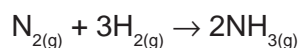
Para entender isso, imagine uma pedra rolando por um vale. À medida que a pedra rola, sua energia potencial diminui, ela passa pelo ponto de equilíbrio, mas retorna a ele devido a força gravitacional. Assim, a energia livre também tende a um mínimo de energia estabelecido pela coexistência em equilíbrio de reagentes e produtos.



**Figura 60** Correlação entre energia livre nos reagentes e nos produtos de uma reação.

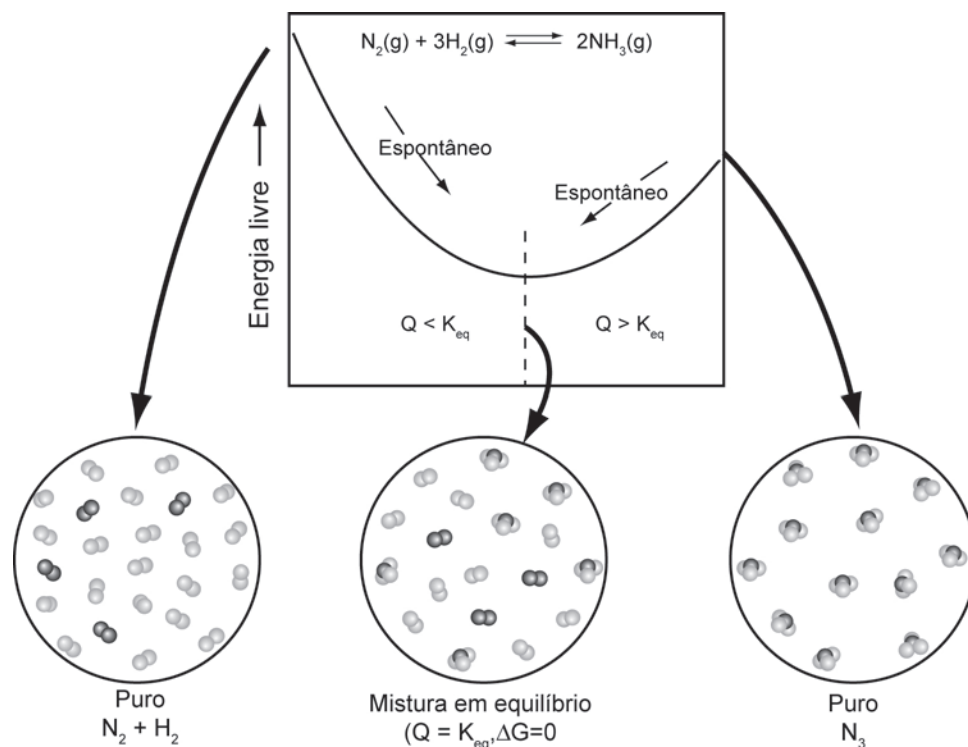
Fonte: BROWN, T. et al. Química - A Ciência Central. 9 ed. São Paulo: Pearson Editora, 2005, p. 701.

Para entender o que isso significa em uma reação química, vamos tomar como exemplo a formação de amônia a partir de nitrogênio e hidrogênio:



Inicialmente, a amônia será produzida espontaneamente pois o quociente da equação é menor que a constante de equilíbrio ( $Q < K_{eq}$  – há muito reagente e pouco produto). Porém, após um determinado tempo, a amônia reagirá espontaneamente para formar  $\text{N}_2$  e  $\text{H}_2$  ( $Q > K_{eq}$ ).

No equilíbrio,  $\Delta G = 0$  e  $Q = K_{eq}$ .



**Figura 61** Energia livre envolvida na formação da amônia a partir de seus elementos constituintes.

Fonte: BROWN, T. et al. Química - A Ciência Central. 9 ed. São Paulo: Pearson Editora, 2005, p. 702.

## 6.16 Variações na energia livre padrão

Como a entalpia e a entropia, a energia livre também é uma função de estado, portanto, interessa saber apenas as condições iniciais e finais de uma reação.

Podemos arranjar em forma de tabela as energias livres padrão de formação,  $\Delta G_f^0$  da mesma forma que fazemos para as entalpias padrão de formação, seguindo as mesmas condições padrão. Ou seja: sólido puro, líquido puro, 1 atm (gás), 1 mol L<sup>-1</sup> de concentração (solução) e  $\Delta G^0 = 0$  para os elementos.

O  $\Delta G^0$  para um processo é dado por:

$$\Delta G = nG_{\text{prod.}}^0 - mG_{\text{reag.}}^0$$

Em que m e n são os coeficientes estequiométricos dos reagentes e dos produtos, respectivamente.

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

Para processos que não são espontâneos a variação de energia livre corresponde à quantidade mínima de trabalho que deve ser realizado para que o processo ocorra.

Focando na equação  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ , sabemos que T é positivo para qualquer valor acima do zero absoluto,  $\Delta H$  e  $\Delta S$  podem ser positivos ou negativos dependendo das condições iniciais e finais. Assim:

- Se  $\Delta H < 0$  e  $\Delta S > 0$ , **então**  $\Delta G$  é sempre negativo;
- Se  $\Delta H > 0$  e  $\Delta S < 0$ , **então**  $\Delta G$  é sempre positivo;
- Se  $\Delta H < 0$  e  $\Delta S < 0$ , **então**  $\Delta G$  é negativo em baixas temperaturas;
- Se  $\Delta H > 0$  e  $\Delta S > 0$ , **então**  $\Delta G$  é negativo em altas temperaturas.

Mesmo que uma reação tenha um  $\Delta G$  negativo, ela pode ocorrer muito lentamente para ser observada. Sobre isso iremos discutir mais adiante em cinética de reações.

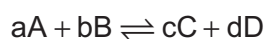
Veja na tabela abaixo como a temperatura influi diretamente na espontaneidade das reações químicas.

**Tabela 5** Efeito da temperatura na espontaneidade das reações químicas.

Efeito da temperatura na espontaneidade das reações					
$\Delta H$	$\Delta S$	$-T\Delta S$	$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$	Característica da reação	Exemplo
-	+	-	Sempre negativo	Espontânea a todas as temperaturas	$2O_3(g) \rightarrow 3O_2(g)$
+	-	+	Sempre positivo	Não espontânea a todas as temperaturas; reação inversa sempre espontânea	$3O_2(g) \rightarrow 2O_3(g)$
-	-	+	Negativo a baixas T; positivo a altas T	Espontânea a baixa T; torna-se não espontânea a altas T	$H_2O(l) \rightarrow H_2O(s)$
+	+	-	Positivo a baixas T; negativo a altas T	Não espontânea a baixas T; torna-se espontânea a altas T	$H_2O(s) \rightarrow H_2O(l)$

Fonte: BROWN, T. et al. Química - A Ciência Central. 9 ed. São Paulo: Pearson Editora, 2005, p. 705.

Ao falar em energia livre, buscamos sempre um ponto de equilíbrio, onde coexistem produtos e reagentes (lembra-se da pedra rolando pelo vale?), essa condição de equilíbrio químico pode ser expressa por meio de um quociente que correlaciona os produtos e reagente. Por exemplo, para a reação:



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



O quociente de equilíbrio será:

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

E nas condições padrão:

$\Delta G^0$  e K (constante de equilíbrio) se aplicam às condições padrão.

$\Delta G$  e Q (quociente de equilíbrio) se aplicam a quaisquer condições.

É útil determinar se as substâncias reagirão sob quaisquer condições, pois a maioria das reações químicas ocorrem em condições diferentes da padrão.

A correlação entre  $\Delta G$  e Q é dada por:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln Q$$

No equilíbrio, o quociente da reação equivalerá à constante de equilíbrio e a variação de energia livre será nula, ou seja,  $Q = K$  e  $\Delta G = 0$ , logo:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln Q$$

$$0 = \Delta G^0 + RT \ln K_{eq.}$$

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_{eq.}$$

A partir do descrito acima, podemos concluir:

- Se  $\Delta G^0 < 0$ , logo  $K > 1$ ;
- Se  $\Delta G^0 = 0$ , logo  $K = 1$ ;
- Se  $\Delta G^0 > 0$ , logo  $K < 1$ .

Sobre constantes de equilíbrio de reações químicas haverá uma abordagem suficientemente detalhada na disciplina de Química Analítica. Aqui nos interessa saber que esta constante e a energia livre estão intrinsecamente relacionadas e que esta relação possibilita ou não a ocorrência das reações químicas.

## 6.17 Considerações finais

Nesta unidade buscamos entender que a termodinâmica é a área da química responsável por prever a ocorrência ou não de uma reação química. Vimos que não basta o calor envolvido na reação ser favorável à reação. Temperatura e a entropia são determinantes na reação.

A energia realmente envolvida em uma reação está associada a três fatores, temperatura, calor (entalpia) e desordem (entropia).

Entalpia e entropia são funções de estado, portanto a energia livre também será. Ou seja, basta-nos saber as condições iniciais e finais da reação química e seremos capazes de prever sua ocorrência.

É preciso ter em mente que o favorecimento termodinâmico de uma reação nos mostra apenas que ela deve ocorrer, mas não nos diz o tempo necessário para sua ocorrência.



# **UNIDADE 7**

Cinética química



## 7.1 Primeiras palavras

Vimos na unidade anterior que existem fatores que promovem ou impedem uma reação química. Agora vamos ver os fatores que afetam a velocidade de uma reação e de que maneira o controle das condições experimentais é importante para acelerar ou diminuir a velocidade de uma reação.

A cinética química é o estudo da velocidade na qual as reações químicas ocorrem e dos fatores que afetam essa velocidade.

Aumentar a velocidade de reação significa aumentar o número de colisões ou choques efetivos entre as partículas, ou seja, aquele que realmente permite a quebra de ligações nos reagentes e a formação de novas ligações nos produtos.

A velocidade de uma reação é definida como a variação que ocorre em um determinado intervalo de tempo na concentração (ou pressão parcial, no caso dos gases) de um ou mais reagentes ou produtos.

Nesta nova etapa, vamos ver como a temperatura, a concentração, a pressão, o tamanho de partículas, o choque etc. afetam uma reação química.

## 7.2 Problematizando o tema

Para entender de forma rápida e simples a diferença entre o que estudamos em termodinâmica e o que vamos estudar agora, imagine uma vasilha com água para ferver. É óbvio que após um tempo isso acontecerá, a termodinâmica nos diz isso. Para entender o papel da cinética, imagine o aquecimento dessa vasilha com um isqueiro ou com um maçarico. De imediato você já imaginou que o maçarico propicia condições (através da grande quantidade de energia fornecida) para que a ebulição comece em um tempo menor. Isso é cinética química.

Certamente você já viu um pedaço de lã de aço sendo incendiado. Você já se perguntou por que a lã queima com facilidade e uma barra de ferro sob as mesmas condições aquece mas não sofre oxidação de forma tão intensa?

A reação química acontece? Sim? Sob quais condições ela é mais lenta ou mais rápida? É isso que vamos tentar decifrar agora.

## 7.3 Fatores que afetam a velocidade das reações

Algumas condições são determinantes na velocidade das reações químicas:

- O estado físico do reagente: para ocorrer a reação química, as partículas precisam estar em contato. Quanto mais rapidamente elas se chocam, mais rápida é a reação. A maioria das reações que consideramos é homogênea, envolvendo gases ou soluções líquidas. Porém, quando os reagentes estão em fases diferentes (sólido e líquido, sólido e gás, por exemplo) a reação se limita à área de contato entre eles. Assim, reações que envolvem sólidos tendem a ser mais rápidas se o sólido estiver pulverizado. Um bom exemplo: um medicamento tomado na forma de pó se dissolverá no estômago e atingirá a corrente sanguínea mais rapidamente que um comprimido.
- As concentrações (pressões) dos reagentes: elevar a concentração dos reagentes líquidos ou a pressão dos reagentes gasosos significa aumentar o número de choques efetivos entre as partículas, aumentando, portanto, a velocidade da reação.
- A temperatura na qual a reação ocorre: aumentar a temperatura significa aumentar o número de colisões efetivas devido ao aumento da energia cinética (aquela relacionada com a velocidade), acelerando, portanto, a velocidade da reação. Eis a razão de refrigerarmos produtos perecíveis: o abaixamento da temperatura inibe as reações das bactérias e fungos presentes no alimento.
- A presença de um catalisador: catalisadores são substâncias que aceleram as reações químicas sem serem consumidos no processo. Eles afetam os mecanismos (as formas) de colisão entre as partículas. As enzimas são um bom exemplo de catalisadores biológicos cruciais para nossa vida.

## 7.4 Velocidades de reações

Da mesma forma que aferimos a velocidade de um carro, podemos aferir a velocidade de uma reação química. Se no carro consideramos seu ponto inicial e final e o tempo gasto, assim também o fazemos na velocidade da reação, aferimos a concentração inicial e final do reagente ou produto e o tempo gasto para chegar até essa condição final.

Existem duas maneiras de medir a velocidade da reação  $A \rightarrow B$ :

- A velocidade na qual o produto é formado (por exemplo, a variação na quantidade de matéria de B por unidade de tempo);

$$\text{Velocidade média em relação a B} = \frac{\Delta[B]}{\Delta t}$$

- A velocidade na qual os reagentes são consumidos (por exemplo, a variação na quantidade de matéria de A por unidade de tempo).

$$\text{Velocidade média em relação a A} = - \frac{\Delta[A]}{\Delta t}$$

Note o sinal negativo na expressão da velocidade de consumo do reagente. Sua presença é necessária, pois não se pode falar em velocidade negativa, mas ao considerarmos o consumo de A, temos que a quantidade final será menor que a inicial, logo, a variação ( $[A]_{\text{final}} - [A]_{\text{inicial}}$ ) será negativa. Além disso, a velocidade de consumo de A e formação de B são proporcionais. Assim, a presença do sinal negativo corrige essa distorção.

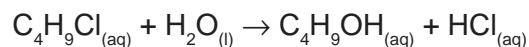
A unidade para a velocidade média é mol/L s, ou, mol L<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>.

As unidades mais utilizadas para a velocidade são relativas à concentração em quantidade de matéria. Já que o volume é constante, a concentração em quantidade de matéria e a quantidade de matéria são diretamente proporcionais, ou seja:  $C = n/V$ , como V é constante, C e n são proporcionais.

É importante perceber que os dados cinéticos são sempre obtidos e calculados a partir de experimentos. É impossível determinar empiricamente a velocidade de uma reação.

Assim, para facilitar o entendimento do assunto, iremos sempre trabalhar com exemplos reais.

Para entender como calcular a velocidade de reação vamos considerar o exemplo da reação do cloreto de butila com água, cuja reação e dados experimentais são:



**Tabela 6** Dados de velocidade de reação para o C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>OH com água.

Dados de velocidade para a reação de C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> Cl com água		
Tempo, t (s)	[C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> Cl] (mol/L)	Velocidade média (mol L/s)
0,0	0,1000	
50,0	0,0905	1,9 × 10 <sup>-4</sup>
100,0	0,0820	1,7 × 10 <sup>-4</sup>
150,0	0,0741	1,6 × 10 <sup>-4</sup>
200,0	0,0671	1,4 × 10 <sup>-4</sup>
300,0	0,0549	1,22 × 10 <sup>-4</sup>
400,0	0,0448	1,01 × 10 <sup>-4</sup>
500,0	0,0368	0,80 × 10 <sup>-4</sup>
800,0	0,0200	0,560 × 10 <sup>-4</sup>
10.000	0	

Fonte: BROWN, T. et al. Química - A Ciência Central. 9 ed. São Paulo: Pearson Editora, 2005, p. 486.



Podemos calcular a velocidade média em termos do desaparecimento do  $C_4H_9Cl$ .

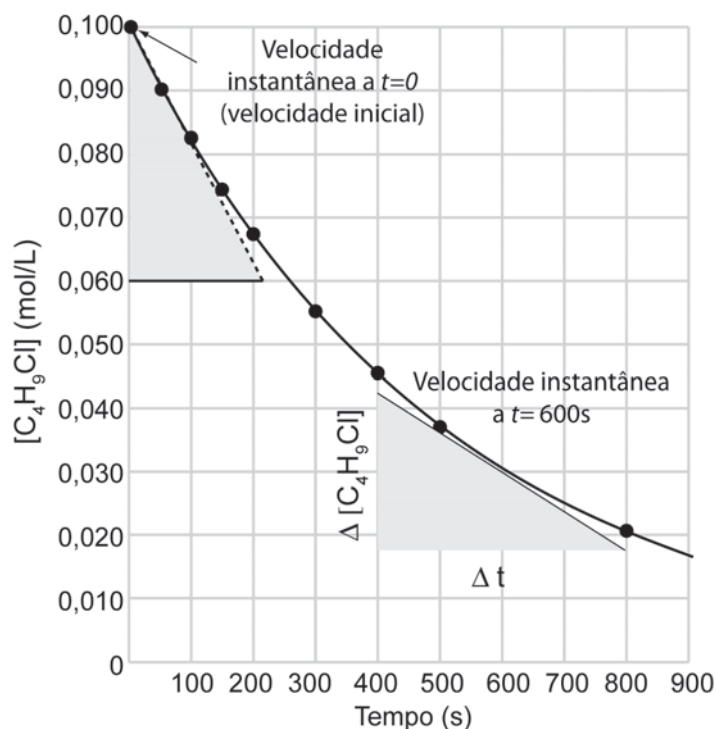
A velocidade média diminui com o tempo porque a concentração do reagente está diminuindo.

A representação gráfica da diminuição da concentração do cloreto de butila com o tempo permite-nos observar que:

- A velocidade a qualquer instante (velocidade instantânea) é a inclinação da tangente da curva;
- No instante  $t = 0$ , a velocidade instantânea é chamada velocidade inicial da reação.

Observe que a velocidade instantânea é diferente da velocidade média. Por exemplo, imagine que você dirigiu 160 km em 2 horas, sua velocidade média será de  $80 \text{ km h}^{-1}$ , mas a velocidade em um dado momento é aquela marcada pelo velocímetro do carro.

Geralmente chamamos a velocidade instantânea de velocidade.



**Gráfico 5** Velocidade de reação entre o  $C_4H_9OH$  e água com o decorrer do tempo.

Fonte: BROWN, T. et al. Química - A Ciência Central. 9 ed. São Paulo: Pearson Editora, 2005, p. 487.

Gráficos são bastante úteis para fazer o cálculo da velocidade instantânea.

Veja o exemplo do cálculo da velocidade instantânea em  $t = 600$  s ilustrado no gráfico. A inclinação do gráfico (a tangente) nos dá a velocidade da reação naquele momento:

$$v = \frac{\Delta[\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}]}{\Delta t} = \frac{(0,017 - 0,042)\text{mol/L}}{(800 - 400)\text{s}}$$

$$v = 6,2 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Para a reação:  $\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} \rightarrow \text{C}_4\text{H}_9\text{OH}_{(\text{aq})} + \text{HCl}_{(\text{aq})}$ , sabemos que:

$$\text{Velocidade} = -\frac{\Delta[\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}]}{\Delta t} = \frac{\Delta[\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}]}{\Delta t}$$

Isso acontece porque todos os coeficientes estequiométricos de reagentes e produtos é 1, mas o que acontece quando essa relação é diferente?

Veja mais um exemplo:  $2\text{HI}_{(\text{g})} \rightarrow \text{H}_{2(\text{g})} + \text{I}_{2(\text{g})}$

Podemos medir a velocidade da reação a partir dos produtos ou reagentes, mas para cada 2 mols de HI consumidos é produzido apenas 1 mol de  $\text{H}_2$  ou  $\text{I}_2$ . Assim, para igualar as velocidades precisamos dividir a velocidade de desaparecimento de HI por 2, ou seja:

$$v = -\frac{1}{2} \frac{\Delta[\text{HI}]}{\Delta t} = \frac{\Delta[\text{H}_2]}{\Delta t} = \frac{\Delta[\text{I}_2]}{\Delta t}$$

Em geral, para  $a\text{A} + b\text{B} \rightarrow c\text{C} + d\text{D}$

$$\text{Velocidade} = -\frac{1}{a} \frac{\Delta[\text{A}]}{\Delta t} = -\frac{1}{b} \frac{\Delta[\text{B}]}{\Delta t} = \frac{1}{c} \frac{\Delta[\text{C}]}{\Delta t} = \frac{1}{d} \frac{\Delta[\text{D}]}{\Delta t}$$

Geralmente, as velocidades aumentam à medida que as concentrações aumentam. Veja outro exemplo:  $\text{NH}_4^+_{(\text{aq})} + \text{NO}_2^-_{(\text{aq})} \rightarrow \text{N}_{2(\text{g})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$

Podemos estudar a velocidade dessa reação a partir de qualquer reagente ou produto e ela deve ser igual em qualquer situação.

Tabulando a velocidade inicial da reação para várias concentrações, podemos observar que:

a. se dobrarmos  $[\text{NH}_4^+]$ , mantendo  $[\text{NO}_2^-]$  constante,  $v$  dobra (experimentos 1 e 2);

- b. se quadruplicarmos  $[\text{NH}_4^+]$ ,  $v$  quadruplica (experimentos 1 e 3) e assim por diante, indicando que  $v$  é diretamente proporcional a  $[\text{NH}_4^+]$ .  
Se fizermos o mesmo com  $[\text{NO}_2^-]$  percebe-se um comportamento semelhante, indicando que  $v$  também é diretamente proporcional a  $[\text{NO}_2^-]$ .

**Tabela 7** Dados da velocidade de reação de íons amônio e nitrito em água.

Dados da velocidade para a reação de íons amônio e nitrito em água a 25 °C			
Número do experimento	Concentração inicial de $\text{NH}_4^+$ (mol/L)	Concentração inicial de $\text{NO}_2^-$ (mol/L)	Velocidades iniciais observadas ( $\text{mol L}^{-1} \text{s}^{-1}$ )
1	0,0100	0,200	$5,4 \cdot 10^{-7}$
2	0,0200	0,200	$10,8 \cdot 10^{-7}$
3	0,0400	0,200	$21,5 \cdot 10^{-7}$
4	0,0600	0,200	$32,3 \cdot 10^{-7}$
5	0,200	0,0202	$10,8 \cdot 10^{-7}$
6	0,200	0,0404	$21,6 \cdot 10^{-7}$
7	0,200	0,0606	$32,4 \cdot 10^{-7}$
8	0,200	0,0808	$43,3 \cdot 10^{-7}$

Fonte: BROWN, T. et al. Química - A Ciência Central. 9 ed. São Paulo: Pearson Editora, 2005, p. 490.

Concluimos, então, que a velocidade é proporcional às concentrações de amônio e nitrito, ou seja:

$$v \propto [\text{NH}_4^+][\text{NO}_2^-]$$

Adicionando-se a constante de proporcionalidade, temos:

$$v = k[\text{NH}_4^+][\text{NO}_2^-]$$

A constante  $k$  é a constante de velocidade da reação. A essa equação chama-se lei de velocidade para a reação

Para uma reação geral com a lei da velocidade:

$$V = k[\text{reagente A}]^m[\text{reagente B}]^n$$

Dizemos que a reação é de ordem  $m$  no reagente A e  $n$  no reagente B.

A ordem total de reação é  $m + n + \dots$

No caso da reação entre amônio e nitrito, a ordem de reação é  $1 + 1 = 2$ .

Uma reação pode ser de ordem zero se  $m, n, \dots$  forem zero.

Observe que os valores dos expoentes (ordens) têm que ser determinados experimentalmente. Eles não estão simplesmente relacionados com a estequiometria.

## 7.5 Uso das velocidades iniciais para determinar as leis de velocidade

A lei de velocidade para qualquer reação química só pode ser feita experimentalmente e não pode ser prevista simplesmente olhando a equação. Isso é feito se observando os efeitos da variação da concentração inicial dos reagentes na velocidade.

Uma reação é de ordem zero em um reagente se a variação da concentração daquele reagente não produzir nenhum efeito.

Uma reação é de primeira ordem se, ao dobrarmos a concentração, a velocidade dobrar.

Uma reação é de ordem  $n$  se, ao dobrarmos a concentração, a velocidade aumentar de  $2^n$ .

Observe que a velocidade de reação depende da concentração, porém a constante de velocidade não depende.

## 7.6 Reações de primeira ordem

Reação de primeira ordem é aquela cuja velocidade depende da concentração de um reagente apenas.

Para uma reação de primeira ordem, a velocidade duplica à medida que a concentração de um reagente é duplicada.

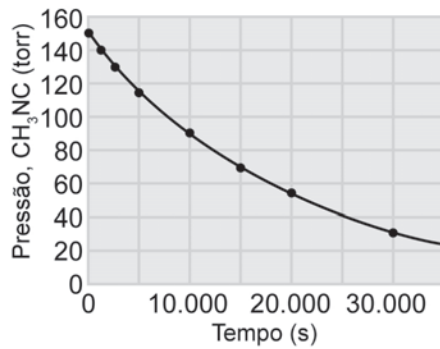
Para uma reação  $A \rightarrow$  produtos:

$$v = \frac{-\Delta[A]}{\Delta t} = K[A]$$

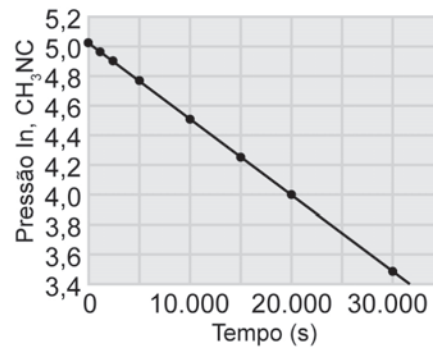
Utilizando a operação de cálculo de integração temos:  $\ln[A]_t = -kt + \ln[A]_0$ .

Analogamente à equação da reta ( $y = b + ax$ ), uma representação gráfica de  $\ln[A]_t$  versus  $t$  é uma linha reta com inclinação  $-k$  e intercepta o eixo de  $\ln[A]$  em  $\ln[A]_0$ .

No caso anterior utilizamos o logaritmo natural,  $\ln$ , que é o log na base  $e$ .



(a)



(b)

**Gráfico 6:** (a) Variação de pressão com o decorrer do tempo. (b) Logaritmo da pressão com o decorrer do tempo.

Fonte: BROWN, T. et al. Química - A Ciência Central. 9 ed. São Paulo: Pearson Editora, 2005, p. 497.

Observe como a integração facilita nossos estudos, a curva P x t (gráfico a) torna-se uma reta com coeficientes linear e angular conhecidos no gráfico lnP x t (gráfico b)

## 7.7 Reações de segunda ordem

Uma reação de segunda ordem é aquela cuja velocidade depende da concentração de um reagente elevado à segunda potência ( $A \rightarrow$  produtos ou  $A + B \rightarrow$  produtos, sendo segunda ordem em relação a um e ordem zero em relação a outro.) ou da concentração de dois reagentes diferentes, cada um elevado à primeira potência ( $A + B \rightarrow$  produtos).

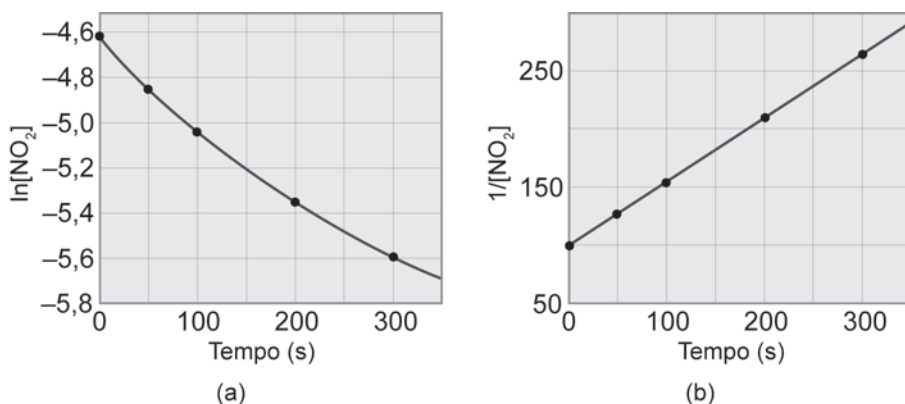
Para uma reação de segunda ordem com apenas um reagente temos:

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

Cuja integral será:

$$\frac{1}{[A]_t} = kt + \frac{1}{[A]_0}$$

Um gráfico de  $1/[A]_t$  x t é uma linha reta com inclinação k e intercepta o eixo em  $1/[A]_0$ .



**Gráfico 7:** (a) Logaritmo da concentração de NO<sub>2</sub> com o decorrer do tempo. (b) Função inversa da concentração de NO<sub>2</sub> com o decorrer do tempo.

Fonte: BROWN, T. et al. Química - A Ciência Central. 9 ed. São Paulo: Pearson Editora, 2005, p. 498.

Para uma reação de segunda ordem, um gráfico de  $\ln[A]_t$  x t não é linear, mas o gráfico  $1/[A]$  é linear com coeficientes linear e angular conhecidos graficamente.

## 7.8 Meia-vida

Meia-vida é o tempo necessário para que a concentração de um reagente diminua para a metade do seu valor inicial.

Para um processo de primeira ordem,  $t_{1/2}$  é o tempo gasto para  $[A]_0$  alcançar  $1/2[A]_0$  e depende apenas de k, não sendo afetada pela concentração inicial dos reagentes.

Matematicamente:

$$t_{1/2} = -\frac{\ln\left(\frac{1}{2}\right)}{k} = \frac{0.693}{k}$$

O conceito de meia-vida é bastante útil em decaimento radioativo, e isso será abordado na última unidade deste livro.

Vamos buscar entender graficamente o tempo de meia vida por meio da reação de rearranjo do isocianeto de metila:  $\text{CH}_3\text{NC} \rightarrow \text{CH}_3\text{CN}$ . Na primeira meia-vida, metade da amostra inicial reagiu. Na segunda meia-vida, metade da quantidade restante reage, restando um quarto da amostra e assim sucessivamente.

Ao contrário das reações de primeira ordem, para uma reação de segunda ordem a meia-vida depende da concentração inicial dos reagentes e, consequentemente, varia à medida que a reação avança.

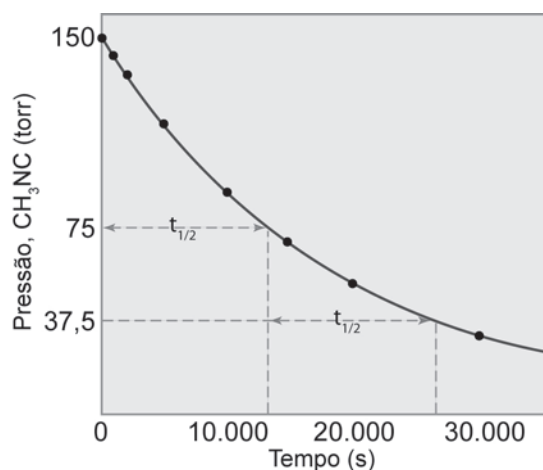
Matematicamente, a meia vida de uma reação de segunda ordem é:

$$t_{1/2} = -\frac{\ln\left(\frac{1}{2}\right)}{k} = \frac{0.693}{k}$$

## 7.9 Velocidade de reação e temperatura modelo de colisão

A maior parte das reações fica mais rápida à medida que a temperatura aumenta. (Por exemplo, a comida estraga quando não é refrigerada).

Observe o gráfico  $k \times T$  para a reação de primeira ordem  $\text{CH}_3\text{NC} \rightarrow \text{CH}_3\text{CN}$ ,  $k$  aumenta rapidamente, quase dobrando de valor a cada  $10^\circ\text{C}$ .



**Gráfico 8** Velocidade de reação de interconversão do  $\text{CH}_3\text{NC}$  em  $\text{CH}_3\text{CN}$  com decorrer do tempo.

Fonte: BROWN, T. et al. Química - A Ciência Central. 9 ed. São Paulo: Pearson Editora, 2005, p. 498.

Uma vez que a lei da velocidade não contém nenhum termo de temperatura, a constante de velocidade deve depender da temperatura.

Considere a reação de primeira ordem  $\text{CH}_3\text{NC} \rightarrow \text{CH}_3\text{CN}$ . À medida que a temperatura aumenta de  $190^\circ\text{C}$  para  $250^\circ\text{C}$ , a constante de velocidade aumenta de  $2,52 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  para  $3,16 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ .

O efeito da temperatura é bastante drástico. Por quê?

As velocidades das reações são afetadas pela concentração e pela temperatura. Por quê?

Como vimos nas unidades anteriores, para ocorrer uma reação química é necessário o contato entre os reagentes, de forma que eles possam se

recombinar formando os produtos. A energia cinética, portanto, a velocidade desses choques, também precisa ser suficientemente alta para possibilitar o rompimento de uma ligação e o surgimento de outra. Aumentar a concentração significa aumentar o número de colisões efetivas (aquelas que formam produtos) e aumentar a temperatura significa fornecer mais energia cinética aos reagentes, possibilitando o rompimento das ligações.

O objetivo da teoria de colisões é desenvolver um modelo que explique o motivo pelo qual a velocidade das reações aumenta com o aumento da concentração e da temperatura.

Resumindo o modelo de colisão em poucas palavras: para que as moléculas reajam, elas devem colidir.

Neste sentido, algumas condições podem ser levadas em conta para favorecer a reação:

- Quanto maior o número de colisões, maior a velocidade;
- Quanto mais moléculas estiverem presentes, maior a probabilidade de colisão e maior a velocidade;
- Quanto mais alta a temperatura, mais energia disponível para as moléculas e maior a velocidade dessas moléculas.

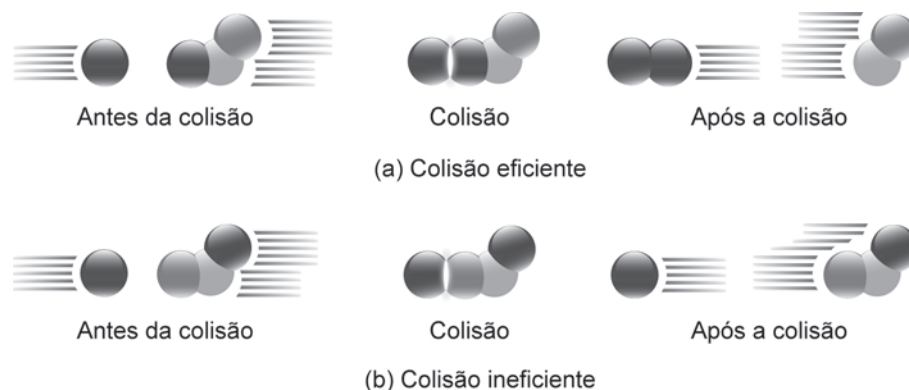
Complicação: nem todas as colisões levam aos produtos. Na realidade, somente uma pequena fração das colisões levam ao produto.

## 7.10 Fator orientação

Para que uma reação ocorra, as moléculas dos reagentes devem colidir com a orientação correta e com energia suficiente para formar os produtos.

Considere o exemplo:  $\text{Cl} + \text{NOCl} \rightarrow \text{NO} + \text{Cl}_2$ . Existem duas maneiras possíveis para que os átomos de Cl e as moléculas de NOCl possam colidir; uma é efetiva; a outra não é. Veja as ilustrações, para ser efetiva a colisão precisa colocar os dois átomos de Cl juntos.





**Figura 62** Exemplos de colisão efetiva e não efetiva entre Cl e NOCl.

Fonte: BROWN, T. et al. Química - A Ciência Central. 9 ed. São Paulo: Pearson Editora, 2005, p. 501.

## 7.11 Energia de ativação

Svante Arrhenius, em 1887, sugeriu que as moléculas devem possuir uma quantidade mínima de energia para que elas reajam. Por quê?

Para que formem produtos, as ligações devem ser quebradas nos reagentes e essa quebra de ligação requer energia.

De acordo com a teoria das colisões, a energia para quebra dessas ligações vem da energia cinética das moléculas. Essa energia pode ser usada para esticar, dobrar e quebrar ligações, levando às reações químicas.

Quando a velocidade das moléculas é baixa, elas simplesmente colidem entre si, sem qualquer alteração. Para ocorrer a reação, as moléculas que colidem devem ter energia cinética maior ou igual a um valor mínimo.

A essa energia mínima necessária para iniciar uma reação química, chama-se energia de ativação ( $E_a$ ) e seu valor varia de reação para reação.

Considere como exemplo o rearranjo do isocianeto de metila:



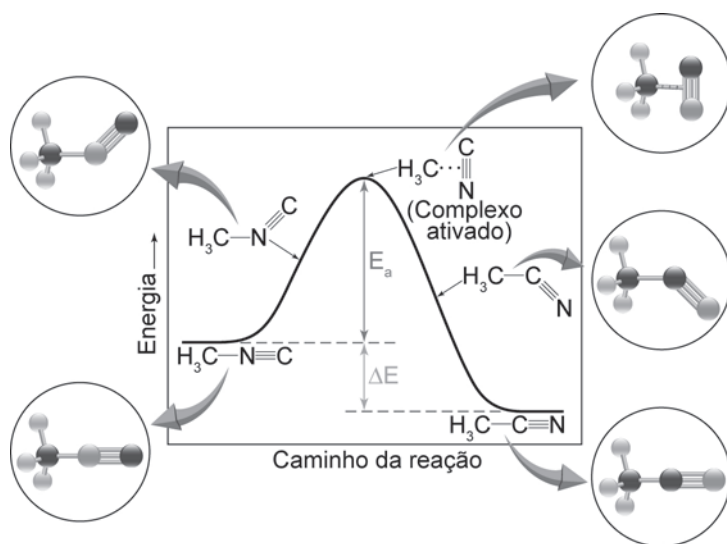
No  $\text{H}_3\text{C}-\text{N} \equiv \text{C}$ , a ligação  $\text{C}-\text{N} \equiv \text{C}$ , dobra-se até que a ligação  $\text{C} \equiv \text{N}$  se quebre e a parte  $\text{N}-\text{C}$  esteja perpendicular à parte  $\text{H}_3\text{C}$ . Esta estrutura é denominada complexo ativado ou estado de transição.

A energia necessária para a dobra e a quebra acima é a energia de ativação,  $E_a$ .

Uma vez que a ligação C–N é quebrada, a parte N°C pode continuar a girar formando uma ligação C–C≡N.

Observe graficamente o que acontece:

1. Fornece-se energia ao sistema de maneira a elevar sua energia até a ruptura da ligação C–N e a formação do complexo ativado;
2. Ocorre ruptura e o rearranjo espacial C≡N;
3. Ocorre a formação da ligação C–C com liberação de energia.



**Figura 63** Gráfico representativo de energia versus caminho da reação para a interconversão de  $\text{CH}_3\text{NC}$  em  $\text{CH}_3\text{CN}$ .

Fonte: BROWN, T. et al. Química - A Ciência Central. 9 ed. São Paulo: Pearson Editora, 2005, p. 502.

A variação de energia observada para a reação ( $\Delta E$ ) é a diferença na energia entre  $\text{CH}_3\text{NC}$  e  $\text{CH}_3\text{CN}$ .  $\Delta E$  permite inferir que a reação será exotérmica pois a quantidade de energia dos produtos é menor que a energia dos reagentes.

Observe que se uma reação direta é exotérmica ( $\text{CH}_3\text{NC} \rightarrow \text{CH}_3\text{CN}$ ), então a reação inversa é endotérmica ( $\text{CH}_3\text{CN} \rightarrow \text{CH}_3\text{NC}$ ).

A energia de ativação ( $E_a$ ) é a diferença de energia entre os reagentes,  $\text{CH}_3\text{NC}$ , e o estado de transição.

Para a reação inversa, a barreira de ativação será igual a  $\Delta E + E_a$ .

A variação de energia ( $\Delta E$ ) não tem efeito sobre a velocidade, mas a energia de ativação ( $E_a$ ) afeta diretamente a velocidade, pois quanto maior for  $E_a$ , maior será a energia necessária para a formação do complexo ativado e mais difícil a reação química.

Como uma partícula ganha energia suficiente para superar a barreira de energia de ativação?

A partir da teoria cinética molecular, sabemos que, à medida que a temperatura aumenta, a energia cinética total aumenta. Aumentar a energia cinética significa aumentar o número de colisões efetivas.

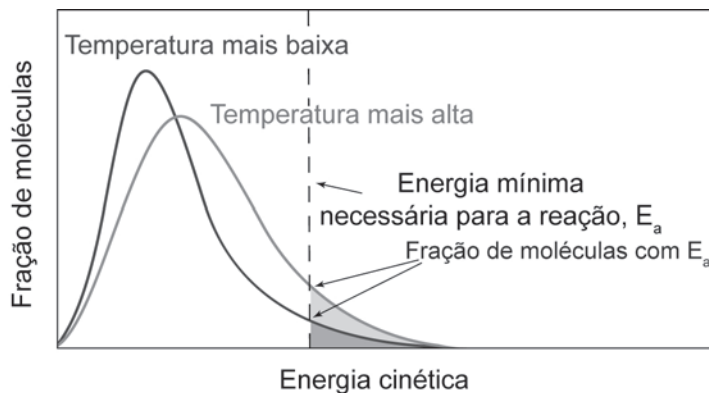
A fração de moléculas ( $f$ ) com energia igual ou maior do que  $E_a$  é:

$$f = e^{-E_a/RT}$$

Em que  $R$  é a constante dos gases (8,314 J/mol K),  $T$  é a temperatura (K) e  $E_a$  é a energia de ativação.

A partir da teoria cinética molecular, sabemos que à medida que a temperatura aumenta, a energia cinética total aumenta. Aumentar a energia cinética significa aumentar o número de colisões efetivas. A partir dessa equação podemos observar que o aumento de  $T$  significa o aumento da quantidade de moléculas ( $f$ ) com energia suficiente para superar a energia de ativação.

Observe no gráfico a seguir que a fração de moléculas que atinge a energia de ativação é maior quando a temperatura aumenta.



**Gráfico 9** Fração de moléculas reagentes com o aumento da energia cinética.

Fonte: BROWN, T. et al. Química - A Ciência Central. 9 ed. São Paulo: Pearson Editora, 2005, p. 503.

Arrhenius descobriu que, para a maioria das reações, o aumento da velocidade com o aumento da temperatura é não linear. A maior parte dos dados de velocidade de reação obedecem a equação baseada em três fatores:

1. A fração de moléculas que possuem energia igual ou maior que  $E_a$ ;
2. O número de colisões que ocorre por segundo;

3. A fração de colisões que tem orientação adequada.

$$k = Ae^{-E_a/RT}$$

Em que  $k$  é a constante de velocidade;  $E_a$  é a energia de ativação;  $R$  é a constante dos gases ( $8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ );  $T$  é a temperatura em K.

$A$  é chamada de fator de frequência, sendo constante ou quase constante com a variação de temperatura e está relacionado com a frequência de colisões e probabilidade de orientações favoráveis nas colisões.

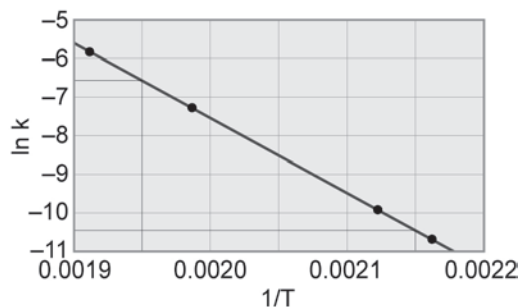
Tanto  $A$  quanto  $E_a$  são específicos para uma determinada reação.

Quando a energia de ativação ( $E_a$ ) aumenta, a constante de velocidade ( $k$ ) diminui porque a fração de moléculas que possui a energia necessária é menor. Portanto a velocidade de reação diminui quando  $E_a$  aumenta.

Se tivermos muitos dados, podemos determinar  $E_a$  e  $A$  graficamente reformulando a equação de Arrhenius, aplicando-se o logaritmo natural dos dois lados da equação:

$$\ln k = -\frac{E_a}{RT} + \ln A$$

A partir da reação anterior, um gráfico de  $\ln k \times 1/T$  terá uma inclinação de  $-E_a/R$  e interceptação de  $\ln A$ .



**Gráfico 10** Logaritmo natural da constante de velocidade *versus* o inverso da temperatura:

Fonte: BROWN, T. et al. Química - A Ciência Central. 9 ed. São Paulo: Pearson Editora, 2005, p. 506.

## 7.12 Catálise

A catálise pode ser entendida como uma mudança na velocidade de uma reação a partir da adição de uma substância (catalisador) que permite um novo caminho reacional com mais baixa energia de ativação e é recuperada ao final do processo.

Os catalisadores podem agir aumentando o número de colisões efetivas. Isto é, a partir da equação de Arrhenius: os catalisadores aumentam  $k$  através do aumento de  $A$  ou da diminuição de  $E_a$ .

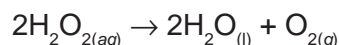
Um catalisador pode adicionar intermediários à reação. As energias de ativação para ambas as etapas devem ser mais baixas do que a energia de ativação para a reação não catalisada.

Existem dois tipos de catalisadores:

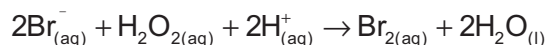
- Homogêneo: está presente na mesma fase que as moléculas dos reagentes. Os átomos de cloro são catalisadores homogêneos para a destruição do ozônio;
- Heterogêneo: existe em uma fase diferente das moléculas do reagente. Os catalisadores de PtRh<sub>(15%)</sub> empregados nos escapamentos de automóveis estão na fase sólida, mas promovem a catálise de reações dos gases do motor.

### 7.12.1 Catálise homogênea

Geralmente, os catalisadores atuam diminuindo a energia de ativação para uma reação. Por exemplo, o peróxido de hidrogênio decompõe-se muito devagar em água, porém em meio contendo Br a reação é acelerada significativamente:



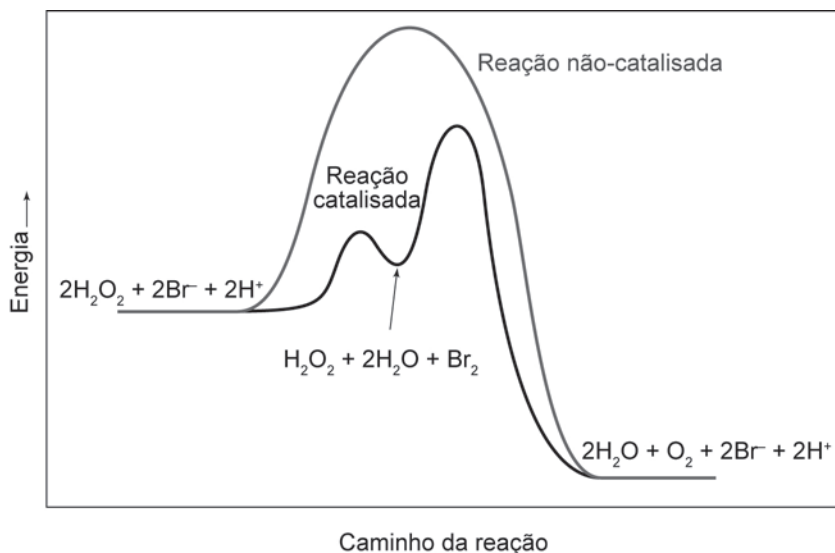
Na presença do íon de bromo, a decomposição ocorre rapidamente:



O  $\text{Br}_{2(aq)}$  é marrom.



O Br é um catalisador porque ele pode ser recuperado no final da reação.



**Gráfico 11** Caminho de reação para a catálise da reação de decomposição do peróxido de dihidrogênio.

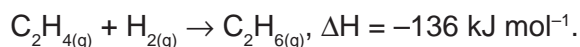
Fonte: BROWN, T. et al. Química - A Ciência Central. 9 ed. São Paulo: Pearson Editora, 2005, p. 513.

### 7.12.2 Catálise heterogênea

Como o catalisador heterogêneo está em uma fase diferente do meio reacional, a primeira etapa é a adsorção (a ligação de moléculas do reagente à superfície do catalisador). Nesta fase é estabelecido o contato do reagente com o catalisador. Como as reações ocorrem, geralmente, na superfície do catalisador, são usados métodos especiais para aumentar a área superficial do catalisador. A adsorção ocorre porque átomos ou íons na superfície de um sólido são bastante reativos.

Na prática, nem todos os átomos ou íons na superfície são reativos. Várias impurezas podem, também, ocupar esses sítios e bloquear reações adicionais. Os locais em que as partículas dos reagentes estão adsorvidos são chamados sítios ativos.

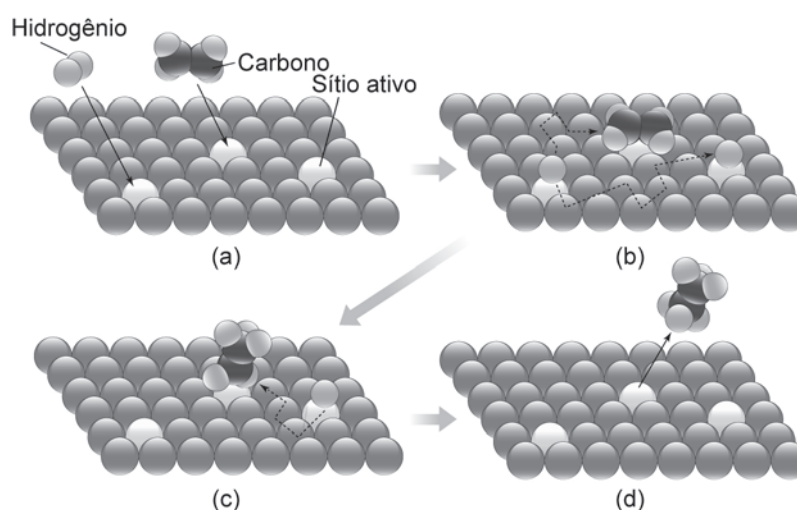
Vamos ver, como exemplo, a hidrogenação do etileno:



Observe que a reação é exotérmica, porém, a reação é lenta na ausência de um catalisador.

Na presença de um metal (Ni, Pt ou Pd) finamente dividido para aumentar a área superficial, a reação ocorre rapidamente à temperatura ambiente.

- Primeiro as moléculas de etileno e de hidrogênio são adsorvidas nos sítios ativos na superfície metálica;
- A ligação H–H se quebra e os átomos de H migram para a superfície do metal;
- Quando um átomo de H colide com uma molécula de etileno na superfície, a ligação p C–C se quebra e uma ligação s C–H se forma;
- Quando o  $C_2H_6$  é formado, ele se solta da superfície;
- Quando o etileno e o hidrogênio são adsorvidos em uma superfície, necessita-se de menos energia para quebrar as ligações e a energia de ativação para a reação é reduzida.



**Figura 64** Catálise heterogênea de hidrogenação do eteno em superfície metálica.

Fonte: BROWN, T. et al. Química - A Ciência Central. 9 ed. São Paulo: Pearson Editora, 2005, p. 514.

### 7.12.3 Enzimas

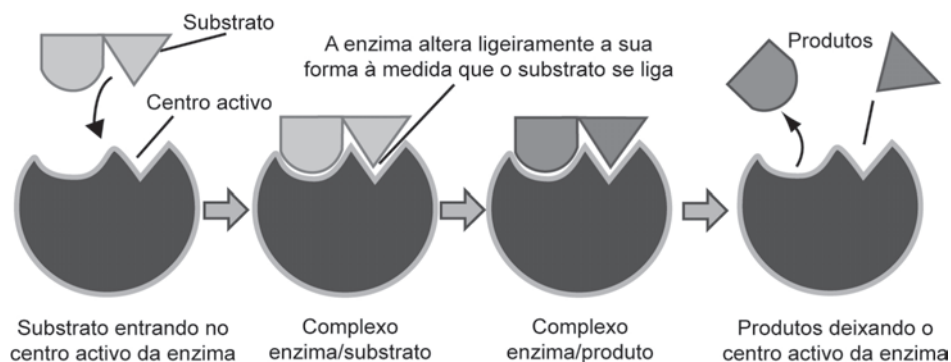
As enzimas são catalisadores biológicos com uma cinética bastante peculiar. Elas possuem formas muito específicas e, em sua maior parte, são moléculas de proteínas com massas moleculares grandes (10.000 a 10.000.000 u).

A maioria das enzimas catalisa reações muito específicas. Por um sistema conhecido como chave-fechadura, os sítios ativos reagem apenas com moléculas específicas.

Os substratos sofrem reação no sítio ativo de uma enzima. Um substrato se tranca dentro de uma enzima e ocorre uma rápida reação. Os produtos, então, saem da enzima.

Apenas os substratos que cabem dentro da “fechadura” da enzima podem ser envolvidos na reação. Se uma molécula se liga firmemente a uma enzima para que outro substrato não possa desalojá-la, então o sítio ativo é bloqueado e o catalisador é inibido (inibidores de enzimas).

As enzimas são bem mais eficientes que catalisadores não biológicos, o número de reações individuais por sítio ativo está entre 10<sup>3</sup> a 10<sup>7</sup> por segundo.



**Figura 65** Esquema chave fechadura de catálise enzimática.

Fonte: Wikipédia - Ficheiro:Induced fit diagram. Disponível em: <[http://pt.wikipedia.org/wiki/Ficheiro:Induced\\_fit\\_diagram\\_pt.svg](http://pt.wikipedia.org/wiki/Ficheiro:Induced_fit_diagram_pt.svg)>. Acesso em: 23 abr. 2012.

## 7.13 Considerações finais

Nesta unidade entendemos como determinar a velocidade de uma reação química e quais fatores podem afetar de forma positiva ou negativa tal velocidade.

Vimos, também, que tão importante quanto a viabilidade química de uma reação (termodinâmica) é a velocidade com que esta reação acontece. Economicamente, o estudo da catálise de reações é fundamental para o desenvolvimento de vários processos industriais, pois o ganho de tempo pode viabilizar ou inviabilizar um processo industrial.

Entendemos que se uma reação ocorrer em várias etapas, a etapa determinante da velocidade será sempre a mais lenta, pois é ela que exercerá maior influência no tempo de reação;

Ambientalmente, reações químicas estão sempre ocorrendo e a velocidade de ocorrência dessas reações é fundamental para o meio ambiente, um exemplo bastante prático é a deterioração da camada de ozônio, cuja reação de conversão em oxigênio é catalisada pelo cloro. Procure ver como essa reação é catalisada, você ficará surpreso com a magia da química.





# **UNIDADE 8**

Eletroquímica



## 8.1 Primeiras palavras

Veremos nesta unidade de que forma a energia envolvida na transferência de elétrons que acontece em algumas reações químicas pode ser favorável e interferir diretamente no nosso dia a dia.

Você já atentou como as reações de oxidação e redução influenciam a nossa vida? Muitas reações envolvendo transferência de elétrons tem um papel tão fundamental em nosso cotidiano e nem percebemos.

Neste tópico vamos ver como se processam as reações espontâneas de transferência de elétrons, como nas pilhas, baterias, oxidação de metais (ferrugem, por exemplo) etc. Vamos entender como acontece o processo de enferrujamento de vergalhões e tubulações e como proteger materiais férreos contra a corrosão.

Mas também vamos ver como podemos forçar uma reação química de modo a obter produtos fundamentais para o bom andamento da sociedade, através de reações de eletrólise, uma reação eletroquímica não espontânea possibilitada pelo fornecimento de energia elétrica a um sistema químico de modo a deslocá-lo desfavoravelmente de uma situação preestabelecida. Assim é com a reação de eletrólise que forma cloro, soda e hidrogênio a partir do sal de cozinha.

Vamos aprender, também, de que forma a concentração dos reagentes é importante e determinante no potencial de uma pilha ou bateria e entender que muitas vezes nem precisamos de duas substâncias para fazer uma célula voltáica, mas apenas uma espécie em concentrações diferentes.

Célula voltáica, eletrólise, corrosão, oxidação, o que significa tudo isso? Vamos aprender agora, com o material disponível aqui, outros que você pode consultar e, principalmente, com a sua perspicácia e força de vontade em tornar-se um profissional de sucesso.

## 8.2 Problematizando o tema

Você já parou para pensar como funciona uma pilha? Porque observamos claramente a oxidação do ferro, através da formação da ferrugem e não percebemos o mesmo com o alumínio ou o cobre? Já pensou como a energia elétrica proporciona o conforto do nosso dia a dia?

Sabia que nossa respiração envolve reações de oxirredução o tempo todo? Oxirredução? O que é isso?

É isso que vamos buscar entender nesta unidade. Uma ligação entre a química e a eletricidade. Reações químicas que sempre acontecem na natureza de forma espontânea e que depois de devidamente dominadas pela tecnologia humana passaram a ser utilizadas a nosso favor.

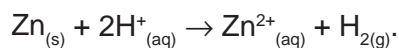
### 8.3 Reações de oxirredução

As reações de oxidorredução, oxirredução ou, simplesmente, redox (como iremos nos referir nesta unidade), estão entre as reações químicas mais importantes. São exemplos de reações redox: a oxidação do ferro (ferrugem), a fabricação de alvejante e soda, a respiração, a combustão (inclusive combustão da glicose no nosso organismo).

Até agora nos importamos com o número de átomos ou íons envolvidos em uma reação, mas a partir de agora iremos nos preocupar também com os elétrons, afinal uma reação redox envolve a transferência de elétrons de um átomo a outro. Portanto, nas reações redox, quando balanceamos uma equação química, precisamos levar em conta, também, o número de elétrons, ou seja, teremos nesta unidade a preocupação com a conservação das massas e das cargas, pois, da mesma forma que os átomos, também elétrons, não são criados ou perdidos.

O movimento de elétrons produz energia na forma de calor, luz, eletricidade etc. Quando um átomo perde elétrons seu número de oxidação aumenta, ele sofreu oxidação (termo originado de reação com o oxigênio). Quando um átomo ganha elétrons seu número de oxidação diminui, ele sofreu redução.

Vamos tentar iniciar nosso entendimento por meio de um exemplo bem clássico, Zn adicionado ao HCl produz a reação espontânea:



Podemos observar que:

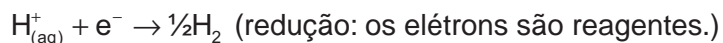
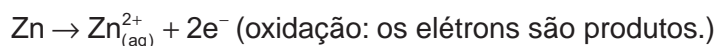
- O número de oxidação do Zn aumentou de 0 para 2+;
- O número de oxidação do H reduziu de 1+ para 0;
- O Zn é oxidado a  $\text{Zn}^{2+}$  enquanto o  $\text{H}^+$  é reduzido a  $\text{H}_2$ ;
- O  $\text{H}^+$  faz com que o Zn seja oxidado e é o agente de oxidação;
- O Zn faz com que o  $\text{H}^+$  seja reduzido e é o agente de redução.

Observe que o agente de redução é oxidado e o agente de oxidação é reduzido.

### 8.3.1 Semirreações

Para facilitar o entendimento do processo eletroquímico e o balanceamento de uma equação eletroquímica, podemos dividir a reação em duas ou mais semirreações. As semirreações são um meio conveniente de separar e estudar as reações de oxidação e de redução.

Para o exemplo anterior, as semirreações são:



Observe que na primeira semirreação os elétrons estão do lado do produto e o número de oxidação do Zn está aumentando. Está ocorrendo uma oxidação.

Na segunda semirreação os elétrons estão do lado dos reagentes, sendo adicionados ao reagente e, conseqüentemente, diminuindo seu número de oxidação. Ocorre uma redução.

#### 8.3.1.1 Balanceamento de equações pelo método das semirreações

Chegamos à semirreações, e agora? Como podemos utilizar as semirreações a nosso favor? Como podemos saber se adotamos o procedimento correto?

A resposta a essas questões pode ser dada a partir do balanceamento da equação através das semirreações, veja o passo a passo:

1. Escreva as duas semirreações.
2. Faça o balanceamento de cada semirreação:
3. Primeiro com elementos diferentes de H e O;
  - a. Depois faça o balanceamento do O adicionando água;
  - b. Depois faça o balanceamento do H adicionando H<sup>+</sup>;
  - c. Termine fazendo o balanceamento de cargas adicionando elétrons.
4. Multiplique cada semirreação para fazer com que o número de elétrons seja igual.
5. Adicione as reações e simplifique.
6. Confira!

Observação: No caso das reações em meio alcalino usamos  $\text{OH}^-$  e  $\text{H}_2\text{O}$ , em vez de  $\text{H}^+$  e  $\text{H}_2\text{O}$ . O mesmo método acima é usado, mas o  $\text{OH}^-$  é adicionado para “neutralizar” o  $\text{H}^+$  usado.

Para tentar entender melhor, considere a titulação de uma solução ácida de  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  (oxalato de sódio, incolor) com  $\text{KMnO}_4$  (permanganato de potássio, violeta escuro).

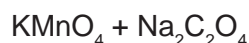
O  $\text{MnO}_4^-$  é reduzido a  $\text{Mn}^{2+}$  (rosa claro) enquanto o  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  é oxidado a  $\text{CO}_2$ .

O ponto de equivalência é dado pela presença de uma cor rosa claro.

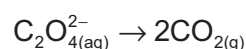
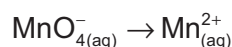
Se mais  $\text{KMnO}_4$  é adicionado, a solução passa para púrpura devido ao excesso de  $\text{KMnO}_4$ .

Qual é a equação química balanceada?

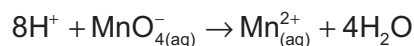
Para a reação:



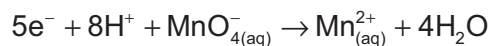
1. As duas semirreações incompletas são:



2. A adição de água e  $\text{H}^+$  produz:



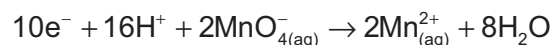
- Para o Mn, existe uma carga 7+ à esquerda e 2+ à direita. Consequentemente, precisam ser adicionados 5 elétrons à esquerda:



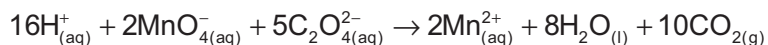
- Na reação do oxalato, existe uma carga 2- à esquerda e uma carga 0 à direita, logo, precisamos adicionar dois elétrons:



3. Para fazer o balanceamento dos 5 elétrons para o permanganato e 2 elétrons para o oxalato, precisamos de 10 elétrons para ambos. A multiplicação fornece:



4. A adição fornece:



5. Está balanceada!

## 8.4 Células voltaicas

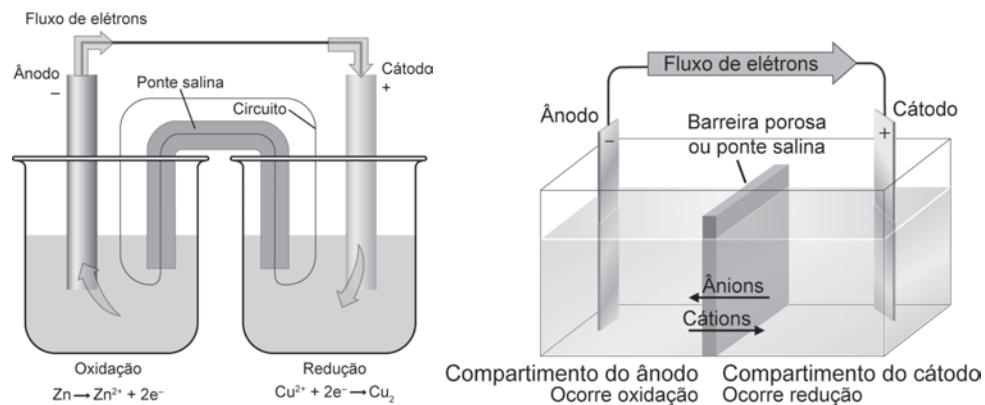
A energia liberada em uma reação redox espontânea pode ser usada para executar trabalho elétrico. Essa tarefa pode ser efetuada por células voltaicas ou galvânica, dispositivos nos quais a transferência de elétrons ocorre através de um circuito externo, em vez de diretamente entre os reagentes. As reações em células voltaicas são espontâneas.

Dois metais sólidos conectados por um circuito externo são chamados eletrodos. Por convenção, onde ocorre a oxidação é chamado anodo e onde ocorre redução é chamado catodo.

Eis algumas regras para células voltaicas:

1. No anodo os elétrons são produtos (oxidação);
2. No catodo os elétrons são reagentes (redução);
3. Os elétrons não podem nadar pela solução, portanto, para que se estabeleça um fluxo de elétrons os eletrodos precisam estar conectados por um fio externo;
4. Os elétrons fluem do anodo para o catodo, conseqüentemente, o anodo é negativo e o catodo é positivo.





**Figura 66** Exemplos de célula voltaica com ponte salina (a) e barreira porosa (b).

Fonte: BROWN, T. et al. Química - A Ciência Central. 9 ed. São Paulo: Pearson Editora, 2005, p. 729.

Por exemplo, se uma fita de Zn é colocada em uma solução de  $\text{CuSO}_4$ , o Cu é depositado no catodo e o Zn dissolve-se formando  $\text{Zn}^{2+}$  no anodo.

À medida que ocorre a oxidação, o Zn é convertido em  $\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$ . Os elétrons fluem no sentido do anodo onde eles são usados na reação de redução.

Espera-se que o eletrodo de Zn perca massa e que o eletrodo de Cu ganhe massa.

Imagine que os cátions estão na solução e sendo depositados (no caso do Cu) sobre o catodo, chegará o momento que faltarão íons na solução para balancear as cargas negativas que estão ficando. Da mesma forma, do lado do anodo, com a formação de  $\text{Zn}^{2+}$ , sobrarão cargas positivas. Para compensar isso e evitar que a célula entre em colapso, usa-se uma ponte salina ou barreira porosa.

Na ponte salina, um sal é adicionado e seus íons migram para se combinar ao íon em excesso. No anodo se formam cátions então para lá irão migrar os ânions do sal da ponte salina. Para o catodo, devido ao excesso de ânions, migrarão os cátions.

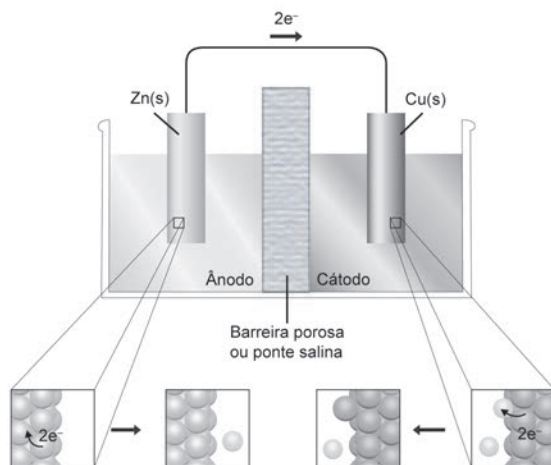
No caso da barreira porosa, os próprios íons em excesso migram ao outro compartimento para recombinarem-se.

No nosso exemplo:

- Os cátions movimentam-se dentro do compartimento catódico para neutralizar o excesso de íons carregados negativamente (Catodo:  $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$ , logo, o contra-íon do Cu está em excesso);
- Os ânions movimentam-se dentro do compartimento anódico para neutralizar o excesso de íons de  $\text{Zn}^{2+}$  formados pela oxidação.

Vamos tentar entender microscopicamente o que acontece na reação redox:

1. Durante a reação, o  $\text{Zn}_{(s)}$  é oxidado a  $\text{Zn}_{(aq)}^{2+}$  e o  $\text{Cu}_{(aq)}^{2+}$  é reduzido a  $\text{Cu}_{(s)}$ ;
2. No nível atômico, um íon de  $\text{Cu}_{(aq)}^{2+}$  entra em contato com um átomo de  $\text{Zn}_{(s)}$  na superfície do eletrodo;
3. Dois elétrons são transferidos diretamente do  $\text{Zn}_{(s)}$  (formando  $\text{Zn}_{(aq)}^{2+}$ ) para o  $\text{Cu}_{(aq)}^{2+}$  (formando  $\text{Cu}_{(s)}$ ).



**Figura 67** Ampliação esquemática da superfície de eletrodos durante a transferência eletrônica.

Fonte: BROWN, T. et al. Química - A Ciência Central. 9 ed. São Paulo: Pearson Editora, 2005, p. 731.

## 8.5 Força eletromotriz de pilhas

O fluxo de elétrons do anodo para o catodo é espontâneo, pois todo processo químico que constitui uma célula voltáica é espontâneo.

Lembra do conceito de espontâneo da termodinâmica? Se sobra energia ao final da reação, podemos utilizar esse excedente para realizar trabalho. De que forma? Fazendo funcionar um rádio, um brinquedo eletrônico etc. Eis o princípio das pilhas.

Os elétrons fluem espontaneamente do anodo para o catodo porque o catodo tem uma energia potencial elétrica mais baixa do que o anodo.

A diferença de energia potencial por carga elétrica (ddp) é medida em volts (por isso chamamos de voltagem da pilha). Um volt é a diferença de potencial

necessária para conceder um joule de energia para uma carga de um Coulomb ( $1 \text{ V} = 1 \text{ J} / 1 \text{ C}$ ).

A ddp entre dois eletrodos em uma célula voltáica fornece a força diretora que empurra os elétrons por um circuito externo. A essa força chamamos de força eletromotriz (força que movimenta elétrons), ou simplesmente fem ( $E_{\text{cel}}$ ).

A fem obtida nas condições-padrão ( $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $1 \text{ mol L}^{-1}$  ou  $1 \text{ atm}$ ) é chamada potencial-padrão da célula ( $E_{\text{cel}}^\circ$ ) e equivale à diferença de potencial elétrico entre os potenciais de redução padrão do catodo e do anodo, ou seja:

$$E_{\text{cel}}^\circ = E_{\text{red (catodo)}}^\circ - E_{\text{red (anodo)}}^\circ$$

Da mesma forma que temos as semirreações de oxidação e redução, podemos pensar na divisão da célula em duas semicélulas, uma de redução outra de oxidação.

Os dados dessas semi-células foram convenientemente colocados em uma tabela. Porém, como não se pode ter a leitura de um potencial absoluto, mas apenas de uma ddp, convencionou-se o eletrodo de hidrogênio (devido sua alta reprodutibilidade) como eletrodo-padrão e todos os potenciais-padrão de redução,  $E_{\text{red}}^\circ$ , são medidos em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio (EPH).

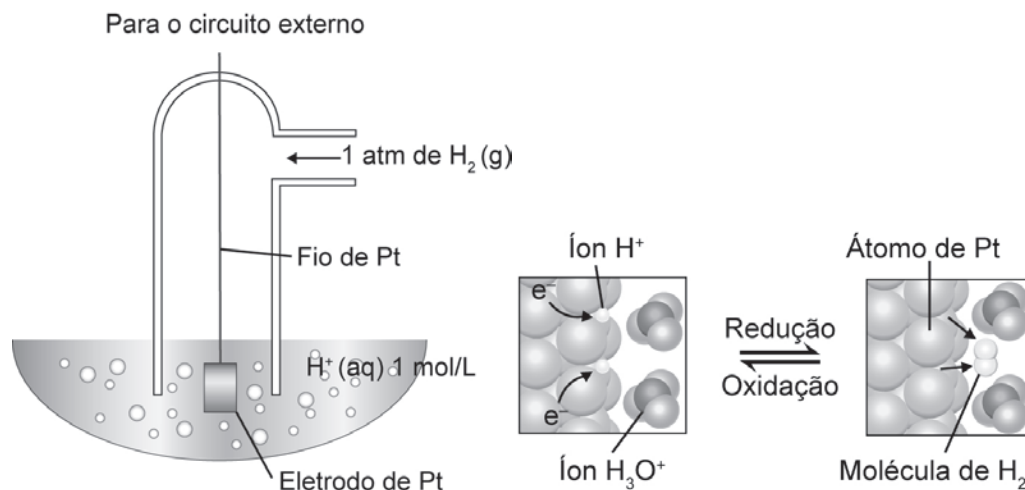
## 8.6 Potenciais-padrão de redução (semi-célula)

O EPH é um catodo (nele ocorre a redução). Ele consiste de um eletrodo de Pt em um tubo colocado em uma solução  $1 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{H}^+$ . O  $\text{H}_2$  é borbulhado através do tubo.



Para o EPH, determinamos o valor de  $E_{\text{red}}^\circ$  como sendo zero.

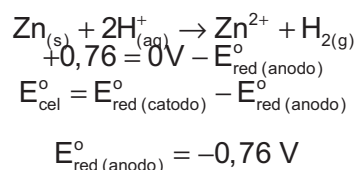
A fem de uma célula pode ser calculada a partir de potenciais-padrão de redução.



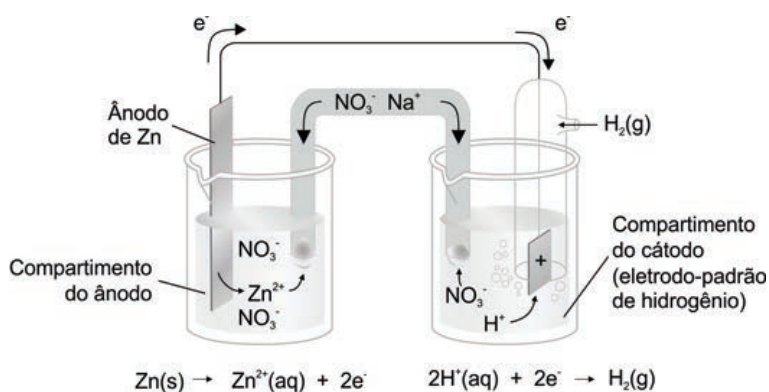
**Figura 68** Representação esquemática do eletrodo padrão de hidrogênio.

Fonte: BROWN, T. et al. Química - A Ciência Central. 9 ed. São Paulo: Pearson Editora, 2005, p. 733.

Por exemplo: em uma célula com os eletrodos de zinco e hidrogênio, temos:



Os potenciais-padrão de redução devem ser escritos como as reações de redução:  $\text{Zn}^{2+}_{(aq)} + 2e^- \rightarrow \text{Zn}_{(s)}$ ,  $E^{\circ}_{\text{red}} = -0,76\text{V}$ .



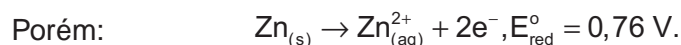
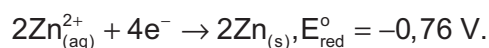
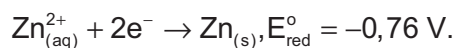
**Figura 69** Representação esquemática de célula Zn-H.

Fonte: BROWN, T. et al. Química - A Ciência Central. 9 ed. São Paulo: Pearson Editora, 2005, p. 734.

Uma vez que o  $E^{\circ}_{\text{red}} = -0,76\text{V}$ , concluímos que a redução do  $\text{Zn}^{2+}$  na presença do EPH não é espontânea. Logo, a oxidação do Zn com o EPH é espontânea.

Como o potencial elétrico mede a energia potencial por carga elétrica, os potenciais-padrão são propriedades intensivas, ou seja, não dependem de quantidade. Logo, a variação do coeficiente estequiométrico não afeta o  $E_{\text{red}}^{\circ}$ .

Portanto:



A partir daí podemos inferir que:

- O inverso de uma reação espontânea não é espontânea;
- As reações com  $E_{\text{red}}^{\circ} > 0$  são reduções espontâneas em relação ao EPH;
- As reações com  $E_{\text{red}}^{\circ} < 0$  são oxidações espontâneas em relação ao EPH;
- Quanto maior a diferença entre os valores de  $E_{\text{red}}^{\circ}$ , maior é o  $E_{\text{cel}}^{\circ}$ ;
- Em uma célula voltaica (espontânea) o  $E_{\text{red}}^{\circ}$  (catodo) é mais positivo do que  $E_{\text{red}}^{\circ}$  (anodo);
- Quanto mais positivo o  $E_{\text{red}}^{\circ}$ , mais forte é o agente oxidante;
- Quanto mais negativo o  $E_{\text{red}}^{\circ}$ , mais forte é o agente redutor.

Uma espécie na parte esquerda superior da tabela de potenciais-padrão de redução oxidará espontaneamente uma espécie que está na parte direita inferior da tabela, ou seja, o  $\text{F}_2$  oxidará o  $\text{H}_2$  ou o  $\text{Li}$ ; o  $\text{Ni}^{2+}$  oxidará o  $\text{Al}_{(\text{s})}$ .

Como vimos, em uma célula voltaica o  $E_{\text{red (catodo)}}^{\circ}$  é mais positivo do que o  $E_{\text{red (anodo)}}^{\circ}$  uma vez que:

- Um  $E^{\circ}$  positivo indica um processo espontâneo (célula galvânica);
- Um  $E^{\circ}$  negativo indica um processo não espontâneo (célula eletrolítica).

**Tabela 9** Potenciais-padrão de redução em água a 25 °C.

Potenciais-padrão de redução em água a 25 °C	
Potencial (V)	Semirreação de redução
+2,87	$\text{F}_{2(\text{g})} + 2\text{e}^{-} \rightarrow 2\text{F}_{(\text{aq})}^{-}$
+1,51	$\text{MnO}_{4(\text{aq})}^{-} + 8\text{H}_{(\text{aq})}^{+} + 5\text{e}^{-} \rightarrow \text{Mn}_{(\text{aq})}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$
+1,36	$\text{Cl}_{2(\text{g})} + 2\text{e}^{-} \rightarrow \text{Cl}_{(\text{aq})}^{-}$
+1,33	$\text{Cr}_2\text{O}_{7(\text{aq})}^{2-} + 14\text{H}_{(\text{aq})}^{+} + 6\text{e}^{-} \rightarrow 2\text{Cr}_{(\text{aq})}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$

Potenciais-padrão de redução em água a 25 °C	
Potencial (V)	Semirreação de redução
+1,23	$O_{2(g)} + 4H_{(aq)}^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O_{(l)}$
+1,06	$Br_{2(l)} + 2e^- \rightarrow 2Br_{(aq)}^-$
+0,96	$NO_{3(aq)}^- + 4H_{(aq)}^+ + 3e^- \rightarrow NO_{(g)} + 2H_2O_{(l)}$
+0,80	$Ag_{(aq)}^+ + e^- \rightarrow Ag_{(s)}$
+0,77	$Fe_{(aq)}^{3+} + e^- \rightarrow Fe_{(aq)}^{2+}$
+0,68	$O_{2(g)} + 2H_{(aq)}^+ + 2e^- \rightarrow 4OH_{(aq)}^-$
+0,59	$MnO_{4(aq)}^- + 2H_2O_{(l)} + 3e^- \rightarrow MnO_{2(s)} + 4OH_{(aq)}^-$
+0,54	$I_{2(s)} + 2e^- \rightarrow 2I_{(aq)}^-$
+0,40	$O_{2(g)} + 2H_2O_{(l)} + 4e^- \rightarrow 4OH_{(aq)}^-$
+0,34	$Cu_{(aq)}^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu_{(s)}$
0	$2H_{(aq)}^+ + 2e^- \rightarrow H_{2(g)}$
-0,28	$Ni_{(aq)}^{2+} + 2e^- \rightarrow Ni_{(s)}$
-0,44	$Fe_{(aq)}^{2+} + 2e^- \rightarrow Fe_{(s)}$
-0,76	$Zn_{(aq)}^{2+} + 2e^- \rightarrow Zn_{(s)}$
-0,83	$2H_2O_{(l)} + 2e^- \rightarrow H_{2(g)} + 2OH_{(aq)}^-$
-1,66	$Al_{(aq)}^{3+} + 3e^- \rightarrow Al_{(s)}$
-2,71	$Na_{(aq)}^+ + e^- \rightarrow Na_{(s)}$
-3,05	$Li_{(aq)}^+ + e^- \rightarrow Li_{(s)}$

Fonte: BROWN, T. et al. Química - A Ciência Central. 9 ed. São Paulo: Pearson Editora, 2005, p. 734.

## 8.7 Espontaneidade de reações redox

### 8.7.1 Fem e variação de energia livre

Como vimos em termodinâmica, a variação da energia livre de Gibbs ( $\Delta G$ ) mede a espontaneidade de uma reação mantendo-se a pressão e a temperatura

constantes. Como a fem (E) de uma reação redox indica se a reação é espontânea, podemos correlacioná-las por:

$$\Delta G = -nFE$$

Em que:  $\Delta G$  é a variação da energia livre,  $n$  é a quantidade de matéria de elétrons transferidos,  $F$  é a constante de Faraday ( $1 F = 96500 \text{ C mol}^{-1}$  ou  $96500 \text{ J V}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ) e  $E$  é a fem da célula.

Como  $n$  e  $F$  **são positivos**, se  $\Delta G > 0$ , logo  $E < 0$ ., ou seja, tanto um valor positivo de  $\Delta G$  quanto negativo de  $E$  indicam um processo espontâneo.

Nas condições-padrão:  $\Delta G^\circ = -nFE^\circ$ .

## 8.7.2 Efeito da concentração da fem da pilha

### 8.7.2.1 Efeito da concentração

Vimos como calcular a fem quando reagentes e produtos estão nas condições-padrão. Porém, quando uma pilha (célula voltaica) é descarregada, os reagentes são consumidos e os produtos gerados, variando as concentrações (não há equilíbrio). A fem cai progressivamente até que a ddp (diferença de potencial) seja nula ( $E = 0$ ), ou seja, a pilha acabou. As concentrações de reagentes e produtos param de variar, pois o equilíbrio é atingido.

Uma célula voltaica é funcional até  $E = 0$ , ponto no qual o equilíbrio é alcançado.

A dependência da fem com a concentração pode ser obtida pela dependência de  $G$  com a concentração. Em termodinâmica vimos que:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q$$

Como:  $\Delta G = -nFE$

Temos:  $-nFE = -nFE^\circ + RT \ln Q$

Em que  $Q$  é o quociente da reação (produtos / reagentes).

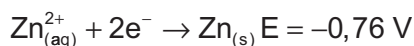
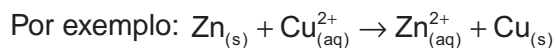
Isso se reordena para fornecer a equação de Nernst:

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln Q$$

A equação de Nernst pode ser simplificada coletando todas as constantes juntas usando uma temperatura de 298 K:

$$E = E^\circ - \frac{0,0592}{n} \log Q$$

Lembre-se que n é quantidade de matéria (número de mols) de elétrons.



$$E_{\text{cel}}^\circ = 0,34 - (-0,76) = +1,10 \text{ V}$$

Os elementos puros são excluídos da equação, pois sua atividade é zero (termodinâmica).

Suponha, por exemplo,  $[\text{Cu}^{2+}] 5,0 \text{ mol L}^{-1}$  e  $[\text{Zn}^{2+}] 0,050 \text{ mol L}^{-1}$ .

$$E = E^\circ - (0,0592/n) \log Q =$$

$$E = 1,10 - (0,0592/2) \log(0,050/5,0)$$

$$E = +1,16 \text{ V}$$

Portanto, aumentar o reagente e diminuir o produto aumenta a fem da pilha ( $E = +1,16 \text{ V}$ ) em relação às condições-padrão (Em que  $C = 1,0 \text{ mol L}^{-1}$  e  $E^\circ = +1,10 \text{ V}$ ).

### 8.7.2.2 Pilhas de concentração

Como vimos, a fem da pilha depende da concentração, portanto, ao invés de usar materiais diferentes para anodo e catodo, podemos fazer uma pilha usando concentrações diferentes do mesmo reagente, usando a equação de Nernst. Um compartimento consistirá de uma solução concentrada, enquanto o outro tem uma solução diluída.

Por exemplo:  $\text{Ni}_{(aq)}^{2+} 1,00 \text{ mol L}^{-1}$  e  $\text{Ni}_{(aq)}^{2+} 1,00 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ .

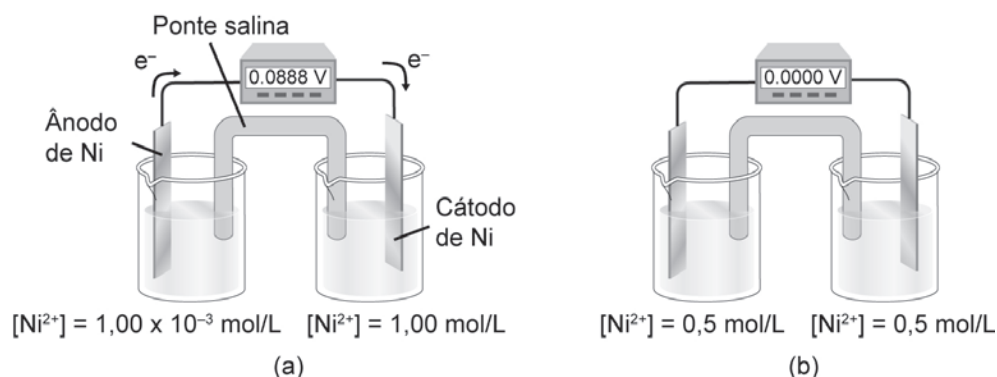
Apesar de a fem-padrão ser zero, a pilha funciona por não estar nas condições-padrão ( $C \neq 1,00 \text{ mol L}^{-1}$ ). A célula tende a igualar as concentrações do  $\text{Ni}_{(aq)}^{2+}$  em cada compartimento.



A solução concentrada tem que reduzir a quantidade de  $\text{Ni}^{2+}_{(aq)}$  (para  $\text{Ni}_{(s)}$ ), logo, deve ser o catodo.

$$E = E^\circ - (0,0592/n) \log Q = 0 - (0,0592/2) \log(1,00 \cdot 10^{-3}/1,00)$$

$$E = +0,0888 \text{ V}$$



**Figura 70** Representação esquemática de uma pilha de concentração empregando soluções com diferentes concentrações de níquel.

Fonte: BROWN, T. et al. Química - A Ciência Central. 9 ed. São Paulo: Pearson Editora, 2005, p. 745.

### 8.7.2.3 Fem da célula e equilíbrio químico

Pela equação de Nernst, à medida que os reagentes são convertidos a produtos, o valor de  $Q$  aumenta, logo, o valor de  $E$  diminui, eventualmente, até atingir zero (equilíbrio). Como  $\Delta G = -nFE$ , quando  $E = 0$ ,  $\Delta G = 0$ . Ou seja, o sistema está em equilíbrio e não ocorre reação líquida na célula.

No Equilíbrio  $Q = K_{eq}$ , então, a 298 K ( $E = 0 \text{ V}$ ):

$$0 = E^\circ - \frac{0,0592}{n} \ln K_{eq}$$

Rearranjando:

$$\log K_{eq} = \frac{nE^\circ}{0,0592}$$

## 8.8 Eletrólise

Vimos até aqui como a fem pode ser usada para gerar energia através de reações espontâneas. A partir disto, iremos ver como proceder quando a reação é não espontânea, ou seja, iremos fornecer energia aos elétrons e “obrigá-los” a ir contra seu fluxo natural.

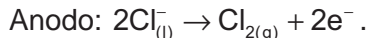
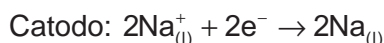
As reações de eletrólise são não espontâneas, e este tipo de reação necessitam de uma corrente externa para fazer com que a reação ocorra.

Nas células voltaicas e eletrolíticas a redução ocorre no catodo e a oxidação ocorre no anodo. No entanto, em células eletrolíticas, os elétrons são forçados a fluir do anodo para o catodo.

Nas células eletrolíticas, o anodo é positivo e o catodo é negativo (em oposição às células galvânicas, nas quais o anodo é negativo e o catodo é positivo).

### 8.8.1 Eletrólise de sal fundido

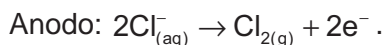
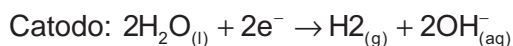
Exemplo: a decomposição de NaCl fundido.

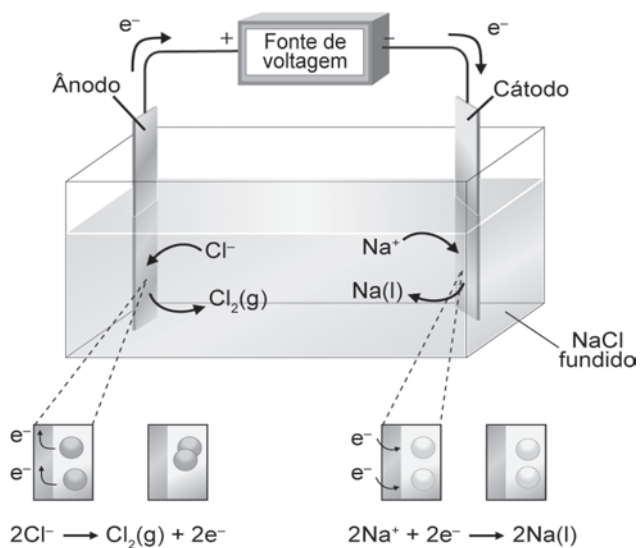


Industrialmente, a eletrólise é usada para produzir metais como o alumínio, cloro e soda.

Observe que não há água, pois se houver, é necessário levar em consideração os íons  $\text{H}^{+}$  e  $\text{OH}^{-}$ . Neste caso serão formados NaOH,  $\text{H}_2$  e  $\text{Cl}_2$ .

Assim, as reações serão:





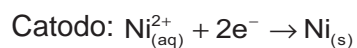
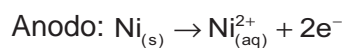
**Figura 71** Eletrólise de sal fundido.

Fonte: BROWN, T. et al. Química - A Ciência Central. 9 ed. São Paulo: Pearson Editora, 2005, p. 755.

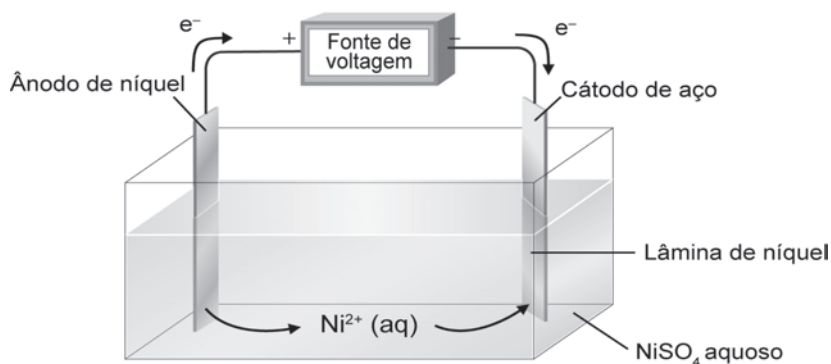
### 8.8.2 Eletrólise com eletrodos ativos

Até aqui vimos eletrodos inertes participando da eletrólise, mas em alguns casos os eletrodos fazem parte da reação, são os chamados eletrodos ativos. Por exemplo: a galvanização eletrolítica (técnica importante para a proteção de objetos contra a corrosão).

Considere um eletrodo de Ni ativo e um outro eletrodo metálico colocado em uma solução aquosa de  $\text{NiSO}_4$ :



O Ni se deposita no eletrodo inerte.

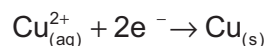


**Figura 72** Eletrólise com eletrodos ativos.

### 8.8.3 Aspectos quantitativos da eletrólise

Em qualquer reação, a quantidade de matéria está diretamente relacionada ao número de elétrons transferidos. Queremos saber a quantidade de material que obtemos com a eletrólise.

Considere a redução do  $\text{Cu}^{2+}$  a  $\text{Cu}$ .



2 mol de elétrons se depositarão em 1 mol de  $\text{Cu}$ .

A carga de 1 mol de elétrons é 96.500 C (1  $F$ ).

Uma vez que  $Q = It$  (carga = corrente x tempo), a quantidade de  $\text{Cu}$  pode ser calculada pela corrente empregada ( $I$ ) e o tempo ( $t$ ) levado para a deposição.

Veja como as quantidades de substâncias produzidas e consumidas está diretamente relacionada à corrente e carga.



**Figura 73** Correlação entre corrente, carga e quantidade de matéria.

Fonte: BROWN, T. et al. Química - A Ciência Central. 9 ed. São Paulo: Pearson Editora, 2005, p. 758.

## 8.9 Considerações finais

Com esta unidade, encerramos um novo ciclo do nosso curso. Você observou que as Unidades 6, 7 e 8 estão interligadas? É isso aí! Quando se fala em assuntos relacionados ao meio ambiente, não dá para deixar de pensar nos fenômenos físico-químicos: eletroquímica, termodinâmica e cinética química. Muito do conhecimento aqui adquirido será usado em etapas futuras do curso de Bacharelado em Engenharia Ambiental.

Com relação a esta unidade, é importante frisar que existem duas formas de utilizar a eletroquímica a nosso favor: por meio de processos espontâneos (as pilhas e afins) ou forçando uma reação não espontânea fornecendo energia ao sistema (eletrólise). Seja qual for a forma necessária ao seu trabalho, não se esqueça de atentar aos cálculos e cuidados no desenvolvimento da atividade.

# **UNIDADE 9**

Química nuclear



## 9.1 Primeiras Palavras

Talvez, das unidades estudadas até aqui, esta seja a de assunto mais diverso, pois até a unidade anterior o tema estava diretamente relacionado com a eletrosfera do átomo, porém nessa unidade o foco será o núcleo do átomo.

Se pararmos para pensar, iremos perceber que direta ou indiretamente a energia envolvida nas reações nucleares faz parte do nosso cotidiano da mesma forma que a maioria das reações químicas. Mas afinal, uma reação nuclear não é uma reação química? Vamos ver aqui que, mesmo envolvendo o mesmo átomo, reações químicas e nucleares são distintas e uma não interfere na outra, pois uma ocorre no núcleo atômico e a outra na eletrosfera.

Sentimos os efeitos da radioatividade como tomamos sol, por exemplo. Isso mesmo, o sol é uma grande usina nuclear e a energia liberada pelas reações nucleares chega até nós na forma de luz e calor (fótons visíveis, raios UV, raios X, etc.). Alguns alimentos, principalmente os exportados in natura são irradiados com radiação alfa para serem esterilizados, assim não apodrecem por ação de microorganismos e não brotam.

## 9.2 Problematizando o tema

Você já pensou como a radiação nuclear está presente no nosso dia-a-dia? Sentimos os efeitos da radioatividade quando tomamos sol, por exemplo. Isso mesmo, o sol é uma grande usina nuclear e a energia liberada pelas reações nucleares chega até nós na forma de luz e calor (fótons na região visível do espectro de luz, raios ultravioletas, raios X, raios infravermelhos etc.).

Alguns alimentos, principalmente os exportados in natura são irradiados com radiação alfa para serem esterilizados, assim não apodrecem por ação de microorganismos e não brotam.

Você certamente já passou por um exame de raios X, isso é radiação.

Da mesma forma que aproveitamos a energia envolvida na transferência de elétrons, também podemos aproveitar a energia nuclear a nosso favor. Isso é feito nas usinas nucleares, nas sessões de radioterapia, etc.

Vamos, então, entender que transformações ocorrem no núcleo atômico que permitem a liberação de energia?

## 9.3 Equações nucleares e decaimento radioativo

É importante saber que reações químicas e reações nucleares não interferem umas nas outras. Ou seja, as mesmas reações que acontecem na eletrosfera de um átomo irão ocorrer independentemente de ele ser ou não radioativo.



Os átomos radioativos são chamados radioisótopos e seus núcleos são os radionuclídeos.

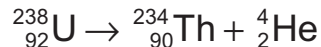
Para facilitar nossos estudos vamos nos referir às partículas nucleares com núcleons e usar a seguinte simbologia:

- $p^+$ : próton
- $n^0$ : nêutron.

Apenas para relembrar alguns conceitos:

- Número de massa é a soma do número de prótons ao número de nêutrons ( $A = p^+ + n^0$ );
- Número atômico é o número de prótons do átomo ( $Z = p^+$ );
- Isótopos tem o mesmo número de prótons e números diferentes de nêutrons;

Diferentemente das equações químicas, nas equações nucleares, o número de núcleons é evidenciado e podemos observar que suas quantidades são conservadas, estando em conformidade com a lei de conservação das massas:



Quando um núcleo se decompõe espontaneamente dessa forma dizemos que sofreu um decaimento radioativo.

Dos vários tipos de radiação, existem três tipos que iremos considerar por sua maior relevância:

- Radiação  $\alpha$  é a perda de um núcleo de hélio ( ${}^4_2\text{He}$ ) pelo núcleo (dois prótons e dois nêutrons);
- Radiação  $\beta$  é a perda de um elétron pelo núcleo. Equivale à conversão de um nêutron em próton;
- Radiação  $\gamma$  é a perda de fóton de alta energia pelo núcleo.

**Tabela 10** Propriedades da radiação alfa, beta e gama.

Propriedades da radiação alfa, beta e gama			
	Tipo de radiação		
Propriedade	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$
Carga	2+	1-	0
Massa	$6,64 \times 10^{-24} \text{ g}$	$9,11 \times 10^{-28} \text{ g}$	0
Poder de penetração relativo	1	100	10.000
Natureza da radiação	Núcleo de ${}^4_2\text{He}$	Elétrons	Fótons de alta energia

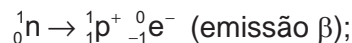
Fonte: BROWN, T. et al. Química - A Ciência Central. 9 ed. São Paulo: Pearson Editora, 2005, p. 773.

A partir da tabela acima você pode verificar que quanto menor uma partícula, maior seu poder de penetração, portanto mais difícil será se proteger de uma eventual exposição.

Na química nuclear, para garantir a conservação dos núcleons escrevemos todas as partículas com seus números atômicos e de massa. Por exemplo:  ${}^4_2\text{He}$  e  ${}^4_2\alpha$  representam a radiação  $\alpha$ .

Além da liberação dessas partículas, pode ocorrer também a captura, pelo núcleo, de um elétron da nuvem eletrônica ao redor deste.

Os núcleons podem sofrer decaimento, veja:



Um pósitron é uma partícula com a mesma massa de um elétron, mas com uma carga positiva.

## 9.4 A Razão nêutron-próton e a estabilidade nuclear

A estabilidade de um núcleo depende de muitos fatores. Tendo os prótons a mesma carga, como explicar que sua repulsão não cause o colapso da estrutura atômica? Em distâncias pequenas, existe uma força de atração chamada força nuclear forte entre todos os núcleons. Os nêutrons estão intimamente envolvidos nessa força de atração. Quanto mais os prótons se apertam no núcleo, a repulsão próton-próton aumenta e mais nêutrons são necessários para manter o núcleo unido. Portanto, Quanto mais pesado o núcleo, mais nêutrons são necessários para a estabilidade.

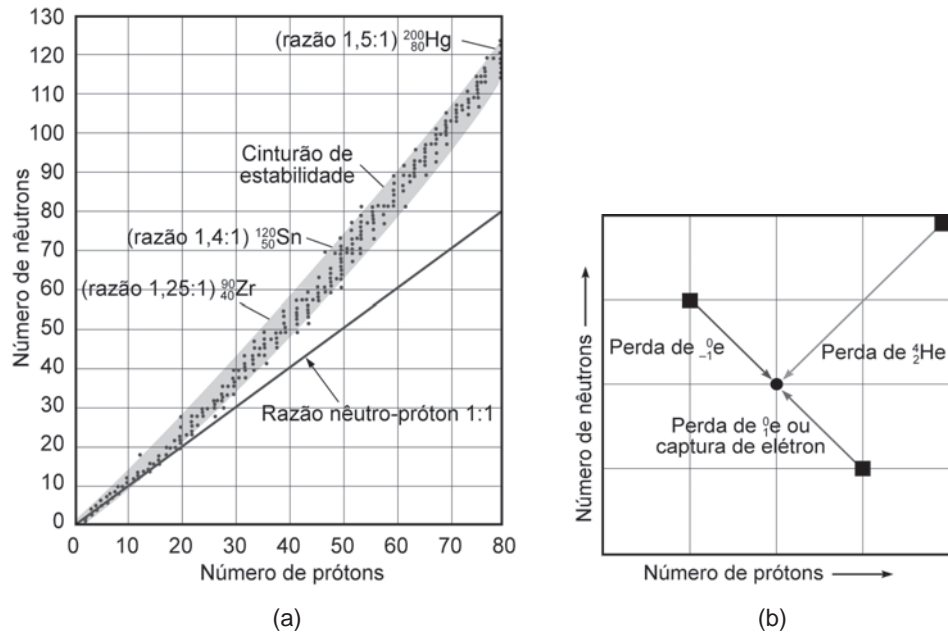
Núcleos estáveis de baixo número atômico têm praticamente iguais números de prótons e nêutrons. Portanto, a razão próton-nêutron dos núcleos estáveis aumenta com o aumento do número atômico. O tipo de decaimento que um radionuclídeo sofre depende bastante dessa razão.

A faixa de estabilidade desvia da razão nêutron-próton de 1:1 para massa atômica alta.

O tipo de decaimento que um radionuclídeo sofre depende da razão nêutron-próton comparada com as de núcleos próximos dentro do cinturão de estabilidade. No Bismuto ( $_{83}\text{Bi}$ ) a faixa de estabilidade acaba e todos os núcleos são instáveis.

- Os núcleos acima da faixa de estabilidade sofrem emissão  $\beta^-$ . Um elétron é perdido, o número de nêutrons diminui e o número de prótons aumenta.
- Os núcleos abaixo da faixa de estabilidade sofrem emissão  $\beta^+$  ou captura de elétron. Isso resulta no aumento do número de nêutrons e na redução do número de prótons.
- Os núcleos com números atômicos maiores que 83 normalmente sofrem emissão  $\alpha$ . O número de prótons e nêutrons diminui (de dois em dois, por etapa).

Portanto, as emissões radioativas irão sempre conduzir ao núcleo estável mais próximo na faixa de estabilidade.



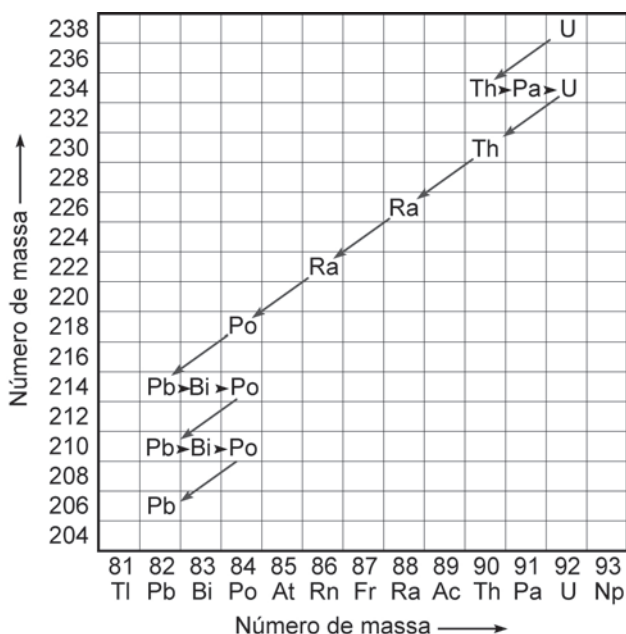
**Gráfico 12** (a) razão nêutron-próton em núcleos estáveis; (b) resultado de emissões alfa, beta, pósitron e captura de elétron em um núcleo.

Fonte: BROWN, T. et al. Química - A Ciência Central. 9 ed. São Paulo: Pearson Editora, 2005, p. 775-776.

## 9.5 Série de radioatividade

Um núcleo normalmente sofre mais de uma transição em sua trajetória para a estabilidade. A série de reações nucleares que acompanham essa trajetória é a série radioativa. Os núcleos resultantes do decaimento radioativo são chamados de núcleos filhos.

Para o  $^{238}\text{U}$ , o primeiro decaimento é para  $^{234}\text{Th}$  (decaimento  $\alpha$ ). O  $^{234}\text{Th}$  sofre emissão  $\beta$  para  $^{234}\text{Pa}$  e para  $^{234}\text{U}$ . O  $^{234}\text{U}$  sofre decaimento  $\alpha$  (várias vezes) para  $^{230}\text{Th}$ ,  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{222}\text{Rn}$ ,  $^{218}\text{Po}$  e  $^{214}\text{Pb}$ . O  $^{214}\text{Pb}$  sofre emissão  $\beta$  (duas vezes) tornando-se  $^{214}\text{Bi}$  e  $^{214}\text{Po}$ , o qual sofre decaimento  $\alpha$  para  $^{210}\text{Pb}$ . O  $^{210}\text{Pb}$  sofre emissão  $\beta$  para  $^{210}\text{Bi}$  e  $^{210}\text{Po}$  que decompõe-se ( $\alpha$ ) para o  $^{206}\text{Pb}$  estável.



**Gráfico 13** Série de decaimento radioativo para o urânio-238.

Fonte: BROWN, T. et al. Química - A Ciência Central. 9 ed. São Paulo: Pearson Editora, 2005, p. 777.

Duas informações podem ajudar a determinar a estabilidade nuclear:

- Números mágicos são núcleos com 2, 8, 20, 28, 50 ou 82 prótons e 2, 8, 20, 28, 50, 82 ou 126 nêutrons. Geralmente são mais estáveis que os núcleos que não contêm esse número de núcleons.
- Núcleos com números pares de prótons ou nêutrons são mais estáveis do que núcleos com quaisquer núcleons ímpares.

O modelo de nível de energia para o núcleo racionaliza essas observações. O modelo de nível de energia para o núcleo é semelhante ao modelo de nível de energia para o átomo. Os átomos mais estáveis são exatamente aqueles com configuração eletrônica 2, 10, 18, 36, 54 e 86, os gases nobres.

Assim, é de se pensar que os números mágicos, na verdade, representam níveis energéticos completos para o núcleos, da mesma forma que ocorre na eletrosfera com a configuração dos gases nobres.

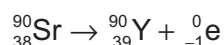
Para você ter uma idéia, por exemplo, a série mostrada anteriormente para o decaimento do  ${}_{92}^{238}\text{U}$  termina com  ${}_{82}^{206}\text{Pb}$ .

## 9.6 Velocidade de decaimento radioativo

Porque alguns radioisótopos, como  ${}^{238}\text{U}$ , são facilmente encontrados na natureza enquanto outros não o são e devem ser sintetizados? Para responder isso, primeiro é preciso entender que a velocidade de decaimento radioativo varia conforme os elementos químicos, ou seja, diferentes núcleos tem diferentes velocidades de decaimento. Muitos deles decaem completamente em frações de segundos, outros demoram bilhões de anos para decair.

O decaimento radioativo é um processo cinético de primeira ordem (lembra da unidade 7?). Você se lembra que, em um processo de primeira ordem, meia-vida é o tempo necessário para que metade da amostra tenha reagido?

O  ${}^{90}\text{Sr}$  tem uma meia-vida de 28,8 anos. Se 10 g de amostra está presente em  $t = 0$ , logo, 5,0 g estará presente após 28,8 anos, 2,5 g após 57,6 anos, e assim por diante. O  ${}^{90}\text{Sr}$  decai como a seguir



Cada isótopo tem uma meia-vida característica que não é afetada por condições externas como temperatura, pressão ou composição química.

Radioisótopos naturais tendem a ter meia-vida mais longa do que radioisótopos sintéticos, veja a tabela.

**Tabela 11** Meias-vidas e o tipo de decaimento para vários radioisótopos.

Meias-vidas e o tipo de decaimento para vários radioisótopos			
	Isótopo	Meia-vida	Tipo de decaimento
Radioisótopos naturais	$^{238}_{92}\text{U}$	$4,5 \times 10^9$	Alfa
	$^{235}_{92}\text{U}$	$7,0 \times 10^8$	Alfa
	$^{232}_{92}\text{Th}$	$1,4 \times 10^{10}$	Alfa
	$^{40}_{19}\text{K}$	$1,3 \times 10^9$	Beta
	$^{14}_6\text{C}$	5.715	Beta
Radioisótopos sintéticos	$^{239}_{94}\text{Pu}$	24.000	Alfa
	$^{137}_{55}\text{Cs}$	30	Beta
	$^{90}_{38}\text{Sr}$	28,8	Beta
	$^{131}_{53}\text{I}$	0,022	Beta

Fonte: BROWN, T. et al. Química - A Ciência Central. 9 ed. São Paulo: Pearson Editora, 2005, p. 780.

### 9.6.1 Cálculos baseados em meia vida e datação

O decaimento radioativo é um processo de primeira ordem, consequentemente, a velocidade é proporcional ao número de núcleos ativos.

$$V = kN$$

No decaimento radioativo, a constante  $k$  é a constante de decaimento.

A velocidade de decaimento é chamada de atividade (desintegrações por unidade de tempo ou Becquerel – Bq – em homenagem ao físico Antoine Henri Becquerel que em 1895 descobriu a radioatividade).

Se  $N_0$  é o número inicial de núcleos e  $N_t$  é o número de núcleos no tempo  $t$ , logo:

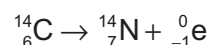
$$\ln \frac{N_t}{N_0} = -kt$$

Com a definição de meia-vida (o tempo gasto para  $N_t = \frac{1}{2}N_0$ ), obtemos:

$$k = \frac{0.693}{t_{\frac{1}{2}}}$$

Como descrevemos anteriormente, as meias-vidas podem variar de frações de segundo a bilhões de anos. Como a meia-vida de qualquer radionuclídeo é constante, os radioisótopos naturais podem ser usados para determinar a idade de uma amostra, como um relógio nuclear. Esse processo é conhecido como datação radioativa.

O carbono 14 é usado para determinar as idades de compostos orgânicos. Supomos que a razão de  $^{12}\text{C}$  para  $^{14}\text{C}$  tem sido constante através dos tempos. Para detectarmos o  $^{14}\text{C}$ , o objeto deve ter menos que 50 mil anos de idade, pois sua meia-vida é 5.730 anos. Ele sofre decaimento para  $^{14}\text{N}$  por meio de emissão  $\beta$ :



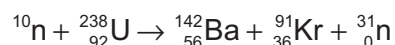
## 9.7 Fissão nuclear

Fissão Nuclear é a quebra do núcleo de um átomo instável (plutônio ou urânio, por exemplo) em dois menores e mais leves. A separação de núcleos pesados é exotérmica (libera energia) para grandes números de massa. O aproveitamento da energia liberada pode ser feita tanto para fins benéficos, em usinas nucleares, como bélicos, em bombas atômicas.

Esses átomos absorvem um nêutron passando a um estado de forte excitação. Passado um curtíssimo período dividem-se em dois fragmentos, que são os núcleos dos átomos dos elementos menores, e lançam uma série de partículas (elétrons, fótons, raios gama e dois ou três nêutrons rápidos). Alguns nêutrons livres, excedentes da formação dos novos átomos formados, podem, em certas condições, começar cada um a sua cadeia de fissões dos núcleos vizinhos dos átomos de urânio ou plutônio, produzindo, como consequência, uma reação de fissão nuclear em cadeia.

A fissão dos núcleos atômicos dos elementos pesados ocorre não apenas pela absorção de nêutrons, mas também devido à radiação de outras partículas aceleradas até energias muito altas: prótons, dêuterons (núcleos de deutério – 1 próton + 1 nêutron), partículas alfa, beta, gama, etc.

Durante a fissão, o nêutron que entra deve se mover vagarosamente para ser absorvido pelo núcleo. O núcleo pesado de  $^{235}\text{U}$  pode se separar em muitos núcleos filhos diferentes, por exemplo,



Esta reação libera  $3,5 \cdot 10^{-11}$  J por núcleo de  $^{235}\text{U}$ .

Geralmente, uma fissão de  $^{235}\text{U}$  produz 2,4 milhões de nêutrons. Cada nêutron produzido pode causar a fissão de um outro núcleo de  $^{235}\text{U}$ . O número de fissões e a energia aumentam rapidamente, formando uma reação em cadeia. O descontrole dessas reações provoca a explosão.

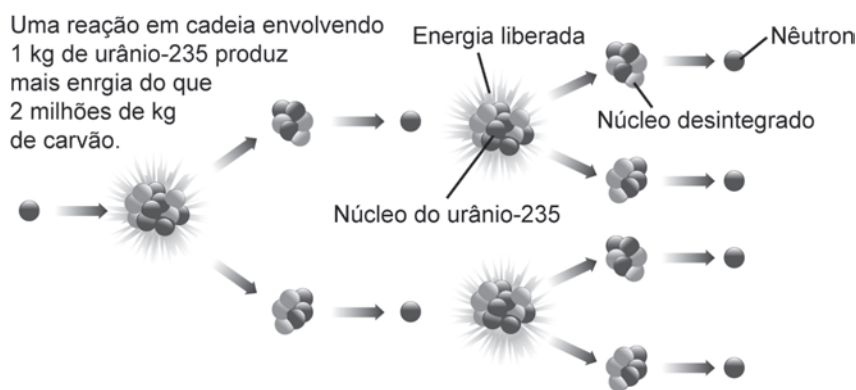
Uma massa mínima de material capaz de sofrer fissão nuclear é necessária para que uma reação em cadeia se processe (ou para que os nêutrons escapem antes de causar outra fissão). Quando se têm material suficiente para uma reação em cadeia, temos massa crítica. Abaixo de massa crítica (massa subcrítica) os nêutrons escapam e não se desenvolve a reação em cadeia. Na massa crítica, a reação em cadeia é acelerada. Qualquer coisa acima da massa crítica é chamada de massa supercrítica.

A massa crítica para o  $^{235}\text{U}$  é de cerca de 1 kg.

Veremos agora o projeto de uma bomba atômica.

Duas cunhas subcríticas de  $^{235}\text{U}$  são separadas por um cano de arma de fogo.

Os explosivos convencionais são usados para unir as duas massas subcríticas para formar uma massa supercrítica, o que leva a uma explosão nuclear.



**Figura 74** Fissão nuclear do urânio-235.

Fonte: Algo sobre – Átomo. Disponível em: <<http://m.algosobre.com.br/fisica/atomo.html>>. Acesso em: 27 abr. 2012.

## 9.8 Fusão Nuclear

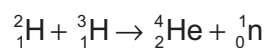
Se núcleos muito grandes podem sofrer uma fissão e formar núcleos menores, a inversa disso também é verdadeira, ou seja, núcleos leves podem se fundir para formar núcleos mais pesados.

A maioria das reações no Sol é de fusão nuclear.



Os produtos de fusão normalmente não são radioativos, logo a fusão é uma boa fonte de energia. Além disso, o hidrogênio necessário para a reação pode ser facilmente fornecido pela água do mar. No entanto, são necessárias altas energias para superar a repulsão entre os núcleos antes que a reação possa ocorrer. Esta energia pode ser alcançada em altas temperaturas: as reações são termonucleares.

A fusão do trítio e do deutério requer cerca de 40.000.000 K:



Estas temperaturas podem ser alcançadas em uma bomba atômica ou um tokamak (um equipamento que utiliza a fusão nuclear para gerar plasma, o quarto estado da matéria, e potentes eletroímãs para confiná-lo).

## 9.9 Considerações finais.

Nesta unidade buscamos apenas iniciar o entendimento dos processos nucleares. Esta área da Química só é lembrada quando grandes desastres acontecem.

O que é importante que tenha ficado claro nesta unidade é como ocorrem os processos nucleares e a influência que podem ter na nossa vida e ao meio ambiente devido à grande energia que podem liberar.

Concentre seus estudos mais no decaimento radioativo e não se preocupe, todo o resto, se um dia for necessário no seu trabalho, tendo esta base, será fácil de ser compreendido.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BROWN, T. et al. *Química - A Ciência Central*. 9 ed. São Paulo: Pearson Editora, 2005.
- BROWN, L. S.; HOLME, T. A. *Química Geral Aplicada à Engenharia*. 1 ed. São Paulo: Cengage Learning, 2009.
- CHANG, R. *Química Geral, conceitos essenciais*. 4 ed. Porto Alegre: McGraw-Hill, 2007.

