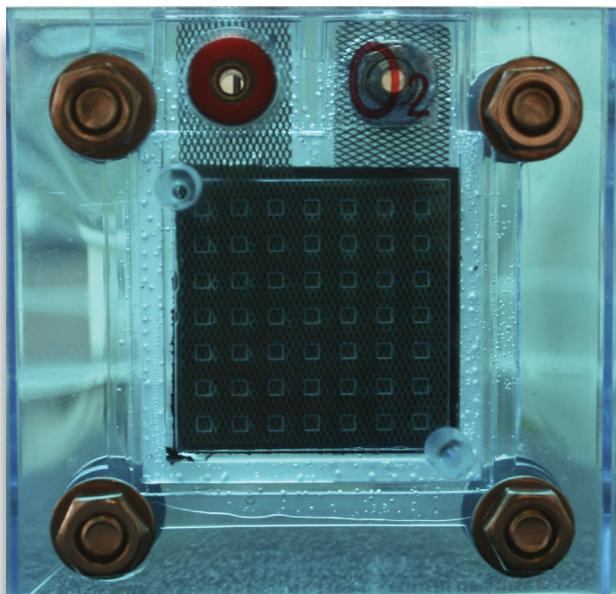


Henrique E. Toma

2

Coleção de
Química Conceitual

Energia, Estados e Transformações Químicas



Blucher

COLEÇÃO de QUÍMICA CONCEITUAL

volume dois

ENERGIA, ESTADOS E TRANSFORMAÇÕES QUÍMICAS



Blucher

HENRIQUE E. TOMA

volume dois

**ENERGIA,
ESTADOS E TRANSFORMAÇÕES
QUÍMICAS**



Coleção de Química Conceitual – volume dois

Energia, estados e transformações químicas

© 2013 Henrique Eisi Toma

Editora Edgard Blücher Ltda.

Blucher

Rua Pedroso Alvarenga, 1245, 4º andar

04531-012 - São Paulo - SP - Brasil

Tel 55 11 3078-5366

contato@blucher.com.br

www.blucher.com.br

Segundo Novo Acordo Ortográfico, conforme 5. ed. do *Vocabulário Ortográfico da Língua Portuguesa*, Academia Brasileira de Letras, março de 2009.

É proibida a reprodução total ou parcial por quaisquer meios, sem autorização escrita da Editora

Todos os direitos reservados a Editora Edgard Blücher Ltda.

FICHA CATALOGRÁFICA

Toma, Henrique Eisi

Energia, estados e transformações químicas / Henrique Eisi Toma. - São Paulo: Blucher, 2013. (Coleção de Química conceitual, v. 2).

ISBN 978-85-212-0732-0 (eletrônico)

ISBN 978-85-212-0731-3 (impresso)

1. Química 2. Matérias – propriedades
3. Reações químicas I. Título II. Série

12-0445

CDD 540

Índice para catálogo sistemático:

1. Química

À minha família,

Cris, Henry e Gustavo, e

à memória do colega José Atílio Vanin,
cujas discussões e entusiasmo
alimentaram o sonho deste projeto,
que ora se concretiza.

PREFÁCIO

Neste conjunto de textos que compõem a coleção **Química Conceitual**, nossa maior preocupação foi apresentar um conteúdo moderno, representativo do mundo da Química, sem fronteiras. O público-alvo são os químicos e não químicos e, por isso, o ponto de partida não pressupõe qualquer pré-requisito cognitivo. Na série, rompemos, com as divisões clássicas de Química Inorgânica, Orgânica e Físico-química, e procuramos abrir espaço para tópicos que não podem deixar de ser ensinados na atualidade, como a questão dos materiais, da energia, da nanotecnologia, dos aspectos ambientais e da sustentabilidade. Aspectos básicos da Química Orgânica tradicional foram enquadrados de forma harmoniosa na Química dos Elementos e Compostos, para que o leitor perceba as particularidades e semelhanças de forma global, na Tabela Periódica.

Com o avanço e uso extensivo dos recursos computacionais na Química, a ferramenta teórica já não pode mais ser ignorada. Apesar de a Química teórica ser baseada na mecânica quântica, devemos aceitar o desafio de tentar torná-la acessível pedagogicamente, em vez de simplesmente expurgá-la, em razão de sua complexidade. Certamente, muito terá de ser feito nessa área, para que o ensino

de Química entre em sintonia com a modernidade e possa usufruir dos seus benefícios.

Alguns dos sistemas abordados no texto podem, inicialmente, parecer demasiadamente complexos. As estruturas de polímeros, medicamentos e materiais ultrapassam nossa capacidade de memorização e, de fato, este não foi o nosso objetivo. A presença dessas estruturas no texto contribuirá para que o leitor aprenda a analisar o fato complexo pelas suas partes simples, e perceba a identidade química dos materiais constituintes que estão ao redor.

CONTEÚDO

1 INTRODUÇÃO, 11

- Estados da Matéria, 12
 - O estado gasoso, 13
 - O estado líquido, 15
 - O estado sólido, 16
 - Mudanças de estado, 24
 - Estado metaestável, 26
- Diagrama de Fases, 26
 - Soluções, 29
 - Unidades de concentração, 31
 - Propriedades coligativas, 34
 - Destilação, 36
 - Osmose, 37
 - Coloides e micelas, 39
- Cristais Líquidos, 43
- Filmes Moleculares e Poliméricos, 44

2 ENERGÉTICA E EQUILÍBRIO, 47

- Termoquímica, 49
 - Condições padrão para medidas termodinâmicas, 50
 - Ligações químicas, 53
 - Termodinâmica e equilíbrio, 54
 - Variação de energia livre da reação, 56
 - Energia livre padrão de formação, 56
 - A energia livre de uma reação química, 57
 - Relação entre energia livre e constante de equilíbrio, 57

3 EQUILÍBRIOS EM SOLUÇÃO AQUOSA, 65

- Equilíbrios ácido-base em solução aquosa, 66
- Autoionização da água, 69
- Efeito do íon comum, 70
- A escala de pH e a notação logarítmica, 71
- Produto de solubilidade, 72

4 CINÉTICA QUÍMICA, EQUILÍBRIOS E MECANISMOS DE REAÇÃO, 77

- Rapidez de reação e fatores associados, 78
- Ordem de reação, 81
- Dependência da constante de velocidade em relação à temperatura, 84
- Teoria do estado de transição, 86
- Mecanismos e processos elementares, 87
- Equações de velocidade, 90
- O conceito de meia-vida, 91
- Relação entre as constantes de equilíbrio e as constantes de velocidade, 94
- Mecanismos de reações, 97
- Princípio da reversibilidade microscópica, 99

5 TRANSFERÊNCIA DE ELÉTRONS E ELETROQUÍMICA, 101

- Reações de oxidorredução, 105
- Pilhas, 106
- Coefficientes estequiométricos das equações de oxidorredução, 110
- Pilhas e espontaneidade das reações, 111
- Dependência do potencial da pilha com a concentração, 117
- Relações termodinâmicas, 120
- Ciclo termodinâmico para os potenciais de eletrodo, 120
- Diagramas de Latimer, 123
- Corrosão e potenciais padrão, 123
- Funcionamento das pilhas mais simples, 128

6 CONVERSA COM O LEITOR, 137

- Questões provocativas, 138

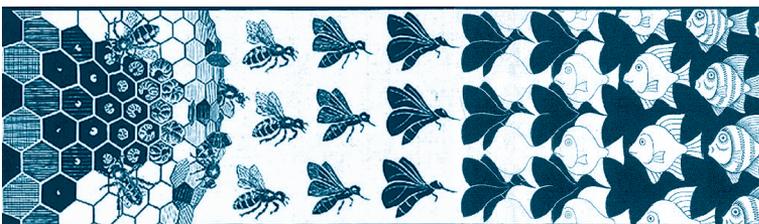
Apêndice – Tabelas, 147

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO



O mundo é essencialmente dinâmico, tendo como fato marcante a mutabilidade da forma e composição de tudo que nele existe. Em *Metamorfose*, Escher nos brinda com uma representação artística desse fato, realizada com muita criatividade. Esse caráter dinâmico é a base da evolução das espécies. Algumas vezes, as mudanças ocorrem muito lentamente, como o envelhecimento dos seres e dos objetos; outras vezes escapam a mais ágil resposta dos nossos sentidos. Essas mudanças, frequentemente, percorrem um único sentido, como uma queda d'água ou uma explosão; entretanto, outras vezes, mesmo sem que as percebamos, elas podem estar ocorrendo nos dois sentidos, ou seja, indo e voltando sem cessar. É o que acontece com uma porção de sal depositada no fundo de um copo. Aparentemente o sal sólido parece não sofrer transformações, assim como a



Metamorfose, de Maurits Cornelis Escher – artista holandês (1898-1972) conhecido por suas gravuras geométricas e transformistas, e pela incrível capacidade de trabalhar o impossível.

salmoura ao seu redor. Entretanto, se observarmos o sistema com atenção, ou após um tempo suficientemente longo, veremos que as partículas cristalinas do sal estão se modificando continuamente. As dimensões dos cristais mudam, de modo que as partículas menores acabam se dissolvendo, ao mesmo tempo em que as maiores continuam crescendo. Na realidade, o sal depositado está se dissolvendo com a mesma rapidez com que a parte solúvel está se combinando, para regenerar o sólido.

Estados da Matéria

As substâncias são normalmente encontradas no estado sólido, líquido ou gasoso, dependendo da temperatura. Por meio do aquecimento é possível converter um sólido em um líquido (processo de fusão) e um líquido em vapor (processo de vaporização), e vice-versa, mediante o resfriamento. Para substâncias puras, as mudanças de estado não modificam a constituição química das moléculas. Por essa razão, as temperaturas de fusão e vaporização ou ebulição têm um valor constante sob uma dada pressão, e podem ser usadas como critérios de pureza. No caso das misturas, a composição influi nas temperaturas de mudança de estado.

Algumas substâncias, como o iodo (I_2) ou o naftaleno ($C_{10}H_8$) também conhecido como naftalina, apresentam o fenômeno de sublimação, passando diretamente do estado sólido para o de vapor.

Enquanto os sólidos têm formas próprias, os fluidos, representados pelos líquidos e gases, sempre tomam a forma dos recipientes que os contêm. Os gases acabam preenchendo inteiramente o recipiente, mesmo quando presentes em pequenas quantidades. Já os líquidos se acomodam no recipiente, deixando uma superfície livre, horizontal.

Esta forma de caracterizar um estado é macroscópica, ou seja, a matéria é vista como um todo. Os gregos, ao observarem que, pelo aquecimento resultante da ação de uma chama, um sólido se fundia ao líquido e depois vaporizava para o gás, imaginaram que tudo que existia à sua volta seria formado por quatro elementos, a *terra* (princípio do sólido), a *água* (responsável pela forma líquida), o *ar* (característico do gás) e o *fogo* (algo parecido com energia).

Descendo ao nível microscópico, ou seja, dos átomos e moléculas, observa-se que as distâncias entre as partículas aumentam e as forças de interação diminuem quando se passa do sólido para o líquido e deste para o gás. As moléculas executam três tipos de movimento: translação, rotação e vibração. A translação leva ao deslocamento da molécula de um lugar a outro, no espaço. A rotação é um movimento giratório em torno de um eixo imaginário, e a vibração é um movimento pulsante sobre uma ligação química; ambas não resultam em deslocamento, pois são executadas em torno de uma posição média ou um centro de equilíbrio de massa.

O impacto das partículas em movimento sobre uma superfície gera uma pressão P . Além da pressão, a descrição de um dado estado da matéria precisa de outras duas variáveis, a temperatura (T) e o volume (V). Essas três variáveis P , T , V são chamadas variáveis de estado.

O estado gasoso

Existem relações matemáticas importantes que relacionam as variáveis de estado. Por meio delas, conhecendo-se algumas, é possível calcular as demais. Por exemplo, por meio de experiências, chegou-se à seguinte relação válida para o estado gasoso:

$$PV = nRT.$$

Nessa expressão, n corresponde à quantidade de matéria (expressa em mol) e R é uma constante, chamada constante universal dos gases. Essa equação se aplica bem quando o gás se comporta como moléculas que se movem livremente, sem que interajam entre si. Essa é a condição de um gás ideal ou perfeito. Na realidade, sob pressões de 1 atm ou menos, e temperaturas cada vez mais distantes do ambiente, os gases reais se aproximam muito do comportamento ideal.

O valor da constante R depende das unidades adotadas. Por exemplo,

$$R = 0,0820575 \text{ atm L } K^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$R = 8,31441 \text{ J } K^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$R = 1,98720 \text{ cal } K^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

O produto PV tem unidades de energia, pois equivale a um trabalho realizado. Se a temperatura for mantida constante, o produto PV será sempre constante, pois n , R e T são constantes.

$$PV = k \quad (T = \text{constante}).$$

Assim, para uma transformação sob temperatura constante, de um estado 1, expresso por uma pressão P_1 e volume V_1 , até um estado 2, definido por P_2 e V_2 , verifica-se que,

$$P_1V_1 = P_2V_2.$$

Essa relação foi determinada experimentalmente por Boyle, em 1650. Conhecendo-se os valores iniciais de pressão e volume (P_1V_1) e, por exemplo, a pressão final (P_2), pode-se calcular V_2 .

Se o volume for mantido constante, a relação entre a pressão e a temperatura será dada por,

$$(P_1/P_2) = (T_1/T_2)$$

e, portanto, o aumento de temperatura provocará um aumento da pressão do gás.

Se a transformação ocorrer sob pressão constante, será válida a seguinte relação,

$$(V_1/V_2) = (T_1/T_2)$$

e o aumento de temperatura provocará um aumento de volume do gás.

Quando os gases são submetidos a altas pressões ou baixas temperaturas, as interações moleculares passam a ser significativas, pois as colisões deixam de ser estritamente elásticas. Assim, os gases passam a se desviar do comportamento ideal e devem ser introduzidas correções na equação geral dos gases. Isso pode ser feito por meio do fator Z ou de compressibilidade, tal que,

$$PV = ZnRT.$$

Fatores de compressibilidade são encontrados em tabelas específicas sobre gases.

Outra equação que incorpora correções para o comportamento real foi estabelecida pelo químico holandês Johannes Diderik van der Waals (1837-1923), em 1873, e que tem a seguinte forma

$$[P - (\mathbf{a}n^2/V^2)] (V - n\mathbf{b}) = nRT$$

onde **a** e **b** são constantes obtidas experimentalmente. Durante uma colisão, os átomos se aproximam até uma distância de contato, tal que as cargas nucleares passam a atrair os elétrons dos átomos vizinhos, provocando o surgimento de dipolos instantâneos ou induzidos. A interação entre os dipolos induzidos dá origem a uma fraca força de ligação, conhecida como força de van der Waals, que mantém as partículas unidas até que a agitação térmica as separe. A indução de dipolos equivale a deslocar os elétrons em uma direção, e a facilidade com que isso ocorre é denominada polarizabilidade. Átomos grandes, com muitos elétrons, são mais polarizáveis que os pequenos, e estão mais sujeitos às forças de van der Waals. A constante **a** introduz a correção das forças intermoleculares, que amortecem as colisões entre as partículas, diminuindo a pressão efetiva. A constante **b** leva em conta o fato de que as moléculas não são pontos, mas têm um volume próprio, que normalmente é pequeno em relação ao volume do recipiente, mas se torna importante em altas concentrações. Os valores das constantes **a** e **b** também são encontrados em tabelas, na literatura.

O estado líquido

O estado líquido é o mais dificilmente equacionado sob o ponto de vista das interações microscópicas. As moléculas ainda apresentam liberdade translacional, rotacional e vibracional, porém sofrem interações recíprocas que levam a uma associação dinâmica, responsável pela manutenção do estado condensado. Quando a energia cinética das moléculas excede a energia de interação no líquido, ocorre sua vaporização espontânea.

A energia necessária para provocar a vaporização do líquido depende das forças de interação existentes entre as moléculas. Essas forças podem envolver dipolos permanentes (moléculas polares) ou dipolos induzidos (moléculas apolares, interação de van der Waals).