

FÍSICO-QUÍMICA



Universidade Federal do Pará

Reitor

Carlos Edilson Maneschy

Vice-Reitor

Horácio Schneider

Pró-Reitor de Planejamento e Desenvolvimento

Erick Nelo Pedreira

Pró-Reitor de Administração

Edson Ortiz de Matos

Pró-Reitora de Ensino de Graduação

Marlene Rodrigues Medeiros Freitas

Pró-Reitor de Pesquisa e Pós-Graduação

Emmanuel Zagury Tourinho

Pró-Reitor de Extensão

Fernando Arthur de Freitas Neves

Pró-Reitor de Desenvolvimento e Gestão de Pessoal

João Cauby de Almeida Júnior

Assessoria de Educação a Distância

José Miguel Martins Veloso

Diretor Executivo da Fundação de Amparo e Desenvolvimento da Pesquisa

João Farias Guerreiro

Diretor do Instituto de Ciências Exatas e Naturais

Mauro de Lima Santos

Diretor da Faculdade de Química

Heriberto Rodrigues Bitencourt

FÍSICO-QUÍMICA

Antonio Claudio Lima Moreira Bastos
Elizabeth Maria Soares Rodrigues
José Pio Iúdice de Souza

Bastos, Antonio Claudio Lima Moreira
Rodrigues, Elizabeth Maria Soares
Souza, José Pio Iúdice de

Físico-Química / Antonio Claudio L. Moreira
Bastos - 302 p; il. Belém : UFPA, 2011.

1. Físico-Química. Bitencourt, Heriberto
Rodrigues, coord. III. Título

ISBN

CDD 22.ed. 547

Sumário

1 A NATUREZA DA TERMODINÂMICA	10
1.1 INTRODUÇÃO	10
1.2 CONCEITOS BÁSICOS	10
1.3 LEI ZERO DA TERMODINÂMICA	13
1.3.1 Escalas de temperatura	15
1.3.2 Relação entre as escalas termométricas	16
1.3.3 Construção de uma escala termométrica	16
2 PRIMEIRA LEI DA TERMODINÂMICA	18
2.1 INTRODUÇÃO	18
2.2 TRABALHO E CALOR	18
2.2.1 Trabalho de expansão e compressão	21
2.3 CONSERVAÇÃO DA ENERGIA	24
2.3.1 Processos reversíveis	25
2.3.2 Processos irreversíveis	25
2.4 ENTALPIA	27
2.4.1 Variação da entalpia com outras propriedades do sistema	28
2.5 CAPACIDADE CALORÍFICA DOS GASES	29
2.6 PROCESSOS ADIABÁTICO E ISOTÉRMICO	32
2.7 EXPERIÊNCIA DE JOULE	36
2.8 EXPERIÊNCIA DE JOULE-THOMSON	40
2.9 TERMOQUÍMICA	44
2.9.1 Reações endo-exotérmicas	44
2.9.2 Calor de reação	45
2.9.2 Estado padrão	46
2.9.3 Entalpia padrão de reação (ΔH°_r)	46
2.9.4 Entalpia padrão de formação (ΔH°_f)	46
2.9.5 Lei de Hess	47
2.9.6 Variação da entalpia padrão de reação com a temperatura	48
2.10 ENERGIA DE LIGAÇÃO	51
2.11 CALOR DE SOLUÇÃO (ΔH°_{sol})	52
2.11.1 Calor integral de solução	52
2.11.2 Calor diferencial de solução	53
3 SEGUNDA LEI DA TERMODINÂMICA	56
3.1 INTRODUÇÃO	56
3.2 CICLO DE CARNOT	57
3.3 SEGUNDA LEI DA TERMODINÂMICA	60
3.4 ESCALA TERMODINÂMICA DE TEMPERATURA	61
3.4.1 Relação entre a escala termodinâmica de temperatura e a escala de temperatura do gás ideal	62
3.5 ENTROPIA	64
3.5.1 Equação fundamental da termodinâmica	67
3.5.1.1 Variação da entropia com as variáveis de um sistema	69
3.5.1.2 Variação da entropia com a pressão e temperatura	70
3.5.2 Dependência da entropia com a temperatura	71
3.5.3 Variação da entropia em um gás ideal	72

3.5.4 Variação da entropia numa mudança de fase	73
3.5.5 Interpretação molecular da entropia	74
4 CRITÉRIOS DE EQUILÍBRIO	77
4.1 INTRODUÇÃO	77
4.2 CRITÉRIOS TERMODINÂMICOS DE EQUILÍBRIO	78
4.2.1 Espontaneidade e equilíbrio	81
4.3 ENERGIA LIVRE DE HELMHOLTZ	81
4.4 ENERGIA LIVRE DE GIBBS	84
4.5 EQUAÇÕES FUNDAMENTAIS DA TERMODINÂMICA	87
4.6 RELAÇÕES DE MAXWELL	89
4.7 EQUAÇÕES TERMODINÂMICAS DE ESTADO	90
4.8 EFEITO DA TEMPERATURA NA ENERGIA LIVRE DE GIBBS	91
4.9 EFEITO DA PRESSÃO NA ENERGIA LIVRE DE GIBBS	93
4.10 EFEITO DA PRESSÃO E TEMPERATURA NAS FUNÇÕES TERMODINÂMICAS (E, S, H, A) E NO VOLUME	94
4.11 TERMODINÂMICA DOS GASES IDEAIS	95
4.12 TERMODINÂMICA DOS GASES REAIS	97
4.12.1 Fugacidade	97
4.12.2 Atividade	98
4.13 TERCEIRA LEI DA TERMODINÂMICA	100
4.13.1 Entropia absoluta padrão	102
4.13.2 Aplicação da terceira lei	104
4.13.3 Interpretação estatística da entropia da mistura	110
4.13.3 Exceções da Terceira Lei da Termodinâmica	113
5 MUDANÇAS DE ESTADO	119
5.1 INTRODUÇÃO	119
5.2 POTENCIAL QUÍMICO	119
5.3 ESTABILIDADE DAS FASES	123
5.3.1 Efeito da temperatura na estabilidade das fases	124
5.3.2 Efeito da pressão na estabilidade das fases	125
5.4 EQUAÇÕES TEÓRICAS FUNDAMENTAIS	126
5.4.1 Equação de Clausius-Clapeyron	126
5.5 DIAGRAMA DE FASES	130
5.6 REGRA DAS FASES	135
6 PROPRIEDADES DAS SOLUÇÕES	142
6.1 INTRODUÇÃO	142
6.2 SOLUÇÃO	142
6.2.1 Solução ideal	144
6.2.2 Solução diluída ideal	147
6.2.3 Solução real	148
6.3 ORIGEM DOS DESVIOS	148
6.3.1 Desvios positivos	149
6.3.2 Desvios negativos	149
6.3.3 Diagramas pressão de vapor vs composição (T cte)	149
6.3.4 Diagramas temperatura de ebulição vs composição (P cte)	151
6.3.5 Comparação dos gráficos pressão de vapor vs composição (T cte) e temperatura de ebulição vs composição (P cte)	153
6.4 REGRA DA ALAVANCA	153

6.5 DESTILAÇÃO FRACIONADA	155
6.6 AZEÓTROPOS OU MISTURAS AZEOTRÓPICAS	157
6.7 PROPRIEDADES COLIGATIVAS	158
6.7.1 Abaixamento da pressão de vapor	159
6.7.2 Elevação do ponto de ebulição	160
6.7.3 Abaixamento do ponto de congelamento	163
6.7.4 Pressão osmótica	165
6.8 ELETRÓLITOS	167
6.9 PROPRIEDADES COLIGATIVAS DAS SOLUÇÕES ELETROLÍTICAS – TEORIAS	168
6.9.1 Teoria da dissociação eletrolítica	169
6.9.1.1 Falhas da Teoria de Arrhenius	170
6.9.2 Teoria da atração interiônica	171
6.9.2.1 Lei limite de Debye-Hückel	173
6.9.2.2 Lei estendida de Debye-Hückel	174
6.9.3 Resumo do problema das soluções de eletrólitos	175
6.9.4 Lei de distribuição de Nernst	175
7 EQUILÍBRIO QUÍMICO E EQUILÍBRIO IÔNICO EM SOLUÇÕES AQUOSAS	181
7.1 INTRODUÇÃO	181
7.2 REAÇÃO REVERSÍVEL	181
7.3 EQUILÍBRIO QUÍMICO	181
7.4 GRAU DE EQUILÍBRIO	182
7.5 CONSTANTE DE EQUILÍBRIO EM FUNÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES	182
7.6 CONSTANTE DE EQUILÍBRIO EM FUNÇÃO DAS PRESSÕES PARCIAIS	183
7.7 RELAÇÃO ENTRE K_p E K_c	184
7.8 INTERPRETAÇÃO DAS CONSTANTES DE EQUILÍBRIO	185
7.9 EQUILÍBRIOS HETEROGÊNEOS	185
7.10 DESLOCAMENTO DO EQUILÍBRIO. PRINCÍPIO DE LE CHATELLIER	186
7.11 EQUILÍBRIO IÔNICO. CONSTANTE DE IONIZAÇÃO DE UM ÁCIDO	189
7.12 CONSTANTE DE IONIZAÇÃO DA ÁGUA	192
7.13 pH E pOH	193
7.14 SOLUÇÃO TAMPÃO	194
7.15 CÁLCULO DO pH DE UMA SOLUÇÃO TAMPÃO	194
7.16 HIDRÓLISE DE SAIS	195
7.17 GRAU DE HIDRÓLISE E CONSTANTE DE HIDRÓLISE	197
7.18 TERMODINÂMICA E EQUILÍBRIO QUÍMICO	197
8 CÉLULAS ELETROQUÍMICAS	200
8.1 SOLUÇÕES ELETROLÍTICAS	200
8.1.1 A teoria da dissociação eletrolítica	200
8.1.2 A teoria da atração interiônica	203
8.1.3 Atividade iônica média	205
8.1.4 Cálculo teórico do coeficiente de atividade iônico médio. A equação de Debye-Hückel	208
8.2 CÉLULAS ELETROQUÍMICAS	217
8.2.1 Introdução	217
8.2.2 Células galvânicas	218
8.2.3 Célula reversível e trabalho elétrico máximo	220

8.2.4 Tipos de células	223
8.2.5 Potencial de junção líquida	226
8.2.6 Potencial de eletrodo	227
8.2.7 Tipos de eletrodos	228
8.2.8 Potencial de eletrodo padrão	230
8.2.9 Funções termodinâmicas e potencial da célula	233
8.2.10 Equação de Nernst para as células e para os eletrodos	235
8.2.11 Aplicações da equação de Nernst	237
8.2.12 Pilhas primárias e secundárias comerciais	241
8.2.13 Células a combustível	242
8.3 CÉLULAS ELETROLÍTICAS	247
8.3.1 Leis de Faraday da eletrólise	247
8.3.2 Fatores que afetam os produtos da eletrólise	250
8.3.3 Mobilidade iônica e número de transporte	251
8.3.3.1 Determinação do número de transporte	254
8.3.4 Aplicações industriais de processos eletrolíticos	256
9 CINÉTICA QUÍMICA	266
9.1 INTRODUÇÃO	266
9.2 VELOCIDADE DE UMA REAÇÃO QUÍMICA	266
9.3 AVANÇO DE UMA REAÇÃO	267
9.4 LEIS DE VELOCIDADE	269
9.5 REAÇÕES DE ORDEM ZERO	270
9.6 REAÇÕES DE 1ª ORDEM	271
9.7 REAÇÕES DE 2ª ORDEM	273
9.8 REAÇÕES DE 3ª ORDEM	276
9.9 REAÇÕES CONSECUTIVAS	277
9.10 REAÇÕES REVERSÍVEIS DE 1ª ORDEM	281
9.11 REAÇÕES PARALELAS DE 1ª ORDEM	283
9.12 ETAPA DETERMINANTE DA VELOCIDADE	284
9.13 APROXIMAÇÃO DO ESTADO ESTACIONÁRIO	285
9.14 DECOMPOSIÇÃO UNIMOLECULAR – MECANISMO DE LINDEMANN	287
9.15 EQUAÇÃO DE ARRHENIUS	291
9.16 REAÇÕES EM CADEIA	293
BIBLIOGRAFIA	301

CAPÍTULO 1 - A NATUREZA DA TERMODINÂMICA

1 A NATUREZA DA TERMODINÂMICA

1.1 INTRODUÇÃO

A Termodinâmica é a ciência que estuda as trocas de energia que ocorrem entre o sistema e as vizinhanças durante uma mudança de estado. Está baseada em quatro generalizações, conhecidas como Princípios ou Leis da Termodinâmica, que governam as transformações de um tipo de energia em outro.

1.2 CONCEITOS BÁSICOS

Antes de estudar a Termodinâmica propriamente dita, é necessário compreender os seus termos mais usuais, definidos a seguir:

1) Sistema: é a parte do universo que está sob investigação; pode ser, por exemplo, um tubo de ensaio, uma garrafa térmica.

Quanto à classificação, o sistema pode ser:

- **Sistema Aberto** – quando há troca de matéria com a vizinhança.
- **Sistema Fechado** – quando não há troca de matéria com a vizinhança.
- **Sistema Isolado** – quando não há nenhum tipo de interação com a vizinhança.

Nos dois primeiros casos, pode haver troca de Energia com a vizinhança.

2) Vizinhança: é o restante do universo, onde os efeitos das trocas de energia são observados.

3) Fronteira: é o espaço que separa o sistema da vizinhança.

4) Propriedades do sistema – são atributos físicos percebidos pelos sentidos ou por métodos experimentais de investigação. Podem ser mensuráveis e não mensuráveis.

- **Propriedades mensuráveis** – são aquelas as quais podemos atribuir valores numéricos, por meio de comparações diretas ou indiretas. As propriedades mensuráveis são classificadas como extensivas e intensivas.

- ✓ **Propriedades extensivas** – são aquelas que dependem do tamanho do sistema.

Ex: Volume (V), Massa (m), Número de Mols (n).

$$V_T = \sum V_i ; m_T = \sum m_i ; n_T = \sum n_i$$

- ✓ **Propriedades intensivas** – são aquelas que não dependem do tamanho do sistema.

Ex: Pressão (P), Temperatura (T), Densidade (d).

O sistema deve estar em equilíbrio a fim de que o ponto mensurado seja representativo do todo.

- **Propriedades não-mensuráveis** – são aquelas para as quais não se pode atribuir valores numéricos.

Ex: Estado de agregação do sistema, tipos de substâncias que compõem o sistema...

5) Mudança de estado – é a transformação sofrida pelo sistema ao passar de um estado inicial para um estado final, ambos bem definidos.



Não está relacionado com a mudança de estado físico

6) **Caminho** – é o percurso realizado pelo sistema durante a mudança de estado, ou seja, compreende o estado inicial, os estados intermediários e o estado final.

7) **Processo** – é o método pelo qual a mudança de estado é efetuada.

A descrição do processo consiste em estabelecer as condições das mudanças de estado: **sistema, vizinhanças, fronteiras, estado inicial, estado final, caminho, efeitos produzidos nas vizinhanças, entre outros.**

8) **Ciclo** – é o caminho que o sistema percorre quando, ao sofrer uma mudança de estado, retorna ao estado inicial.



9) **Variável de estado** – é uma grandeza que não depende do caminho, mas somente dos estados inicial e final.

Estes conceitos básicos devem ser bem assimilados a fim de que se possa iniciar um estudo termodinâmico.

1.3 LEI ZERO DA TERMODINAMICA

“Se dois sistemas estão em equilíbrio entre si e em equilíbrio térmico com um terceiro sistema, conseqüentemente os três sistemas se encontrarão em equilíbrio térmico”.

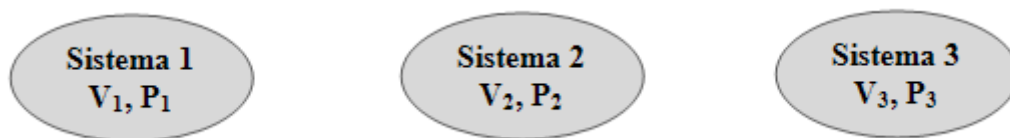
R. H. FOWLER

A importância da **Lei Zero da Termodinâmica** para o conceito da temperatura não foi completamente compreendida até que a Termodinâmica tivesse atingido certo grau de desenvolvimento.

A igualdade de temperatura entre dois sistemas em equilíbrio térmico constitui o postulado básico para que se disponha de uma definição desta grandeza. A lei zero define temperatura sem depender da sensação fisiológica de quente e frio.

Ilustração do Princípio:

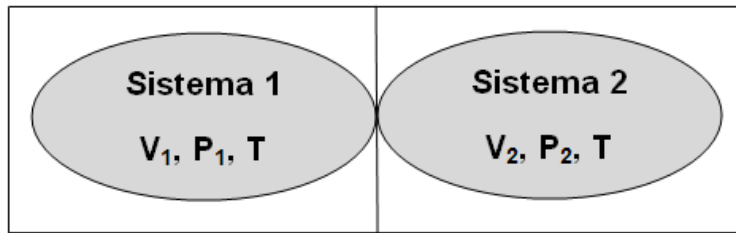
- ✓ Estágio Inicial: Os sistemas 1, 2 e 3 estão em equilíbrio interno.



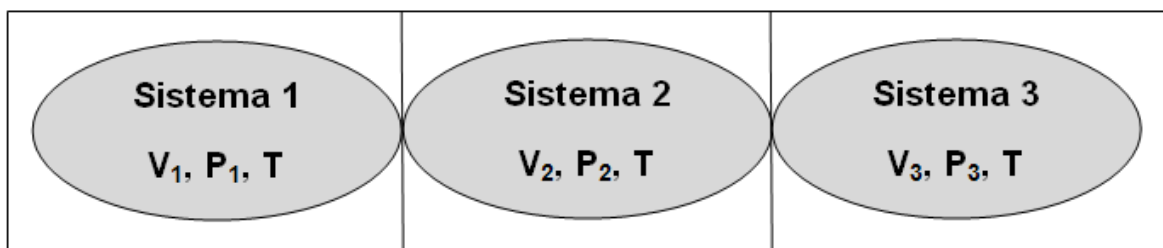
- ✓ Estágio Intermediário 1: Os sistemas 1 e 2 são colocados em contacto, sendo observadas modificações nas propriedades de ambos os sistemas.



- ✓ Estágio Intermediário 2: Os sistemas 1 e 2 não apresentam alteração das suas propriedades. **(EQUILÍBRIO TÉRMICO)**



- ✓ Estágio Final: Um terceiro sistema (3) é colocado em contacto com o sistema 1 e nenhuma alteração é observada, indicando portanto o equilíbrio térmico entre os sistemas 1 e 3; sendo assim os sistemas 2 e 3 estão também em equilíbrio térmico.



- ✓ Como os três sistemas estão em equilíbrio térmico, é razoável pensar que os sistemas têm o mesmo valor de uma propriedade comum (**Temperatura**).

Temperatura: É a medida do grau de aquecimento de um corpo cuja direção de fluxo de energia é sempre do maior para o menor. A medida da temperatura é realizada por intermédio de um termômetro.

Termômetro: é um instrumento constituído de um tubo capilar, conectado a um reservatório, geralmente de mercúrio (Hg).

Quando a temperatura aumenta, o mercúrio (líquido) expande (aumento de volume) e provoca a ascensão do mesmo no capilar, cuja altura atingida pelo mercúrio indica a temperatura do sistema. A propriedade termométrica é o comprimento da coluna de mercúrio, medido a partir da base do instrumento. **A propriedade termométrica e a escala são escolhidas arbitrariamente.**

1.3.1 Escalas de temperatura

A história da ciência reporta a existência de um grande número de escalas de temperatura, nas quais os pontos de ebulição e congelamento da água têm sido utilizados como temperaturas de referência das mesmas.

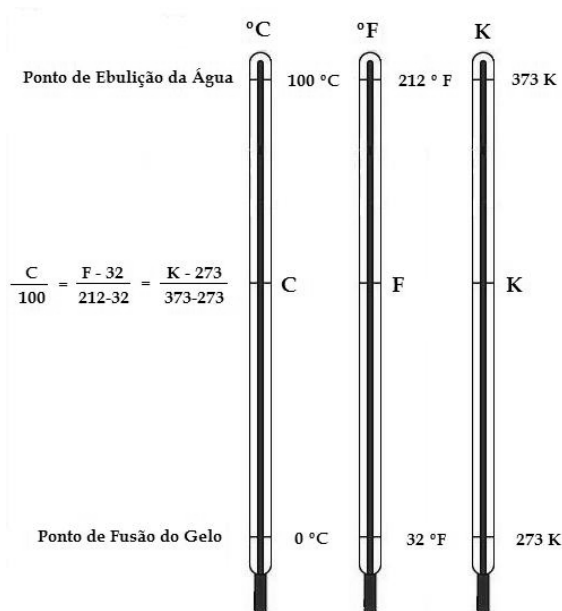


Figura 1.1: Escalas Termométricas.

- ❖ **Escala Kelvin** (Sistema Internacional - SI): Adota como temperatura inicial (**0 K**) o zero absoluto, ou seja, ausência total de vibração das moléculas.
- ❖ **Escala Celsius** (Usual em países latinos): Adota como temperatura inicial $- 273,15 \text{ }^{\circ}\text{C}$, que é a temperatura equivalente do zero absoluto (0 K).
- ❖ **Escala Fahrenheit** (Usual em países anglo-saxões): Adota a temperatura inicial de $- 459,67 \text{ F}$, como a temperatura que equivale ao zero absoluto (0 K).

Escalas mais usuais de temperatura

	Temp. Fusão	Temp. Ebulição	Ponto tríplice
Escala Kelvin	273,15 K	373,15 K	273,16 K
Escala Celsius	0 $^{\circ}\text{C}$	100 $^{\circ}\text{C}$	0,1 $^{\circ}\text{C}$
Escala Fahrenheit	32 F	212 F	32, 01 F

1.3.2 Relação entre as escalas termométricas

As relações entre as Escalas Termométricas são obtidas através da diferença entre a temperatura das escalas (Celsius; Fahrenheit; Kelvin) e os respectivos pontos de fusão do gelo divididos pela diferença entre os pontos de ebulição da água e fusão do gelo. Fazendo-se as simplificações necessárias, as relações entre as escalas de temperatura são mostradas a seguir:

$$^{\circ}\text{C} = \text{K} - 273,15 \text{ (Relação entre } ^{\circ}\text{C e K)}$$

$$^{\circ}\text{C} = 5 \times \left[\frac{(\text{F} - 32)}{9} \right] \text{ (Relação entre } ^{\circ}\text{C e } ^{\circ}\text{F)}$$

1.3.3 Construção de uma escala termométrica

Uma escala termométrica baseada nos pontos de ebulição da água e fusão do gelo (escala hipotética "X") na qual o ponto de fusão do gelo é de 15°X e o ponto de ebulição da água é de 85°X . É possível fazer uma relação matemática com outras escalas termométricas conhecidas. Se a escala **Celsius** for utilizada ($T_{\text{sol.}} = 0^{\circ}\text{C}$ $T_{\text{eb.}} = 100^{\circ}\text{C}$) a relação matemática entre as escalas termométricas será:

$$\frac{(^{\circ}\text{C} - 0)}{(100 - 0)} = \frac{(\text{X} - 15)}{(85 - 15)}$$

Simplificando, a equação matemática obtida é:

$$^{\circ}\text{C} = 10 \times \left[\frac{(\text{X} - 15)}{7} \right]$$

Como exemplo, qual a temperatura na escala hipotética "X" que corresponde a 25°C ?

Resolução: Substituindo na equação $^{\circ}\text{C} = 10 \times \left[\frac{(\text{X}-15)}{7} \right]$, fica:

$$25 = 10 \times \left[\frac{(\text{X}-15)}{7} \right] \text{ e o resultado obtido corresponde a } \mathbf{32,5^{\circ}\text{X}}.$$

CAPÍTULO 2 - PRIMEIRA LEI DA TERMODINÂMICA

2 PRIMEIRA LEI DA TERMODINÂMICA

2.1 INTRODUÇÃO

O 1º Princípio ou 1ª Lei da Termodinâmica é uma extensão do Princípio da Conservação de Energia. Surgiu quando percebeu-se que o trabalho poderia ser convertido em calor, ou seja, o gasto de uma quantidade fixa de trabalho sempre origina a produção da mesma quantidade de calor. Este princípio introduziu uma nova função de estado (E), a energia interna do sistema.

2.2 TRABALHO E CALOR

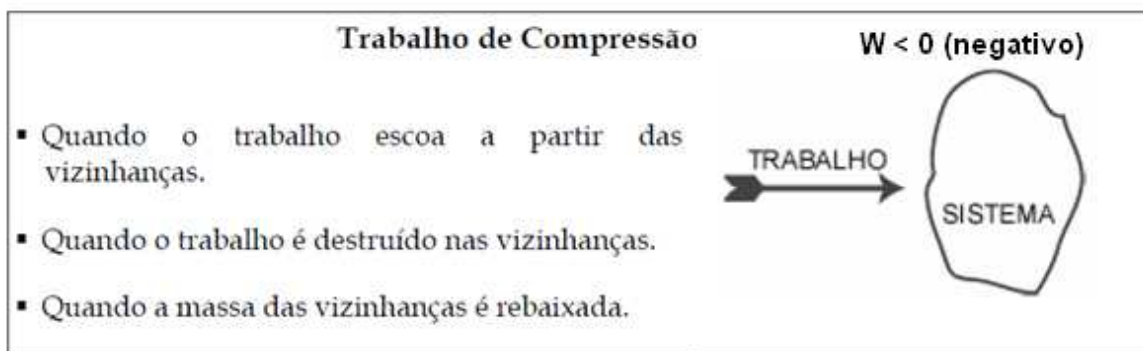
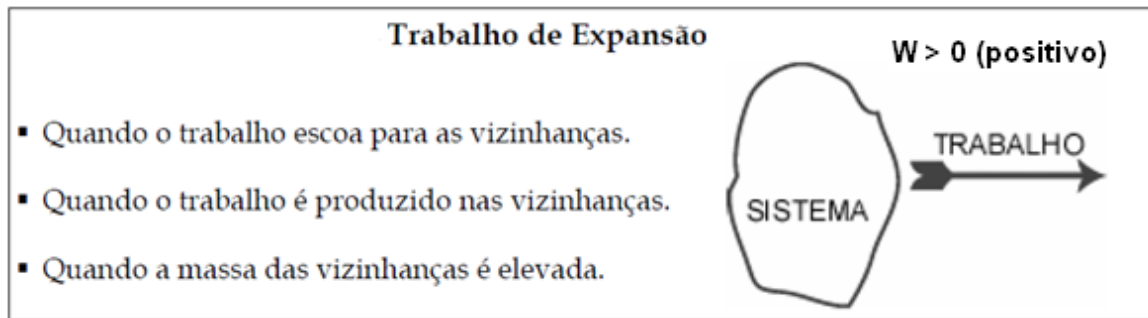
São conceitos de fundamental importância na termodinâmica e que precisam ser completamente entendidos, uma vez que têm significados mais restritos (são quantidades que podem assumir valores positivos ou negativos).

- **Trabalho (W)** – É qualquer quantidade que escoa através das fronteiras de um sistema durante uma mudança de estado e é completamente conversível na variação da altura de uma massa nas das vizinhanças.

Conclusões importantes sobre a definição de W:

- 1- W aparece apenas nas fronteiras do sistema;
- 2- W aparece apenas nas mudanças de estado;
- 3- Os efeitos do W são observados na vizinhança;
- 4- $W = m \cdot g \cdot h$ (Gravitacional; h = Altura);
 $W = F \cdot L$ (Mecânico ; F = força; L = Comprimento);
 $W = P \cdot \Delta V$ (Expansão / Compressão Volumétrica; ΔV = variação de volume);
- 5- Quantidade algébrica: (+ ou -).

Convenções:



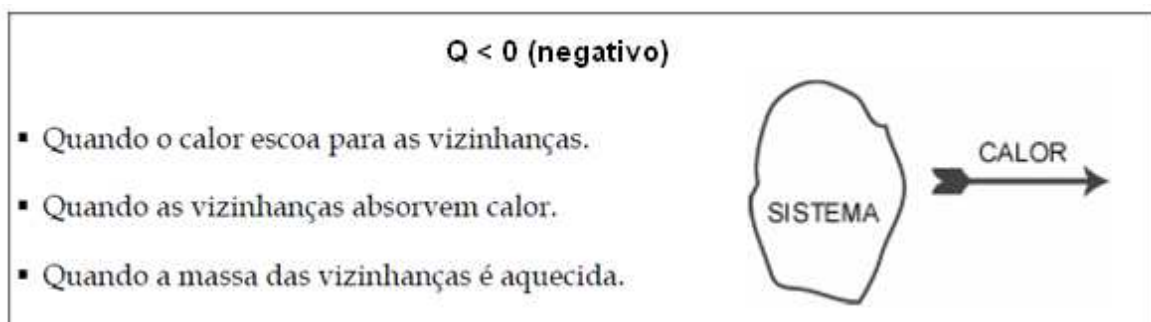
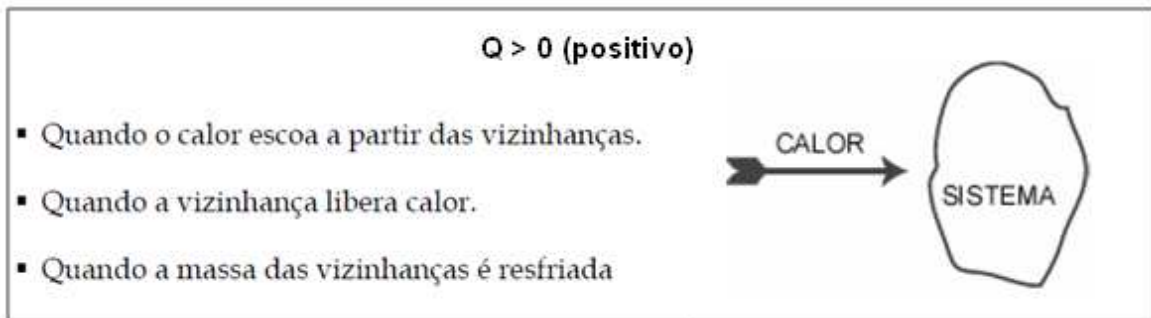
- **Calor Q** – é qualquer quantidade que escoa através das fronteiras de um sistema, durante uma mudança de estado, devido à diferença de temperatura entre o sistema e as vizinhanças.

Fluxo: Maior temperatura para menor temperatura.

Conclusões importantes sobre a definição de Q:

- 1- Q aparece somente na fronteira do sistema;
- 2- Q aparece somente durante a mudança de estado;
- 3- Q se manifesta através dos efeitos nas vizinhanças;
- 4- $Q = m \cdot c \cdot \Delta T$ é a quantidade em gramas de água nas vizinhanças que sofre aumento de 1°C em condições iniciais de pressão e temperatura bem definidas;
- 5- É uma quantidade algébrica (positiva ou negativa).

Convenções:



As definições de W e Q ratificam que a verificação do escoamento de energia é realizada através dos efeitos observados nas vizinhanças.

Exemplos:

Considere um sistema constituído por 10 g de água líquida contida num becker (recipiente) aberto sob pressão constante de 1 atmosfera. Inicialmente a água está à 25 °C. Sendo assim, o estado inicial é caracterizado por $P = 1 \text{ atm}$ e $T = 25 \text{ °C}$. Numa segunda etapa o sistema é mergulhado em 100 g de água à uma temperatura de 90 °C. O sistema é mantido em contato térmico com as 100 g de água até a temperatura estabilizar em 89 °C, sendo depois retirado o contato.

Nesta situação a ΔE foi provocada por um escoamento de calor. Efeito observado: a massa da vizinhança foi resfriada.

Considere um sistema constituído por 10g de água líquida contida num béquer (recipiente) aberto sob pressão constante de 1 atmosfera. Inicialmente a água está a 25 °C. Sendo assim, o estado inicial é caracterizado por $P = 1 \text{ atm}$ e

$T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$. Numa segunda etapa foi introduzida no sistema a pá de um agitador, movida por uma massa que se desloca (estado intermediário). A queda da massa faz com que a agitação provoque um aumento da temperatura do sistema para $35\text{ }^{\circ}\text{C}$, então o estado final é caracterizado por $P = 1\text{ atm}$ e $T = 35\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Fig. 2.1).

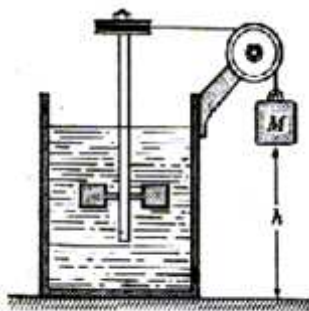


Figura 2.1: Transferência de Energia (CASTELLAN, 1986).

Nesta situação a ΔE foi provocada por um escoamento de trabalho. Efeito observado: a massa da vizinhança foi rebaixada.

2.2.1 Trabalho de Expansão e Compressão

Expansão

Quando 1 mol de um gás altera o seu volume de V_1 para V_2 pela ação de uma pressão externa (P_{ext}), o W observado nas vizinhanças é calculado por $W = P_{\text{ext}} (V_2 - V_1)$.

$$\Delta V > 0 \longrightarrow W > 0$$

Na figura abaixo, o pistão é idealizado sem atrito e sem peso. A pressão externa é a massa m na face externa do pistão. A temperatura é mantida constante. Quando o gás se expande, o pistão se desloca contra a pressão externa até a altura (h).

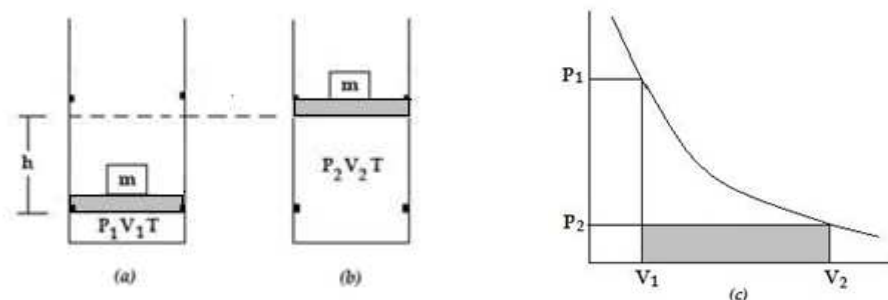


Figura 2.2: Expansão de um gás de P_1, V_1, T para P_2, V_2, T em um único estágio e área correspondente ao trabalho W .

A área destacada na figura 1 (c) é o trabalho (W). Matematicamente, pode-se escrever o trabalho (W) como $dW = P_{ext} \cdot dV$, pois o sistema se expande. O trabalho realizado quando o volume passa de V_1 para V_2 é a integração de $dW = P_{ext} \cdot dV$ entre os volumes inicial e final.

Logo, $W = \int_{V_1}^{V_2} P_{ext} dV$ Expressão Geral do Trabalho.

A expansão em vários estágios é mostrada na figura 2.3.

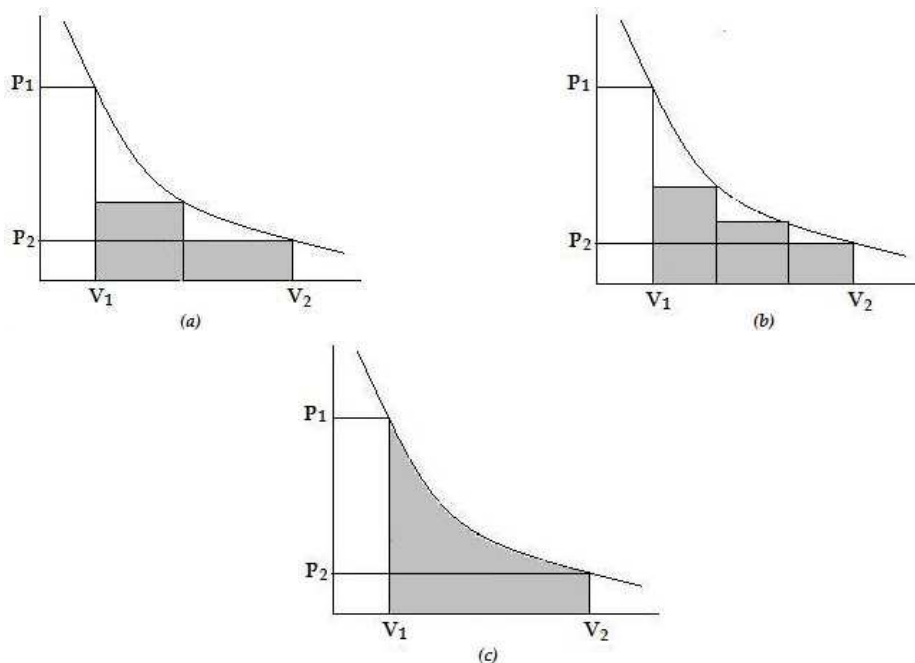


Figura 2.3: Expansão em vários estágios: (a) expansão em 2 estágios; (b) expansão em 3 estágios; (c) expansão em infinitos estágios (ATKINS, 1999).

$$W_{\text{total}} = W_1 + W_2 + W_3 = P_{\text{ext}1} (dV_1) + P_{\text{ext}2} (dV_2) + P_{\text{ext}3} (dV_3)$$

$$0 \leq P_{\text{ext}} \leq P_{\text{final}} \quad 0 \leq W \leq W_{\text{max}}$$

A comparação das figuras que mostram a expansão a múltiplos estágios produz uma quantidade maior de trabalho.

➤ Expansão Livre

A expansão livre é a expansão contra uma força nula e ocorre quando a pressão externa é igual a zero, portanto $dW = 0$ e $W = 0$, ou seja, não há trabalho quando o sistema se expande no vácuo.

➤ Compressão

$$\text{Quando } \Delta V < 0 \longrightarrow W < 0 \longrightarrow \text{W destruído } W = P_{\text{ext}} (V_2 - V_1).$$

Comparando o W de compressão com o W de expansão, é possível verificar que a diferença entre eles não é só algébrica. $W_{\text{Comp}} > W_{\text{Exp}}$ em um único estágio. O sistema é análogo ao explicado para expansão.

A massa m deve ser suficientemente grande para produzir uma P_{ext} significativa que gere compressão.

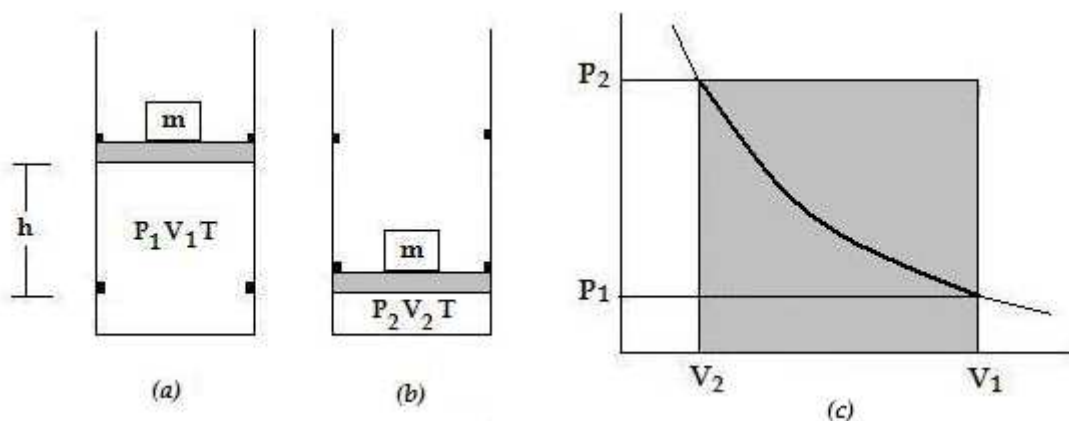


Figura 2.4: Compressão de um gás de P_1 , V_1 e T (a) para P_2 , V_2 e T (b) em um único estágio (ATKINS,1999).

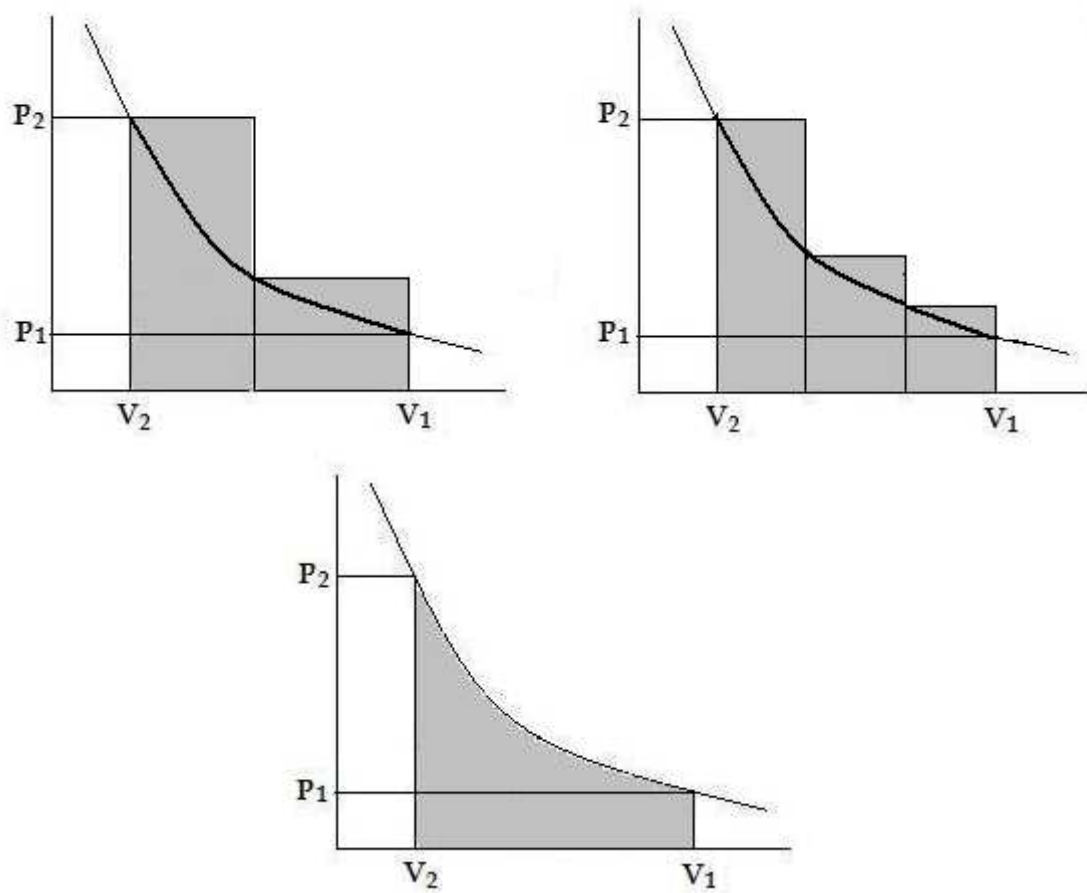


Figura 2.5: Compressão em vários estágios: (a) Compressão em 2 estágios; (b) Compressão em 3 estágios; (c) Compressão em infinitos estágios (ATKINS, 1999).

2.3 CONSERVAÇÃO DA ENERGIA

A termodinâmica define os efeitos energéticos em duas categorias: W e Q , sendo assim a energia de um sistema varia quando há uma variação de trabalho e/ou calor.

$$\begin{array}{l}
 W_{\text{cic}} = \oint \delta W \neq 0 \\
 Q_{\text{cic}} = \oint \delta Q \neq 0
 \end{array}
 \left. \vphantom{\begin{array}{l} W_{\text{cic}} \\ Q_{\text{cic}} \end{array}} \right\} \begin{array}{l} \text{Processos Reais} \\ \text{ou Irreversíveis} \end{array}$$

$W_{\text{cic}} = 0$ ou $Q_{\text{cic}} = 0$ Processos Ideais ou Reversíveis

2.3.1 Processos Reversíveis

Quando a transformação ocorre mediante a restauração das condições iniciais, tanto do sistema quanto das vizinhanças, não há produção de trabalho líquido.

O equilíbrio interno de um gás é perturbado apenas infinitesimalmente.

O processo reversível requer:

- Balanço de pressão interna ou externa
- Ausência de atrito
- Tempo suficientemente grande para a restauração das condições iniciais, após variação infinitesimal de volume.
- Processos reversíveis servem de modelo para cálculos termodinâmicos ideais.

$$W_{\text{cic}} = W_{\text{exp}} + W_{\text{comp}} ; W_{\text{exp}} = W_{\text{comp}}$$

- Os processos são idealizados a temperatura constante.
- A energia acumulada nas vizinhanças no processo de expansão é exatamente igual à quantidade necessária para comprimir o gás para o estado inicial.

$$W_{\text{cic}} = \int_{v_1}^{v_2} P \, dV + \int_{v_2}^{v_1} P \, dV = \int_{v_1}^{v_2} P \, dV - \int_{v_1}^{v_2} P \, dV = 0$$

2.3.2 Processos Irreversíveis

Quando o sistema e/ou as vizinhanças não têm as suas condições iniciais restauradas, exceto com o aporte de energia para o sistema.

Todos os processos reais são irreversíveis, ainda que em alguns casos seja possível fazer uma aproximação reversível. **É POSSÍVEL** se aproximar da reversibilidade, mas não atingi-la.

Como foi visto W_{cic} e $Q_{cic} \neq 0$ (processos reais e irreversíveis); isto indica que tanto W quanto Q , não são variáveis de estado, pois dependem do caminho. Qualquer variável de estado (Y) do sistema apresenta a somatória de suas diferenciais igual a zero, ao longo de um ciclo, pois o sistema retorna ao estado inicial.

$$\oint dy = 0$$

$$\Delta y = y_f - y_i = 0 ; y_f = y_i$$

Dessa forma quando o sistema é sujeito a qualquer transformação cíclica, observou-se que o W produzido nas vizinhanças era igual ao calor extraído nas vizinhanças.

$$\oint \bar{\alpha}W = \oint \bar{\alpha}Q$$

Caso o sistema não apresente uma variação líquida no ciclo, mas nas vizinhanças tenham sido detectados alguns efeitos como variação na altura das massas após o ciclo (escoamento de W) e variação na temperatura dos corpos após o ciclo (escoamento de Q), então:

$$\oint (\bar{\alpha}Q - \bar{\alpha}W) = 0$$

Assim, defini-se uma nova variável de Estado - Energia Interna - (E) a qual depende apenas dos estados inicial e final.

$$\oint dE = 0$$

$$\Delta E = E_f - E_i ; E_f = E_i ; \Delta E = 0$$

Como $dE = \bar{\alpha}Q - \bar{\alpha}W$, então:

$$\int_i^f dE = \int_i^f \bar{d}Q - \int_i^f \bar{d}W \rightarrow \Delta E = Q - W \Rightarrow \text{1º Princípio da Termodinâmica}$$

“Em qualquer processo a ΔE_{total} do sistema é numericamente igual ao calor absorvido (Q) pelo sistema menos o Trabalho (W) realizado pelo sistema”

Princípio da Conservação da Energia de Clausius: A Energia do Universo é Constante.

2.4 ENTALPIA

É uma função de estado de um sistema que reflete a capacidade de troca de calor do sistema com a vizinhança, durante mudança de estado a pressão constante.

É uma conseqüência da Primeira Lei da Termodinâmica e surge como combinação de duas outras funções de estado.

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

Exemplo: Quando a reação se processar em um recipiente aberto (pressão constante) e o volume final for maior que o volume inicial, tem-se:

1ª Lei: $\Delta E = Q - W$; Sabendo-se que $W = P\Delta V$

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

Substituindo em $\Delta E = Q - W$:

$\Delta H - P\Delta V = Q - P\Delta V \Leftrightarrow \Delta H = Q_p$; Fluxo de calor entre o sistema e as vizinhanças durante mudança de estado a pressão constante.

Isto implica que:

$\Delta H > 0$; $Q_P > 0$: Calor absorvido pelo sistema e resfriamento das massas nas vizinhanças.

$\Delta H < 0$; $Q_P < 0$: Calor é liberado pelo sistema e aquecimento nas vizinhanças.

Da mesma forma, a variação de energia interna pode ser associada a Q_V .

Exemplo: A reação se processa em um recipiente fechado (Volume Constante).

$$\text{Se } dV = 0 \implies W = 0 \text{ pois } W = PdV \implies \Delta E = Q_V$$

Sinal de ΔH

$\Delta H > 0 \implies$ **Processo Endotérmico** – Resfriamento das vizinhanças.

$\Delta H < 0 \implies$ **Processo Exotérmico** – Aquecimento nas vizinhanças.

2.4.1 Variação da entalpia com outras propriedades do sistema

Pode-se calcular a ΔH pela mudança de estado a partir dos valores de ΔE que por sua vez são determinados em função de W e Q , ou seja, por seus efeitos nas vizinhanças. Entretanto uma mudança de estado implica na variação de propriedades do sistema, tais como P e T , as quais são facilmente mensuráveis nos estados inicial e final e podem ser relacionadas com ΔH .

$$dE = \bar{d}Q - \bar{d}W$$

Sabe-se que $dH = dE + VdP + PdV \implies dH = \bar{d}Q + VdP$

H é função da temperatura e pressão, logo, $H = H(T, P)$

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T dP \quad \text{[diferencial total de } H = H(T, P)\text{]}$$

Igualando-se os termos, tem-se que:

$$\delta Q = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P dT \implies \delta Q / dT = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P = C_P$$

C_P por definição é a Capacidade Calorífica sendo que o calor é trocado a pressão constante (Fig. 2.6).

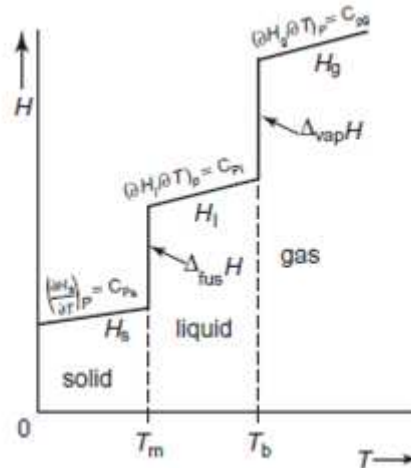


Figura 2.6: Gráfico H vs T à pressão constante (JENKINS, 2008).

2.5 CAPACIDADE CALORÍFICA DOS GASES

São os diversos valores que os calores trocados com as vizinhanças podem assumir, quando certa variação de temperatura (ΔT), estiver associada à mudança de estado. Podem assumir valores de $-\infty$ a $+\infty$ uma vez que dependem do caminho, entretanto apenas dois valores apresentam significado importante: C_P e C_V .

Dedução de C_P :

$$dH = \delta Q_p$$

$$H = H(T, P)$$

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T dP$$

$$dQ_p = C_P \cdot dT$$

$$dH = C_p \cdot dT$$

$$\int_{H_1}^{H_2} dH = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT \quad \Rightarrow \quad \Delta H = C_p \Delta T$$

Fazendo tratamento análogo para processos a volume constante.

Dedução de C_v

A volume constante $dE = dQ_v$

Sabendo-se $E = E(T, V)$.

$$dE = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T dV$$
$$dQ_v = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V dT$$

$$dQ_v = C_v dT \quad \Rightarrow \quad dE = C_v dT \quad \text{integrando, obtem-se } \Delta E = C_v \Delta T$$

Relação entre C_p e C_v

Matematicamente C_p é maior que C_v , pois:

1º) Quando o **Sistema** é mantido a **Pressão Constante**, a energia introduzida pode estar na forma de **Energia Cinética, Trabalho ou ambos**.

2º) Quando o **Sistema** é mantido a **Volume Constante**, a energia introduzida só pode estar na forma de **Energia Cinética**, pois **sem variação de volume não há realização de Trabalho**.

Dedução de C_V :

A Energia Cinética é igual a $3RT/2$, pois é proveniente do movimento de translação das moléculas ($R/2$) ao longo de cada eixo (X , Y , Z).

Se $E_c = 3RT/2 \Rightarrow \Delta E_c = 3R\Delta T/2$; Sabendo-se que $\Delta E = C_V \Delta T$, igualando-se:

$3R\Delta T/2 = C_V \Delta T \Rightarrow C_V = 3R/2$ é o aumento de energia relacionado com o aumento de temperatura por mol.

Dedução de C_P :

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

$$C_P \Delta T = 3R\Delta T/2 + P \Delta V$$

$$C_P \Delta T = 3R\Delta T/2 + R \Delta T$$

$$C_P = 3R/2 + R$$

$$C_P = C_V + R$$

Matematicamente

Primeira lei: $dE = \delta Q - PdV$; $dE = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T dV$ (T,V)

Como $\delta Q = dE + PdV$, então:

$$\delta Q = dE = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T dV + PdV$$

$$\delta Q = C_V dT + dV \left[\left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T + P \right]$$

Se a pressão é constante, $dP = 0$

$$\bar{d}Q_p = C_v(\partial T)_p + (\partial V)_p \left[\left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T + P \right]$$

Por definição:

$$C_p = \bar{d}Q_p / (\partial T)_p$$

Dividindo-se a Equação por $(\partial T)_p$

$$C_p - C_v = \underbrace{\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T}_{1^\circ \text{ Termo}} + \underbrace{P \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p}_{2^\circ \text{ Termo}}$$

1º Termo: É a energia necessária para afastar as moléculas a fim de vencer as forças intermoleculares de atração.

2º Termo: Trabalho produzido por unidade de temperatura em um processo a pressão constante, logo, C_p é maior que C_v . Para produzir o mesmo incremento de temperatura é necessário trocar uma quantidade maior de calor com as vizinhanças num processo a pressão constante do que a volume constante.

$\gamma = C_p / C_v$; γ é maior que 1.

2.6 PROCESSOS ADIABÁTICO E ISOTÉRMICO

São os dois tipos de processos mais usuais, devido serem facilmente controlados em laboratório e muito utilizados nos argumentos termodinâmicos.

Processo adiabático

Quando não há troca de calor entre o sistema e as vizinhanças, ou seja, não há escoamento de calor durante a mudança de estado.

$$Q \text{ cte} \rightarrow \bar{d}q = 0$$

Condições experimentais: frasco de Dewar (alto vácuo e paredes extremamente polidas).

Retornando ao processo adiabático ($\bar{d}q = 0$).

1ª Lei:

$$dE = \bar{dq} - \bar{dW}$$

$$dE = -\bar{dW}$$

$$\Delta E = -W$$

- Expansão Adiabática (dV positivo, $\bar{dq} = 0$, W positivo)

O trabalho é produzido nas vizinhanças as custas da diminuição da energia interna do sistema, evidenciada pelo abaixamento da temperatura.

$$W \text{ expansão} \rightarrow W = -\Delta E$$

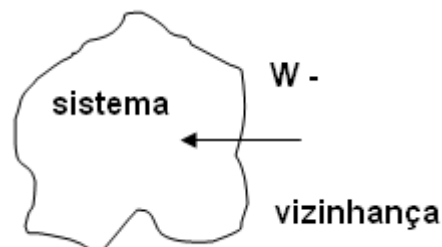
$$W = -nC_V \Delta T$$



- Compressão Adiabática (dV negativo, $\bar{dq} = 0$, W negativo)

O trabalho é destruído nas vizinhanças as custas do aumento de energia do sistema, evidenciado pelo aumento da temperatura.

$$W \text{ compressão} \rightarrow -W = \Delta E$$



Portanto:

Expansão $\rightarrow V_f > V_i$, dV positivo, dE negativo e W positivo.

Compressão $\rightarrow V_i > V_f$, dV negativo, dE positivo e W negativo.

Considerando apenas trabalho W do tipo $P \times V$: $W = PdV$ e $dE = -PdV$.

Lembrando que: $C_p - C_v = R$ e $\gamma = C_p / C_v$:

$$W = \frac{C_v}{C_p - C_v} (P_1 V_1 - P_2 V_2)$$

$$W = \frac{C_v}{C_v \left(\frac{C_p}{C_v} - 1 \right)} (P_1 V_1 - P_2 V_2)$$

$$W = \frac{1}{\gamma - 1} (P_1 V_1 - P_2 V_2)$$

Outra forma:

$$dW = -dE$$

$$PdV = -C_v dT$$

$$PV = RT \quad P = \frac{RT}{V}$$

$$\frac{RT}{V} dV = -C_v dT$$

$$\int_i^f \frac{dV}{V} = \frac{C_v}{R} \int_i^f \frac{dT}{T}$$

$$\ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right) = -\frac{C_v}{R} \ln \left(\frac{T_f}{T_i} \right)$$

Rearranjando e antilogaritmando:

$$V_1 T_1^{C_v/R} = V_2 T_2^{C_v/R}$$

$$c = C_v/R$$

$$V_1 T_1^c = V_2 T_2^c$$

$$P_1 V_1^\gamma = P_2 V_2^\gamma$$

Boyle-Mariotte:

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

$$P_1 V_1^\gamma = P_2 V_2^\gamma$$

$$\gamma = C_p / C_v$$

$$\frac{P_1}{P_2} = \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^\gamma$$

Em processos reversíveis, o trabalho produzido é o maior possível; já o trabalho consumido é o menor possível. São idênticos, porém de sinais opostos.

Em processos irreversíveis, o trabalho produzido é sempre menor do que na correspondente transformação reversível. O trabalho consumido é sempre maior do que na transformação reversível correspondente.

Caso especial: gás ideal

$$W = -nC_V(T_2 - T_1)$$

Se $T_1 > T_2$:

$$W = nC_V(T_1 - T_2)$$

$$T_1 = \frac{P_1 V_1}{nR} \quad e \quad T_2 = \frac{P_2 V_2}{nR}$$

$$W = nC_V \left(\frac{P_1 V_1}{nR} - \frac{P_2 V_2}{nR} \right)$$

$$W = C_V/R (P_1 V_1 - P_2 V_2)$$

Processo isotérmico

Neste tipo de processo não há variação de temperatura ($\Delta T = 0$), a mesma se mantém constante durante a mudança de estado. São reações geralmente efetuadas em termostato.

Numa transformação de estado isotérmica, com volume ou pressão constante, a energia interna de um gás ideal permanece constante ($dE \rightarrow 0$).

$$E = E(T, V)$$

$$dE = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T dV = 0$$

- 1º Princípio

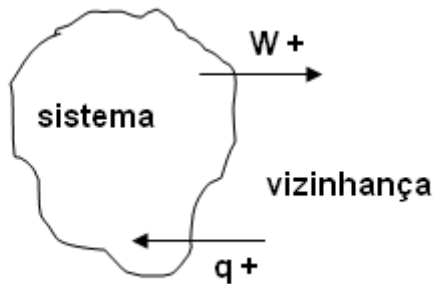
$$dE = \delta q - \delta W$$

$$E = q - W$$

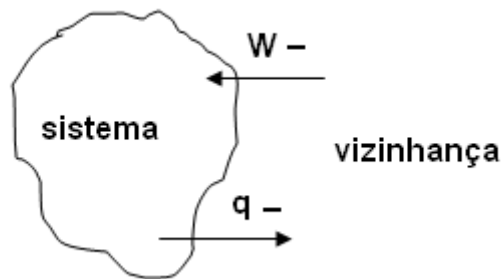
$$0 = q - W$$

$$q = W$$

O trabalho é positivo quando produzido à custa do calor recebido isotermicamente pelo gás ideal.



O trabalho é negativo quando consumido à custa do calor liberado isotermicamente pelo gás ideal.



$$q = W = PdV$$

Para o gás ideal:

$$PV = nRT \quad P = \frac{nRT}{V}$$

$$W = \int_{V_1}^{V_2} PdV = \int_{V_1}^{V_2} nRT \frac{dV}{V}$$

$$W = nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

Lei de Boyle-Mariotte:

$$PxV = cte \quad P_1V_1 = P_2V_2$$

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{P_1}{P_2}$$

Então:

$$W = nRT \ln \frac{P_1}{P_2}$$

O trabalho produzido por um gás numa transformação isotérmica reversível depende de: volume ou pressões externas, do número de mols (n) e da temperatura (cte).

Os processos reversíveis são importantes porque os efeitos de W a eles associados representam os valores máximos e mínimos, ou seja, indicam os limites de capacidade de uma determinada transformação produzir trabalho.

2.7 EXPERIÊNCIA DE JOULE

Objetivo: medir a variação da energia interna pela variação do volume, em condições de temperatura constante.

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = \pi_T$$

mesmas dimensões da pressão

Descrição: sejam dois recipientes (A e B) conectados por meio de uma torneira (Fig. 2.2).

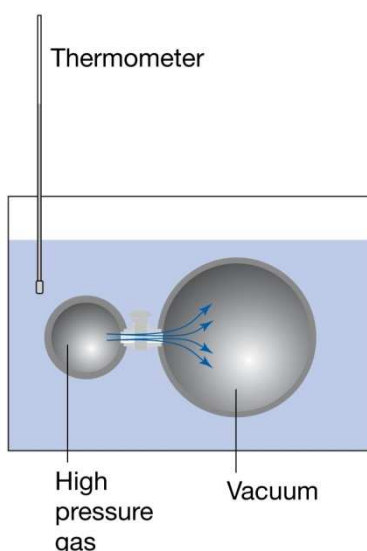


Figura 2.2: Experiência de Joule (ATKINS, 1999).

No estado inicial, o recipiente A é enchido com gás a uma pressão de aproximadamente 22 atm. O recipiente B é submetido a vácuo.

Esse equipamento (dois recipientes conectados) é mergulhado em um banho d'água, atingindo o equilíbrio com a água a uma temperatura T (lida no termômetro), o qual também se encontra imerso no banho.

Em seguida, a água é agitada vigorosamente para atingir o equilíbrio térmico. A torneira que conecta os dois recipientes é aberta e o gás se expande para preencher os dois recipientes uniformemente (difusão).

Depois de certo tempo o equilíbrio térmico se estabelece entre os recipientes (sistema) e o banho d'água (vizinhanças) e lê-se a temperatura.

Joule observou que não havia variação de temperatura da água antes e depois da abertura da torneira.

Interpretação: não há produção de trabalho (W) nas vizinhanças.

$P_{\text{oposta}} = 0$ (vácuo) – expansão livre de um gás

A fronteira que inicialmente se localizava ao longo do recipiente A, depois se expande contra uma $P_{\text{op}} = 0$ (pressão oposta) para sempre envolver toda a massa do gás.

$$\bar{d}W = 0 \quad \therefore \quad 1^{\text{a}} \text{ Lei} \quad dE = \bar{d}q$$

Não há variação na temperatura da massa das vizinhanças.

$$dE = 0 \quad \therefore \quad \bar{d}q = 0$$

Sistema e vizinhanças estão em equilíbrio térmico.

$$dT = 0$$

$$E = E(T, V)$$

$$dE = \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T dV \quad \text{como } dV = 0 \text{ (expansão)}$$

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T = 0$$

A energia independe do volume, uma vez que a diferencial é nula. A energia é função somente da temperatura $E = E(T) \rightarrow$ Lei de Joule.

Aplicação:

Demonstração da relação $C_p = C_v + R$ para gases ideais:

Lembrando que:

$$C_p = C_V + R = C_V + \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p + P \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

Lei de Joule $\rightarrow E = E(T)$:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = 0$$

$$C_p = C_V + P \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

Gás ideal:

$$PV = RT$$

À pressão constante e variando-se V e T:

$$\frac{V}{T} = \frac{R}{P}$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{R}{P}$$

Substituindo:

$$C_p = C_V + P \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

$$C_p = C_V + P \cdot \frac{R}{P}$$

$$C_p = C_V + R$$

Limitações:

- A Lei de Joule só é obedecida para gases ideais $E = E(T)$.
- Não foi capaz de evidenciar uma variação de temperatura mensurável entre os estados inicial e final.
- Erro instrumental \rightarrow mau dimensionamento. O equipamento utilizado por Joule apresentava as vizinhanças (banho d'água) com uma capacidade calorífica muito grande em relação a do sistema (gás), prejudicando assim a determinação da variação de energia provocada pela variação de volume $\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T$.
- Completamente inadequada para sólidos e líquidos.

2.8 EXPERIÊNCIA DE JOULE-THOMSON

Objetivo: determinar experimentalmente a variação da entalpia com a pressão em condições de temperatura constante $\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T$.

Introdução

Ao proporem a determinação da derivada parcial da entalpia relativa a pressão $\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T$, encontraram as mesmas dificuldades já observadas por Joule por ocasião da determinação de $\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T$, uma vez que as funções \underline{E} e \underline{H} estão relacionadas.

$$H = E + PV \quad \therefore \quad dH = dE + PdV + VdP$$

Onde:

$$dH = C_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T dP \quad \rightarrow \quad H = H(T, P)$$

$$dE = C_v dT + \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T dV \quad \rightarrow \quad E = E(T, V)$$

Substituindo:

$$C_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T dP = C_v dT + \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T dV + PdV + VdP$$

Considerando a temperatura constante, $dT = 0$:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T dP = \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T dV + PdV + VdP$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T dP - VdP = \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T dV + PdV$$

$$\left[\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T - V\right] \cdot dP = \left[\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T + P\right] \cdot dV$$

$$\left[\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T - V\right] = \left[\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T + P\right] \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = \left[\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T + P\right] \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T + V$$

Sólidos e Líquidos

A variação de volume é desprezível em condições de P ordinárias, então:

$$\left[\left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T + P \right] \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \ll V \quad \therefore \quad \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T \cong V$$

Entretanto, devido aos volumes molares serem relativamente pequenos quando comparados aos gases, considera-se que $\left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T \cong 0$.

$$H = E + PV$$

$$dH \cong dE$$

$$Q_p \cong Q_v$$

Gás Ideal

A variação de volume é enorme, então $\left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T = 0$.

Essa relação também pode ser obtida pela definição de entalpia e a equação do gás ideal.

$$H = E + PV \quad P\bar{V} = RT \quad \therefore \quad \bar{H} = \bar{E} + RT$$

Como $E = E(T)$, então $H = H(T)$:

$$\Delta H = \Delta E + \Delta nRT$$

$$Q_p = Q_v + \Delta nRT$$

Descrição:

Em um tubo isolado ($\bar{d}q = 0$) foi ajustado um obstáculo, inicialmente um lenço de seda (disco poroso/diafragma), a fim de gerar uma variação de pressão entre os lados esquerdo e direito, de modo que $P_1 > P_2$ (efusão) (Fig. 2.3).

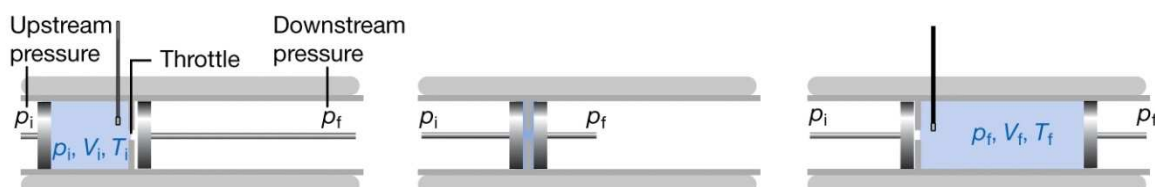


Figura 2.3: Experiência de Joule-Thomson

Aplica-se uma leve pressão no pistão da esquerda, apenas o suficiente para provocar um fluxo estacionário (sem modificação de P_1) da esquerda (estado inicial) para a direita (estado final).

As condições nos estados inicial e final são determinadas por termômetros e manômetros acoplados ao tubo.

Devido a obstrução ($P_1 > P_2$), o gás será forçado a se deslocar lentamente através do disco poroso efetuando uma expansão.

O fluxo de gás age como um pistão e conduz o gás para fora do sistema. A fronteira do sistema é móvel, acompanha a movimentação do gás e envolve sempre a mesma massa de gás.

Durante a expansão foi observada uma redução de temperatura no lado de menor pressão. Esse fenômeno é conhecido como resfriamento por expansão adiabática ou efeito de Joule-Thomson.

Análise termodinâmica

Cálculo do trabalho (W) realizado pelo gás para superar o obstáculo.

$$W_{comp} = P_1 dV \rightarrow 0 - V_1 = -P_1 V_1$$

$$W_{exp} = P_2 dV \rightarrow V_2 - 0 = P_2 V_2$$

1ª Lei:

$$dE = \delta q - \delta W \quad \delta q = 0$$

$$dE = -\delta W$$

$$\Delta E = -W$$

$$E_2 - E_1 = -(P_2 V_2 - P_1 V_1)$$

$$E_2 + P_2 V_2 = E_1 + P_1 V_1$$

$$H_2 = H_1 \quad \Delta H = 0 \quad \text{Isoentálpico}$$

Alguns livros demonstram com dV , $V_2 - V_1$ e $V_1 - V_2$.

$$W_{comp} = -P_1(V_1 - V_2)$$

$$W_{exp} = P_2(V_2 - V_1)$$

$$W_{liq} = W_f - W_i = -P_1(V_1 - V_2) - P_2(V_2 - V_1)$$

$$W_{liq} = W_f - W_i = +P_1(V_2 - V_1) - P_2(V_2 - V_1)$$

$$\delta q = 0 \quad dE = -\delta W$$

$$\begin{aligned}
E_2 - E_1 &= -[P_1(V_2 - V_1) - P_2(V_2 - V_1)] \\
E_2 + P_2(V_2 - V_1) &= E_1 - P_1(V_2 - V_1) \\
E_2 + P_2(V_2 - V_1) &= E_1 + P_1(V_1 - V_2) \\
H_2 &= H_1
\end{aligned}$$

Interpretação:

A entalpia do gás é uma constante na expansão Joule-Thomson.

O abaixamento da temperatura ($-\Delta T$) e o abaixamento da pressão ($-\Delta P$) podem ser combinados:

$$\left(\frac{-\Delta T}{-\Delta P}\right)_H = \left(\frac{\Delta T}{\Delta P}\right)_H \rightarrow \left(\frac{-\partial T}{-\partial P}\right)_H = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H$$

Surge o coeficiente Joule-Thomson (μ_{JT}), que é o limite dessa relação quando a variação de pressão tende a zero ($\Delta P \rightarrow 0$).

μ é a modificação da temperatura por unidade de pressão quando o gás se expande adiabaticamente.

Quando μ é positivo, há resfriamento; quando μ é negativo, há aquecimento.

Relaciona-se μ_{JT} com $\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T$ de modo simples:

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T dP$$

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P$$

$$dH = C_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T dP$$

Se $dH = 0$:

$$0 = C_p (\partial T)_H + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T (\partial P)_H \quad \div (\partial P)_H$$

$$0 = C_p \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T$$

$$0 = C_p \mu_{JT} + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T$$

$$-C_p \mu_{JT} = \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T$$

Quando μ_{JT} é positivo, $T \leq T_{AMB}$ (exceto para H_2 e He). Abaixo destas condições, próximos à temperatura ambiente, todos os gases apresentam resfriamento na expansão adiabática. A temperatura característica, acima da qual μ_{JT} é negativo, é denominada temperatura de inversão de Joule-Thomson.

$$T_{INV}: \text{maioria dos gases } T \gg T_{AMB} \quad H_2 \cong 80 \text{ }^\circ\text{C}$$

Aplicação:

Possibilita determinar $\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T$, já que:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = \left[P + \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T \right] \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T + V$$

Dispositivo de refrigerador.

É muito importante na solução de problemas tecnológicos associados com a liquefação dos gases.

$$\mu = -\frac{1}{C_p} \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T$$

$$\mu > 0 \quad \text{resfriar}$$

$$\mu < 0 \quad \text{aquecer}$$

2.9 TERMOQUÍMICA

É o ramo da termodinâmica que estuda a liberação ou absorção de calor durante uma reação química e o modo como este calor depende das condições físico-químicas das espécies químicas envolvidas na reação.

Em outras palavras, estuda a aplicação do 1º Princípio da termodinâmica às reações químicas.

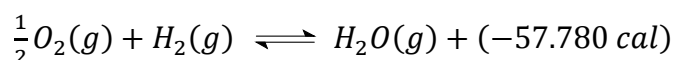
2.9.1 Reações endo-exotérmicas

Durante uma reação química ocorre variação de temperatura. Assim, Essa reação pode ser classificada como exotérmica ou endotérmica em função do sentido do escoamento de calor.

- Exotérmica

Quando o sistema aquece durante a reação química, é necessário escoar calor para as vizinhanças a fim de restaurar a sua temperatura inicial.

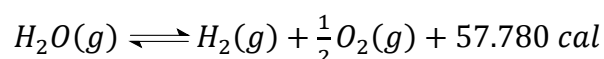
Ex:



- Endotérmica

Quando o sistema resfria durante uma reação química, é necessário escoar calor a partir das vizinhanças a fim de restaurar a sua temperatura inicial.

Ex:



2.9.2 Calor de reação

É o calor trocado com as vizinhanças durante uma reação química em condições de igualdade de pressão e temperatura quando todas as espécies químicas (reagentes e produtos) envolvidas apresentam as mesmas condições de pressão e temperatura.

É medido em função da variação de temperatura apresentada por um calorímetro de capacidade calorífica conhecida.

Calorímetro: é um aparelho cuja função é isolar o sistema das suas vizinhanças a fim de determinar com precisão as variações que ocorrem no seu interior.

Como qualquer outra transferência de calor, o calor de reação depende das condições existentes durante a realização do processo.

Existem duas condições particulares que relacionam os calores de reação às variações de funções termodinâmicas:

1ª) Pressão constante $\rightarrow Q_p = \Delta H$

2ª) Volume constante $\rightarrow Q_v = \Delta E$

2.9.3 Estado padrão

É o estado mais estável do elemento, sob pressão igual a 1 atm e temperatura igual a 25 °C.

A fim de se possa comparar os calores de reação de diferentes reações químicas, foi necessário estabelecer arbitrariamente um estado padrão de referência.

2.9.4 Entalpia padrão de reação (ΔH_r°)

É a diferença de entalpia entre produtos e reagentes por unidade de reação. Considerando os produtos e os reagentes em condições padronizadas (estado padrão de referência).

$$\Delta H_r^\circ = \sum_i \bar{H}_i^\circ(P) - \sum_\gamma \bar{H}_\gamma^\circ(R)$$

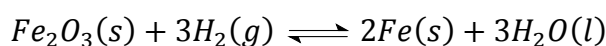
As entalpias absolutas (H) das substâncias são desconhecidas, mas sendo ΔH_r° uma diferença, elas podem ser substituídas pelas entalpias relativas (entalpias padrão de formação $\rightarrow \Delta H_f^\circ$), desde que sejam consideradas nulas as entalpias dos elementos puros nos seus estados padrão de referência (T = 25 °C e P = 1 atm).

$$\Delta H_r^\circ = \Delta H_f^\circ(P) - \Delta H_f^\circ(R)$$

2.9.5 Entalpia padrão de formação (ΔH_f°)

É a diferença entre a entalpia do composto e dos elementos puros que o constituem em condições de estado padrão de referência (P = 1 atm e T = 25 °C).

Ex:



Condições: P = 1 atm e T = 25 °C.

$$\Delta H_r^\circ = ?$$

Substância	$Fe_2O_3(s)$	$Fe(s)$	$H_2O(l)$	$H_2(g)$
ΔH_f° (Kcal)	-68,3		-196,5	
\bar{C}_p° (cal / g . mol)	25	6,1	18	4,9

$$\Delta H_r^\circ = 3\bar{H}H_2O(l) + 2\bar{H}Fe(s) - \bar{H}Fe_2O_3(s) + 3\bar{H}H_2(g)$$

$$\Delta H_r^\circ = 3\Delta H_{f, H_2O(l)}^\circ - \Delta H_{f, Fe_2O_3(s)}^\circ$$

$$\Delta H_r^\circ = 3(-196,5) - (-68,3)$$

$$\Delta H_r^\circ = -589,5 + 68,3 = -521,2 \text{ Kcal}$$

Quanto aos calores de formação (ΔH_f°) deve-se observar que:

- Em algumas reações é muito difícil determinar os calores de formação (entalpias de formação) diretamente no calorímetro. Ex: óxidos.
- Em situações nas quais os compostos são formados muito lentamente, além de gerar um grande número de produtos intermediários, o calor de formação é determinado indiretamente com o auxílio da Lei de Hess.

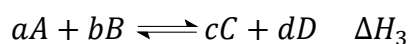
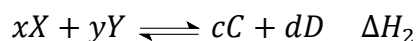
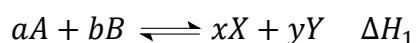
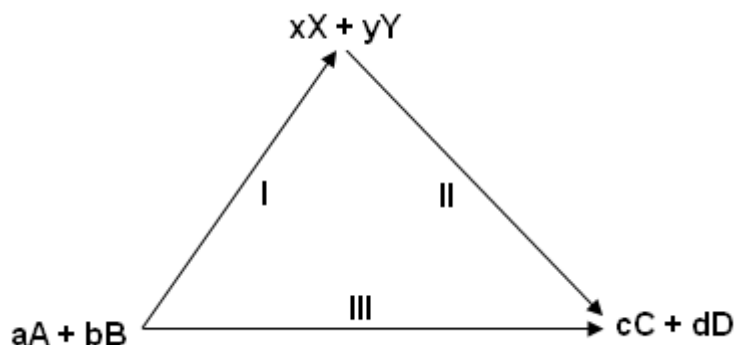
2.9.6 Lei de Hess

Lei da soma constante dos calores de reação.

“O calor despreendido numa reação química não depende das etapas em que ela se efetua e é igual à soma algébrica dos calores (entalpias) das diversas etapas”.

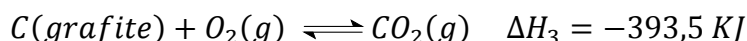
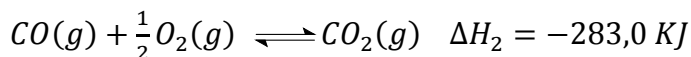
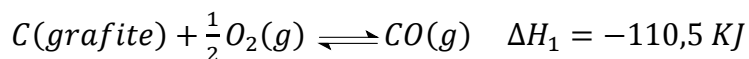
É uma conseqüência da 1ª Lei da Termodinâmica apesar de ter sido estabelecida antes. Como a entalpia (calor) é uma função de estado, ela independe do caminho (etapas), apenas dos estados iniciais (reagentes) e dos finais (produtos).

Se considerarmos os reagentes: $aA + bB$, sendo convertidos diretamente nos produtos: $cC + dD$ ou indiretamente, através dos intermediários $xX + yY$.



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

Ex:



A grande utilidade prática da Lei de Hess é permitir o cálculo das entalpias de reação em situações nas quais a determinação calorimétrica seria difícil ou impossível.

2.9.7 Variação da entalpia padrão de reação com a temperatura

Conhecendo-se o valor de ΔH_r° em uma dada temperatura ($T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$), é possível calcular o ΔH_r° em qualquer outra temperatura caso se conheça as capacidades caloríficas de todas as substâncias envolvidas na reação.

$$\text{De modo geral: } \Delta H_r^\circ = \Delta H_f^\circ(P) - \Delta H_f^\circ(R).$$

Para encontrar a relação entre entalpia de reação e temperatura, deriva-se a entalpia de reação relativamente à temperatura mantendo-se a pressão constante.

$$H = H(T, P)$$

$$\left(\frac{d\Delta H^\circ}{dT}\right)_P = \left(\frac{d\Delta H_f^\circ}{dT}\right)_P (\text{produtos}) - \left(\frac{d\Delta H_f^\circ}{dT}\right)_P (\text{reagentes})$$

Mas por definição:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = C_P$$

Extrapolando:

$$\left(\frac{dH^\circ}{dT}\right)_P = C_P^\circ \quad \text{Capacidade calorífica padrão}$$

$\Delta H_r^\circ \rightarrow T$:

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T dP \quad dP = cte$$
$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P dT$$

Lembrando:

$$\Delta H_r^\circ = \Delta H_f^\circ(P) - \Delta H_f^\circ(R)$$

Extrapolando:

$$dH_r^\circ = \left(\frac{\partial H^\circ}{\partial T}\right)_P dT(P) - \left(\frac{\partial H^\circ}{\partial T}\right)_P dT(R)$$

$$dH_r^\circ = C_P^\circ dT(P) - C_P^\circ dT(R)$$

$$\left(\frac{\partial H^\circ}{\partial T}\right)_P = C_P^\circ(P) - C_P^\circ(R)$$

$$\left(\frac{\partial H^\circ}{\partial T}\right)_P = \Delta C_P^\circ$$

$$dH^\circ = \Delta C_P^\circ dT$$

$$\left(\frac{d\Delta H^\circ}{dT}\right)_P = C_P^\circ(P) - C_P^\circ(R)$$

$$\left(\frac{d\Delta H^\circ}{dT}\right)_P = \Delta C_P^\circ$$

Como a entalpia padrão de reação é função apenas da temperatura, as derivadas são comuns e não parciais.

$$d\Delta H^\circ = \Delta C_P^\circ dT$$

$$dH^\circ = \Delta C_P^\circ dT$$

Integrando entre uma temperatura fixa T_0 (25 °C) e outra temperatura T:

$$\int_{H(T_0)}^{H(T)} \Delta H^\circ = \int_{T_0}^T \Delta C_P^\circ dT$$

$$\Delta H^\circ(T - T_0) = \int_{T_0}^T C_p^\circ dT(\text{Produtos}) - \int_{T_0}^T C_p^\circ dT(\text{Reagentes})$$

$$\Delta H_T^\circ = \Delta H_{T_0}^\circ + \int_{T_0}^T C_p^\circ dT(\text{Produtos}) - \int_{T_0}^T C_p^\circ dT(\text{Reagentes})$$

Considerações sobre o intervalo T-T₀:

- Se pequeno, as capacidades caloríficas padrão (C_p°) de todas as substâncias podem ser consideradas constantes.
- Se muito grande, as capacidades caloríficas padrão precisam ser tomadas em função da temperatura.

Para muitas funções, C_p assume a forma de potências crescentes em T:

$$C_p = A + BT + CT^2 + DT^3 + \dots$$

ou

$$C_p = A + \frac{B}{T} + \frac{C}{T^2} + \frac{D}{T^3} + \dots$$

A, B, C, D são constantes.

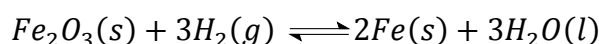
Portanto, algumas vezes, apesar dos cálculos serem fáceis, é mais conveniente usar as capacidades caloríficas médias: $\langle C_p \rangle$, tomando por base a temperatura de 25°C (298,15 K).

$$\langle C_p \rangle \geq \int_{T_0=298,15}^T C_p dT / \Delta T \quad \Delta T = (T - 298,15)$$

capacidade calorífica padrão média

Ex:

Determinar ΔH° , a temperatura de 85 °C (385 K) para a reação abaixo:



Sabendo que: $\Delta H_{298,15}^\circ = -8,4 \text{ Kcal}$.

$$\Delta C_p^\circ = 2\bar{C}_p^\circ Fe(s) + 3\bar{C}_p^\circ H_2O(l) - (\bar{C}_p^\circ Fe_2O_3(s) + 3\bar{C}_p^\circ H_2(g))$$

$$\Delta C_p^\circ = 2(6,1) + 3(18) - 25 - 3(6,9)$$

$$\Delta C_p^\circ = 21,5 \text{ cal/g.mol}$$

$$\Delta H_{358,15}^\circ = \Delta H_{298}^\circ + \int_{298}^{358} \Delta C_p^\circ dT$$

$$\Delta H_{358,15}^\circ = -8400 + 21,5(358,15 - 298)$$

$$\Delta H_{358,15}^\circ = -7,1 \text{ kcal}$$

2.10 ENERGIA DE LIGAÇÃO

É um método de determinação indireta de calor de reação utilizado quando se dispõe de dados calorimétricos. Vários métodos têm sido propostos para estudar os calores de ligação em processos para os quais não se tem disponível dados experimentais. O mais usual destes métodos se baseia na entalpia de ligação.

Definição: É o calor de pressão associado com a quebra e formação de ligações químicas de moléculas gasosas.

Esse método só pode ser utilizado desde que as substâncias apresentem apenas ligações covalentes e sejam assumidos dois postulados básicos:

1º) Todas as ligações de um tipo particular (Ex: C – H no metano CH₄) são idênticas.

2º) As entalpias de ligação são independentes dos compostos nos quais elas aparecem.

Embora nenhuma destas duas condições acima seja obedecida estritamente, este método oferece valores bem satisfatórios para as entalpias de muitas reações.

Ex: Obtenção do valor de entalpia de ligação de C – H

Primeiro, toma-se o calor de formação do metano (CH₄) a partir do C(s) e do H₂(g).

Em seguida combina-se este calor com o calor de sublimação do carbono (C(s)→C(g)) e o calor de dissociação do H₂(g) → H – H

Obtém-se assim o calor de dissociação do metano dentro dos átomos gasosos.

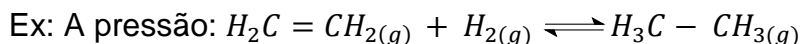
Este resultado é dividido por 4: CH₄ a fim de se obter o valor da ligação C – H.

Dando continuidade a este processo foi possível estabelecer os valores das entalpias de ligação para vários compostos e reações.

Significado:

Sinal positivo: Quebra de ligação → calor absorvido

Sinal negativo: Formação de ligação → calor liberado



$T = 25^\circ\text{C}$

Determinar o calor de reação de decomposição do eteno em etano à 25°C

Nesta reação as quatro ligações C – H do eteno não serão afetadas, portanto podem ser negligenciadas.

Somente as ligações C = C do eteno e H – H do gás hidrogênio serão quebradas

$$\Delta H(l)_{25^\circ} = \sum_i w_i \Delta H_i(P) + \sum_j w_j \Delta H_j(R)$$

$\left. \begin{matrix} \Delta H_i \\ \Delta H_j \end{matrix} \right\}$ Energia de dissociação da ligação por mol de ligação.

$W_j \rightarrow$ N° de mols de ligações formadas

$W_i \rightarrow$ N° de mols de ligações quebradas

$$\begin{aligned} \Delta H_{25^\circ\text{C}} &= -(\Delta H_{C-C} + 2\Delta H_{C-H}) + (\Delta H_{C=C} + \Delta H_{H-H}) \\ &= (-83 + 2.99) + (147 + 104) \\ &= -\underline{30\text{Kcal}} \end{aligned}$$

Valor experimental $\rightarrow -33\text{Kcal}$

2.11 CALOR DE SOLUÇÃO (ΔH_{sol}°)

É a variação da entalpia associada à adição de certa quantidade de soluto a uma dada quantidade de solvente, submetidos às mesmas condições de pressão e temperatura.

É o calor trocado durante a dissolução de uma substância em outra, todas submetidas às mesmas condições de pressão e temperatura.

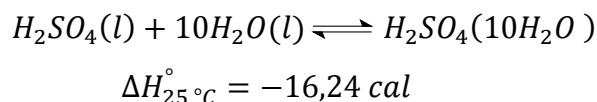
É subdividido em calor integral e calor diferencial de solução.

2.11.1 Calor integral de solução

É o calor trocado quando 1 mol de soluto é dissolvido em N mols de solvente.

É função da quantidade de solvente presente em solução.

Ex: Adição de 10 mols de $H_2O(l)$ em $H_2SO_4(l)$

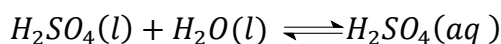


2.11.2 Calor diferencial de solução

É o calor trocado quando 1 mol de soluto é dissolvido em uma quantidade infinita de solvente.

A adição do soluto praticamente não afeta a concentração da solução, nem produzirá efeitos térmicos significativos.

O símbolo aq (aquoso quando o solvente for a água) é utilizado para indicar este fato.



Neste caso, considera-se a interação entre os íons desprezíveis. À medida que a quantidade de solvente é aumentada, o calor aproxima-se de um valor limite que é o valor da diluição infinita.

Exercícios

1. Qual o W realizado no sistema, se 1 mol de gás ideal à T = 300 K é comprimido isotérmica e reversivelmente para 1/5 do seu volume inicial?
2. A reação: $CO(g) + \frac{1}{2} O_2(g) \rightleftharpoons CO_2(g)$, em condições de T = 298 K, apresenta uma $\Delta H = 282,85 \text{ kJ/mol}$. Calcular ΔE , considerando que os gases se comportem idealmente.
3. Calcular a capacidade calorífica molar a volume constante, de um gás triatômico não linear que obedeça ao Princípio da Equipartição da Energia.
4. Calcular a ΔH de 1 mol de $CO_2(g)$ no intervalo de temperatura entre 300 e 1000 K, em condições de pressão constante, sabendo que $a = 26,86 \text{ J/mol.K}$, $b = 6,966 \times 10^{-3} \text{ J/mol.K}^2$ e $c = 8,243 \times 10^{-7} \text{ J/mol.K}^3$. ($C_p = a + bT + cT^2$)
5. Calcular Q, W, ΔE e ΔH , quando 1 mol de gás ideal é comprimido isotermicamente, em condições de T = 300 K e pressão externa de 200 atm. Considerar as pressões iniciais e finais, como sendo respectivamente 2 e 100 atm.
6. Calcular o W de expansão isotérmico e reversível de um gás de van der Waals. $(P + a/V^2)(V-b) = nRT$

7. Considerando a reação: $\text{CH}_4 (\text{g}) + 2\text{O}_2 (\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}_2 (\text{g}) + \text{H}_2\text{O} (\text{g})$. Calcular a $\Delta H_{\text{C=O}}$, sabendo que o seu valor real é 732 kJ/mol e que $\Delta H^{\circ}_r = - 802,24$ kJ/mol.
8. Determinar a ΔH°_f da reação: $3\text{C} (\text{s}) + 2\text{Fe}_2\text{O}_3 (\text{g}) \rightleftharpoons 4\text{Fe} (\text{s}) + 3\text{CO}_2 (\text{g})$, assumindo que a mesma se processe em condições padrões.
9. Calcular ΔH° para a reação: $\text{Na} (\text{s}) + \frac{1}{2}\text{O}_2 (\text{g}) + \frac{1}{2}\text{H}_2 (\text{g}) \rightleftharpoons \text{Na}^+(\text{a} = 1) + \text{OH}^-(\text{a} = 1)$.
10. Calcular $\Delta H_{348\text{K}}$ para a reação: $\frac{1}{2} \text{Cl}_2 (\text{g}) + \frac{1}{2} \text{H}_2 (\text{g}) \rightleftharpoons \text{HCl} (\text{g})$.

CAPÍTULO 3 – SEGUNDA LEI DA TERMODINÂMICA

3 SEGUNDA LEI DA TERMODINÂMICA

3.1 INTRODUÇÃO

A 1ª Lei da Termodinâmica $\Delta E = q - W$ estabelece que haja um fluxo de energia (na forma de trabalho e/ou calor) durante uma mudança de estado, impondo para isto uma única condição restritiva: a conservação da energia. Entretanto ela não informa nada sobre o sentido preferencial deste fluxo ou sobre a fonte de calor do mesmo.

A energia do universo deve permanecer constante.

As questões não elucidadas pela 1ª Lei da Termodinâmica foram respondidas pela 2ª Lei da Termodinâmica, a qual estabelece um critério de espontaneidade nas mudanças de estado:

$$ds = \frac{dq}{T}$$

A 2ª Lei da Termodinâmica reconhece duas classes de processos: os espontâneos e os não-espontâneos.

➤ Trocas Espontâneas

Algumas mudanças de estado (processos) ocorrem naturalmente; por exemplo: um gás expande caso tenha volume disponível; o fluxo de calor é sempre do mais aquecido para o menos aquecido.

O que determina o sentido de uma mudança de estado espontânea?

Como pela 1ª Lei da Termodinâmica a energia é constante, não pode ser a energia.

Hipótese:

A mudança tende para o sentido de menor energia.

Argumentos:

- 1) O gás ideal expande espontaneamente no vácuo mesmo que a energia permaneça constante (Joule - Thomson);
- 2) A energia do sistema diminui da mesma quantidade que aumenta a energia das vizinhanças ($\uparrow E_{\text{viz.}}$ e a $\downarrow E_{\text{sist.}}$; processos espontâneos).

Quando uma mudança de estado ocorre, a E_{total} de um sistema isolado permanece constante, mas ela é parcelada em dois diferentes caminhos.

O sentido espontâneo pode estar relacionado com a distribuição de energia?

Toda mudança de estado espontânea é acompanhada pela dispersão desordenada da energia.

➤ Energia dispersada

Pode-se entender a regra da dispersão da energia pela ilustração de uma bola (sistema) quicando no chão (vizinhanças): cada vez que a bola quica, uma parte da energia é degradada na forma de movimento térmico dos átomos do chão $E_{\text{cinética}} = E_{\text{térmica}} + \text{Perdas}$.

A energia é dispersada. O inverso nunca foi observado.

Para onde tende o sentido espontâneo?

Para a dispersão caótica da E_{total} do sistema isolado.

A expansão espontânea de um sistema isolado e o fluxo de calor do corpo mais aquecido para o menos aquecido são conseqüências naturais do aumento do caos.

A entropia (S) é uma medida da tendência da desordem do universo.

3.2 CICLO DE CARNOT

Em 1824, *Sadi Carnot* investigando os princípios que governam a transformação de energia térmica (Q) em energia mecânica (W) ($Q \rightarrow W$) a fim de

determinar o rendimento (μ) de uma máquina térmica, elaborou um ciclo reversível constituído por 4 etapas – 2 isotermas e 2 adiabáticas – e deu origem a 2ª Lei da Termodinâmica (Fig. 3.1).

Fluido: Gás Ideal

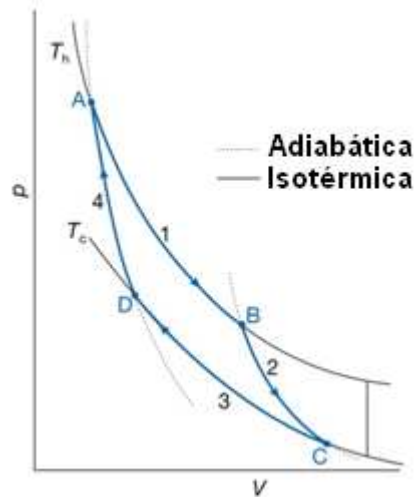


Figura 3.1: Ciclo de Carnot em um diagrama P vs V (ATKINS, 1999).

1ª) Expansão Isotérmica: A \rightarrow B

$\Delta V + e T_1 = \text{cte}$ $V_B > V_A$ então $P_B < P_A$ $T_1 = \text{cte}$ então $E_1 = \text{cte}$; $\Delta E_1 = 0$

1ª Lei

$$\Delta E = q - W$$

$$0 = q - W$$

$$q_1 = W_{AB}$$

Em uma expansão isotérmica, a mudança de estado se processa em um reservatório quente de calor. Neste sistema a temperatura é mantida constante, independentemente das trocas de calor entre sistemas e vizinhanças.

$$W_{AB} = PdV \quad \Rightarrow \quad PV = nRT \rightarrow P = \frac{nRT}{V}$$

$$W_{AB} = nRT \frac{dV}{V} \quad \rightarrow \quad W_{AB} = nRT \int_{V_A}^{V_B} \frac{dV}{V}$$

$$W_{AB} = nRT_1 \ln \frac{V_B}{V_A} = q_1$$

2ª) Expansão Adiabática: B → C

$\Delta V+$ e $q = \text{cte} \Rightarrow dq = 0$ $V_C > V_B$ então $P_C < P_B$

<p>1ª Lei</p> $\Delta E = q - W$ $\Delta E_2 = -W_{BC}$	$\Delta E = C_V \Delta T$
---	---------------------------

$$C_V \Delta T = -W_{BC} \Rightarrow nC_V(T_2 - T_1) = -W_{BC} \therefore T_2 - T_1 \text{ é negativo pois } T_1 > T_2$$

$$nC_V \times (-\Delta T) = -W_{BC}$$

$W_{BC} = nC_V \Delta T$

3ª) Compressão Isotérmica: C → D

$\Delta V-$ e $T_2 = \text{cte}$ $V_D < V_C$ então $P_D > P_C$ $T_2 = \text{cte}$ então $\Delta E_3 = 0$ (libera calor para um reservatório frio)

<p>1ª Lei</p> $\Delta E = q - W$ $0 = q - W$ $q_2 = W_{CD}$

$W_{CD} = nRT_2 \ln \frac{V_D}{V_C} = q_2$
--

4ª) Compressão Adiabática: D → A

$\Delta V-$ e $q = \text{cte} \Rightarrow dq = 0$ $V_A < V_D$ então $P_A > P_D$

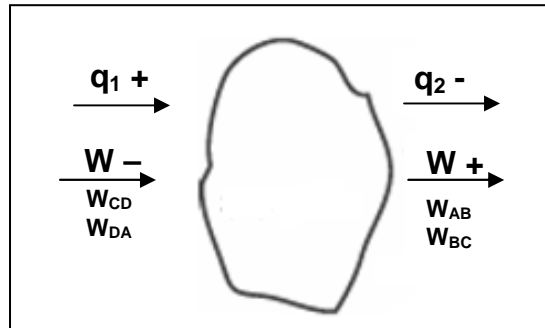
<p>1ª Lei</p> $\Delta E = q - W$ $\Delta E_4 = -W_{DA}$	$\Delta E = C_V \Delta T$
---	---------------------------

$$C_V \Delta T = -W_{DA} \Rightarrow nC_V(T_1 - T_2) = -W_{DA} \therefore T_1 - T_2 \text{ é positivo pois } T_1 > T_2$$

$$nC_V \times (+\Delta T) = -W_{DA}$$

$W_{DA} = -nC_V \Delta T$

OBS: As convenções do sinal algébrico estabelecidas anteriormente foram mantidas naturalmente.



Resumo do Ciclo:

1. O gás é colocado em um reservatório de calor (quente).
2. O gás é retirado do reservatório de calor e isolado.
3. O isolamento é removido e o gás é colocado em outro reservatório de calor (frio).
4. O gás é removido do reservatório e é novamente isolado.

Como se trata de um ciclo, ou seja, o estado inicial é igual ao estado final, a variação de energia é nula.

$$\begin{aligned} \Delta E_T &= \Delta E_1 + \Delta E_2 + \Delta E_3 + \Delta E_4 \\ \mathbf{0} &= \Delta E_{AB} + \Delta E_{BC} + \Delta E_{CD} + \Delta E_{DA} \\ \mathbf{0} &= (q_1 - W_{AB}) + (-W_{BC}) + (q_2 - W_{CD}) + (-W_{DA}) \\ \mathbf{0} &= (q_1 + q_2) - (W_{AB} + W_{BC} + W_{CD} + W_{DA}) \\ \mathbf{0} &= q_{ciclo} - W_{ciclo} \end{aligned}$$

$$q_{ciclo} = W_{ciclo}$$

3.3 SEGUNDA LEI DA TERMODINÂMICA

É impossível, em um sistema monotérmico (um único reservatório de calor), converter calor em trabalho.

Os enunciados da 2ª Lei sempre enfatizam a impossibilidade de certos tipos de máquinas operarem em processos cíclicos monotérmicos.

Kelvin ⇒ É impossível produzir trabalho nas vizinhanças usando um processo cíclico conectado a um único reservatório de calor.

Clausius ⇒ É impossível imaginar uma máquina que, trabalhando em um ciclo, não produza outro efeito que não a transferência de calor de um corpo quente para um corpo frio, ou seja, de um reservatório de maior temperatura para outro de menor temperatura.

Thomson ⇒ É impossível que uma máquina, ao trabalhar em um ciclo, não produza outro efeito que não a extração de calor de um reservatório e a execução de uma mesma quantidade de trabalho.

Planck ⇒ É impossível para uma máquina que, operando em ciclos, tenha como único efeito a produção de trabalho à custa de calor de uma única fonte.

Portanto, o 2º Princípio da Termodinâmica introduz uma restrição ao 1º Princípio ($\Delta E = q - W$), o qual prediz que o trabalho produzido por um sistema durante uma transformação cíclica é igual ao calor recebido.

Um grande número de diferentes escalas de temperatura pode ser imaginado a fim de satisfazer essa relação. É mais simples considerar a temperatura como sendo diretamente proporcional à magnitude do calor trocado com o reservatório de calor do Ciclo de *Carnot*.

$$T = |q| \Rightarrow \frac{|q_2|}{|q_1|} = \frac{T_2}{T_1}$$

Por definição, a escala termodinâmica ou absoluta de temperatura elaborada por Kelvin considerava o η (rendimento) do Ciclo de *Carnot*.

$$\eta = \frac{W_{ciclo}}{q_1} \Rightarrow W_{ciclo} = q_{ciclo} = q_1 - q_2$$
$$\eta = \frac{q_1 - q_2}{q_1} = 1 - \frac{q_2}{q_1}$$

$$\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

3.4 ESCALA TERMODINÂMICA DE TEMPERATURA

As propriedades das máquinas reversíveis demonstraram que é possível estabelecer uma escala de temperatura que seja independente das propriedades de cada substância.

Foi visto que a máquina de *Carnot* apresentava tanto o rendimento (η) quanto a razão entre os calores dos reservatórios $\left(\frac{q_2}{q_1}\right)$ calculados em função das medidas de q e W . Estas quantidades são funções da temperatura e, portanto, podem ser utilizadas para estabelecer uma escala de temperatura.

Sendo assim, desde que todas as máquinas térmicas operem no intervalo entre T_1 e T_2 , todas terão o mesmo rendimento (η), já que η é função apenas da temperatura.

$$\eta = \eta(T_1, T_2) \text{ ou } \eta = f(T_1, T_2)$$

Função universal independente do fluxo de W

Sabendo que:

$$\eta = 1 - \frac{q_2}{q_1}$$

Então a razão $\frac{q_2}{q_1}$ também deve ser função da temperatura nos dois reservatórios.

$$\frac{q_2}{q_1} = g(T_1, T_2)$$

$$\eta = 1 - \frac{q_2}{q_1}$$

Ao deduzir a equação de rendimento de uma máquina térmica, *Carnot* chegou ao 2º Princípio da Termodinâmica, pois quando duas fontes de calor apresentam a mesma temperatura, equivalendo assim a uma única fonte, o rendimento do ciclo é nulo.

3.4.1 Relação entre a escala termodinâmica de temperatura e a escala de temperatura do gás ideal

Caso o gás ideal seja utilizado como fluido na máquina de *Carnot*, tem-se:

$$\begin{aligned}
W_{ciclo} &= W_{AB} + W_{BC} + W_{CD} + W_{DA} \\
W_{ciclo} &= nRT_1 \ln \frac{V_B}{V_A} + nC_V(T_2 - T_1) + nRT_2 \ln \frac{V_D}{V_C} + nC_V(T_1 - T_2) \\
W_{ciclo} &= nRT_1 \ln \frac{V_B}{V_A} + nRT_2 \ln \frac{V_D}{V_C} \\
W_{ciclo} &= nRT_1 \ln \frac{V_B}{V_A} - nRT_2 \ln \frac{V_C}{V_D}
\end{aligned}$$

Para o gás ideal: $PV = RT$ ($n = 1$).

$$\begin{aligned}
P_{cte} \therefore \frac{V_1}{T_1} &= \frac{V_2}{T_2} = \frac{V_3}{T_3} \dots \\
\frac{V_A}{T_1} = \frac{V_D}{T_2} &\Rightarrow \frac{V_A}{V_D} = \frac{T_1}{T_2} \quad e \quad \frac{V_B}{T_1} = \frac{V_C}{T_2} \Rightarrow \frac{V_B}{V_C} = \frac{T_1}{T_2}
\end{aligned}$$

Então:

$$\begin{aligned}
\frac{V_A}{V_D} = \frac{V_B}{V_C} &\Rightarrow \frac{V_C}{V_D} = \frac{V_B}{V_A} \\
W_{ciclo} &= nRT_1 \ln \frac{V_B}{V_A} - nRT_2 \ln \frac{V_B}{V_A}
\end{aligned}$$

No ciclo, a 1ª etapa (expansão isotérmica do gás): $T_{cte} \therefore \Delta T = 0 \therefore \Delta E = 0$.

$$\begin{aligned}
1^a \text{ Lei: } \Delta E &= q + W \\
q = W &\Rightarrow W = PdV \\
q = W = PdV &= nRT \int_{V_A}^{V_B} \frac{dV}{V} \\
q_1 = W_{AB} &= nRT_1 \ln \frac{V_B}{V_A} \\
\eta = \frac{W_{ciclo}}{q_1} &= \frac{nR(T_1 - T_2) \ln \frac{V_B}{V_A}}{nRT_1 \ln \frac{V_B}{V_A}} \Rightarrow \eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1}
\end{aligned}$$

3.5 ENTROPIA

O 1º Princípio da Termodinâmica não prevê um sentido preferencial para o fluxo de energia. Assim, seria útil que o sistema dispusesse de uma ou mais propriedades que variasse em um determinado sentido, quando a mudança de estado fosse natural.

O 2º Princípio tem uma estrutura análoga ao 1º, ou seja, na primeira parte estipula-se a existência de uma função de estado e, na segunda parte, indica-se o método para determinar a variação desta função em certos processos.

$$1^{\text{a}} \text{ Lei: } dE = \bar{d}q - PdV$$

$$2^{\text{a}} \text{ Lei: } dS = \frac{\bar{d}q}{T}$$

Entropia (S) \Rightarrow Foi definida por Clausius em 1854. Origina-se do grego *en* (em) + *trepein* (volta). É uma função de estado que relaciona a capacidade de um sistema de trocar calor por unidade de temperatura.

$$dS = \frac{\bar{d}q}{T}$$

O conceito de entropia deve considerar se as mudanças de estado são reversíveis ou irreversíveis.

$$\text{Processo Reversível} \quad \Rightarrow \quad dS_{Rev} = dS_{ext}$$

$$\oint dS = 0 \Rightarrow \int_1^2 dS + \int_2^1 dS = \int_1^2 dS - \int_1^2 dS = 0 \quad \Delta S = S_f - S_i$$

$$\oint dS \text{ é } f(x) \text{ de estado}$$

$$dS = \frac{\bar{d}q_R}{T} \rightarrow \text{calor trocado em um processo reversível na temperatura } T.$$

Essa relação q/T já havia sido observada no Ciclo de Carnot.

$$\frac{|q_2|}{|q_1|} = \frac{T_2}{T_1} \Rightarrow \frac{|q_1|}{T_1} = \frac{|q_2|}{T_2}$$

O calor trocado durante um processo reversível é igual a área em um gráfico T vs S (entre os estados inicial e final) (Fig.3.2).

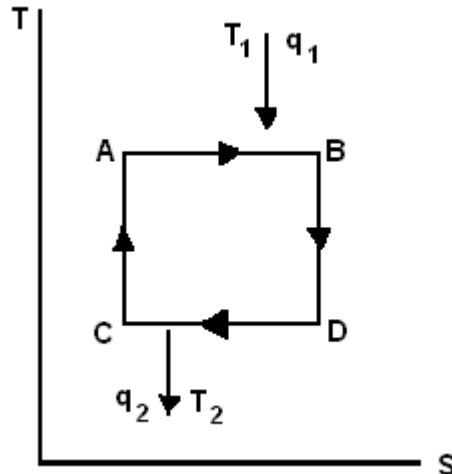


Figura 3.2: Diagrama temperatura vs entropia.

Ciclo de Carnot:

1. Expansão Isotérmica = elevação da entropia
2. Expansão Adiabática = entropia constante
3. Compressão Isotérmica = diminuição da entropia
4. Compressão Adiabática = entropia constante

Demonstração de $\Delta S=0$ Ciclo de Carnot

A área do retângulo é proporcional ao calor líquido trocado durante o ciclo de Carnot.

Em processos reversíveis, o acréscimo de entropia ΔS do sistema é igual a S externa (S_E) proveniente das vizinhanças.

$$\eta = 1 - \frac{q_2}{q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

$$1 - \frac{q_2}{q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

$$\frac{|q_1|}{T_1} = \frac{|q_2|}{T_2}$$

$$S_1 = S_2 \quad \Rightarrow \quad \Delta S = 0.$$

Processo Irreversível $\Rightarrow dS_{irrev} = dS_{ext} + dS_{int}$

Em processos irreversíveis, a entropia externa S_{ext} , ou seja, a entropia recebida pelo sistema é inferior à variação de entropia (ΔS) apresentada pelo sistema, devido à entropia criada pelo próprio sistema e à irreversibilidade do mesmo.

$$dS_{irrev} \geq \frac{\bar{dq}_{rev}}{T}$$

Desigualdade de Clausius

Não é possível determinar com precisão a variação de entropia de um processo irreversível.

A ΔS de um sistema submetido a um processo irreversível é proveniente de dois tipos de contribuição:

- 1- A ΔS das vizinhanças (dS_{ext});
- 2- A ΔS produzida pelo próprio sistema

Devido aos fenômenos irreversíveis:

$$dS = dS_{ext} + dS_{int}$$

$$\oint \frac{\bar{dq}}{T} = \int_1^2 \frac{\bar{dq}_{ext}}{T} + \int_2^1 \frac{\bar{dq}_{int}}{T}$$

$$\oint \frac{\bar{dq}}{T} = \int_1^2 \frac{\bar{dq}_{ext}}{T} - \int_1^2 \frac{\bar{dq}_{int}}{T}$$

Desigualdade de Clausius:

$$\oint \frac{\bar{dq}}{T} \leq 0$$

3.5.1 Equação fundamental da termodinâmica

A fim de utilizar a ΔS como critério de espontaneidade é necessário procurar uma determinação precisa para esta função de estado.

- 1- Conceber um caminho reversível ou uma seqüência de etapas reversíveis entre os estados inicial e final (Fig.3.3).

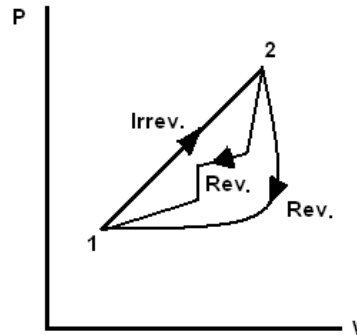


Figura 3.3: Etapas reversíveis e irreversíveis entre os estados inicial e final (P vs V).

- 2- Estabelecer uma dependência funcional entre a ΔS e as outras variáveis do sistema (P, T, V) e entre as outras variáveis de estado (E, H).

Assim, a variação total da entropia (dS) resultante de uma mudança de estado:

$$dS = dS_{int} + dS_{ext} \Rightarrow dS_{ext} = \frac{\bar{d}q_{ext}}{T}$$

$$dS = dS_{int} + \frac{\bar{d}q_{ext}}{T} \Rightarrow \text{1ª Lei: } dE = \bar{d}q - PdV, \text{ então } \bar{d}q = dE + PdV$$

$$dS = dS_{int} + \frac{dE + PdV}{T}, \text{ considerando } dS_{int} = \frac{\bar{d}q_{int}}{T}$$

$$dS = \frac{\bar{d}q_{int} + dE + PdV}{T}$$

$$dE = TdS - PdV - \bar{d}q_{int} \quad I$$

$$dH = dE + PdV + VdP$$

$$dE = dH - PdV - VdP \quad II$$

Igualando I e II, temos:

$$dH - PdV - VdP = TdS - PdV - \delta q_{int}$$

$$dH = TdS + VdP - \delta q_{int}$$

- Equação Fundamental (Combinação da 1ª e 2ª Leis da Termodinâmica)

A 1ª e 2ª Leis podem ser combinadas em uma única expressão analítica, tanto no caso de processos reversíveis quanto irreversíveis.

$$1^{\text{a}} \text{ Lei: } dE = \delta q - \delta W \rightarrow \delta q = dE + PdV$$

$$2^{\text{a}} \text{ Lei: } dS = \frac{\delta q}{T} \rightarrow \delta q = TdS$$

$$TdS = dE + PdV$$

$$dS = \frac{1}{T}dE + \frac{P}{T}dV$$

Essa equação é tida como fundamental devido a todas as discussões de propriedade de equilíbrio de um sistema, já que ela relaciona a variação de entropia (dS) com a variação de energia (dE) e a variação do volume (dV), além de relacionar também com a temperatura (T) e a pressão (P) do sistema.

De acordo com essa equação existem dois modos independentes de variar a entropia:

- 1- Variando o volume e mantendo energia constante

$$dS = \frac{1}{T}dE + \frac{P}{T}dV$$

$$dV \text{ positivo e } dE = 0 \quad \therefore \quad dS = \frac{P}{T}dV \quad E_{cte} \quad \therefore \quad \uparrow S \text{ e } \uparrow V$$

- 2- Variando a energia e mantendo volume constante

$$dE \text{ positivo e } dV = 0 \quad \therefore \quad dS = \frac{1}{T}dE \quad V_{cte} \quad \therefore \quad \uparrow S \text{ e } \uparrow E$$

Ou seja:

Em condições de volume constante, o aumento de energia ocasiona um aumento da entropia do sistema; em condições de energia constante, o aumento de entropia é ocasionado pelo aumento de volume desse sistema. Entretanto, desde que não se possa controlar a variação de energia (ΔE), é mais conveniente expressar a variação de entropia (ΔS) em função de T e V e de T e P.

$$dS = dH - VdP/T.$$

3.5.1.1 Variação da entropia com as variáveis de um sistema

1- Fazendo S em função de T e V (variação da entropia em função da temperatura e do volume)

$$E = E(T, V)$$

$$dE = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T dV \quad (I)$$

$$S = S(T, V)$$

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV \quad (II)$$

Eq. Fundamental da Termodinâmica

$$dS = \frac{1}{T} dE + \frac{P}{T} dV$$

Substituindo I e II:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV = \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T dV \right] + \frac{P}{T} dV$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT = \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T + P \right] dV + \frac{1}{T} \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V dT$$

Igualando os dois lados da equação:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T + P \right]$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V = \frac{C_V}{T}$$

Como C_V precisa ser positivo para assegurar a estabilidade térmica do sistema contra eventuais variações de temperatura externa, sabendo-se que $\bar{dq}_V = dH = C_V dT$, então C_V/T é sempre positivo.

Sendo assim, para calcular a variação de entropia em um sistema aquecido à volume constante:

$$\int_{S_1}^{S_2} dS = \int_{T_1}^{T_2} C_V \frac{dT}{T},$$

se C_V for constante no intervalo de temperatura $T_2 - T_1$

$$\Delta S = C_V \ln \frac{T_2}{T_1}$$

Mais uma vez foi demonstrado que, à volume constante, a variação de entropia de um sistema é decorrente do aumento da temperatura.

Sendo a entropia uma função de estado, a variação de entropia de uma substância pura depende apenas de duas das três variáveis: T, P e V.

Geralmente a temperatura é selecionada como variável independente, podendo ser combinada com pressão e volume.

3.5.2.2 Variação da entropia com a pressão e temperatura

Sabendo que:

$$H = H(T, P)$$

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T dP \quad (III)$$

$$S = S(T, P)$$

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T dP \quad (IV)$$

Eq. Fundamental da Termodinâmica

$$dS = \frac{1}{T} dH - \frac{V}{T} dP$$

Substituindo III e IV:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T dP = \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T dP \right] - \frac{V}{T} dP$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T dP = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P dT + \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T - V \right] dP$$

Igualando os dois lados da equação:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = \frac{C_P}{T}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T - V \right]$$

Pelo mesmo argumento anterior C_p/T é sempre positivo ($\delta q_p = dH = C_p dT$).

Sendo assim, para calcular a variação de entropia em um sistema aquecido à pressão constante:

$$\int_{S_1}^{S_2} dS = \int_{T_1}^{T_2} C_p \frac{dT}{T},$$

se C_p for constante no intervalo de temperatura $T_2 - T_1$

$$\Delta S = C_p \ln \frac{T_2}{T_1}$$

Dessa forma, a variação de entropia à pressão constante é decorrente da variação de temperatura.

3.5.2 Dependência da entropia com a temperatura

Existem outras formas de demonstrar a relação entre entropia e temperatura. Lembrando:

Se o estado de um sistema é descrito em termos da temperatura (variável independente) e de qualquer outra variável X (dependente), a capacidade calorífica do sistema numa transformação reversível a X constante é por definição:

$$\delta q = C_X dT \quad \rightarrow \quad C_X = \left(\frac{\partial q}{\partial T} \right)$$

Combinando essa equação com a 2ª Lei ($dS = \delta q/T \rightarrow \delta q = T dS$), têm-se:

$$C_X dT = T dS \quad \rightarrow \quad C_X = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_X \quad \rightarrow \quad \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_X = \frac{C_X}{T}$$

Portanto, sob qualquer vínculo (volume ou pressão), a relação entre temperatura e entropia é diretamente proporcional.

$$\uparrow T \quad \rightarrow \quad \uparrow S$$

$$\begin{aligned} dS &= C_V \frac{dT}{T} & dS &= C_P \frac{dT}{T} \\ C_V &= T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V & C_P &= T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P \end{aligned}$$

3.5.3 Variação de entropia em um gás ideal

As relações da entropia com as outras propriedades do sistema mostradas anteriormente são válidas para todos os sistemas, mas assumem uma forma mais simples quando aplicadas ao gás ideal, já que para esse sistema E e T são variáveis independentes.

$$\begin{aligned}dE &= nC_V dT \\dS &= \frac{1}{T} dE + \frac{P}{T} dV = \frac{nC_V dT}{T} + \frac{P}{T} dV \\PV &= nRT \quad \rightarrow \quad \frac{P}{T} = \frac{nR}{V} \\dS &= nC_V \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V}\end{aligned}$$

Integrando:

$$\begin{aligned}\Delta S &= \int_{T_1}^{T_2} C_V \frac{dT}{T} + \int_{V_1}^{V_2} nR \frac{dV}{V} \\ \Delta S &= nC_V \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{V_2}{V_1}\end{aligned}$$

Fazendo o mesmo tratamento quando temperatura e pressão forem variáveis independentes:

$$\begin{aligned}dH &= nC_P dT \\dS &= \frac{1}{T} dH - \frac{V}{T} dP = \frac{1}{T} nC_P dT - \frac{V}{T} dP \\PV &= nRT \quad \rightarrow \quad \frac{V}{T} = \frac{nR}{P} \\dS &= \frac{1}{T} nC_P dT - \frac{nR}{P} dP \\ \Delta S &= nC_P \ln \frac{T_f}{T_i} - nR \ln \frac{P_f}{P_i}\end{aligned}$$

As mesmas demonstrações poderiam ter sido feitas pela experiência de Joule (1° caso) e pela experiência de Joule-Thomson (2° caso).

$$\text{Joule: } \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T = 0.$$

$$dS = \frac{C_V}{T} dT + \frac{1}{T} \left[P + \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T \right] dV \quad \rightarrow \quad \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T = 0$$

$$dS = C_V \frac{dT}{T} + \frac{P}{T} dV$$

Joule - Thomson: $\left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T = 0$.

$$dS = \frac{C_P}{T} dT + \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T - V \right] dP \quad \rightarrow \quad \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T = 0$$

$$dS = C_P \frac{dT}{T} + \frac{V}{T} dP$$

3.5.4 Variação da entropia numa mudança de fase

Durante uma mudança de estado, a variação de entropia pode não ser acompanhada não somente por variações de temperatura, pressão ou volume nas vizinhanças e sistema, mas também de transformações físicas, tais como fusão, vaporização, entre outros.

Em todos os processos, ΔS é sempre definida como $\Delta S = S_f - S_i$.

Quando se trata de uma substância pura, a entropia de mudança de fase física pode ser considerada como o acréscimo de entropia que acompanha a transferência de um mol de substância de uma fase em equilíbrio, à T e P constantes, para outra fase em equilíbrio.

Algumas considerações devem ser feitas, de acordo com o processo envolvido:

- Processo Reversível Isotérmico

$$dS = \frac{\delta q}{T}$$

- Processo Reversível Isobárico

$$dS = \frac{dH}{T},$$

só é válida quando há equilíbrio entre as duas fases.

- Mudança de fase exotérmica

\uparrow ordenação $\downarrow S$

Congelamento; condensação; ressublimação.

- Mudança de fase endotérmica

\downarrow ordenação $\uparrow S$

Fusão; vaporização; sublimação.

3.5.5 Interpretação molecular da entropia

Quando a mudança de estado ocorre em um sistema isolado, o sistema diminui a sua capacidade de realizar trabalho nas vizinhanças e a entropia aumenta.

Exemplo 1: Quando a massa das vizinhanças é resfriada.

- Há um aumento de entropia;
- Neste processo a energia é conservada, mas é transformada em uma forma menos útil, que são os movimentos termiais aleatórios;
- A variação de entropia positiva é associada a degradação da energia mecânica em calor.

Exemplo 2: Expansão isotérmica de um gás ideal

- Há um aumento de entropia associada à dispersão do gás em um volume maior.
- Em ambos os exemplos, além da desordem envolvendo a mistura de gases ideais ou a mistura de cristais perfeitos, há um aumento da desordem. Entretanto, deve-se ficar atento a essa simplificação da entropia.

Exemplo 3: Introdução de um soluto em uma solução supersaturada

- Num primeiro momento pode-se imaginar que, por estar sendo introduzido um soluto, vai haver uma diminuição da entropia. Entretanto, ao adicionar sólidos, diminui-se a quantidade de partículas na superfície com capacidade de passar para a fase vapor a entropia aumenta, devido ao deslocamento para interagir com o soluto adicionado.

Exercícios

1. Considerando 2 mols de um gás monoatômico ideal, submetido a um Ciclo de Carnot, operando em condições de $T_1 = 227 \text{ }^\circ\text{C}$ / $V_1 = 5 \text{ dm}^3$ e $T_2 = 27 \text{ }^\circ\text{C}$ / $V_2 = 10 \text{ dm}^3$. Calcular Q, W e ΔE para cada etapa e o rendimento do ciclo.
2. Deduza a expressão de ΔS quando 1 mol de um gás de van der Waals expande de V_1 para V_2 em condições de T constante. $(P + a/V^2)(V-b) = nRT$
3. Calcule a ΔS envolvida em uma expansão reversível isotermal de 5 mols de um gás ideal de $V_1 = 10 \text{ L}$ para $V_2 = 100 \text{ L}$, em condições de $T = 300 \text{ K}$.
4. Considerando que 2 mols de O_2 se comportem idealmente, sob condições de $T_1 = 27 \text{ }^\circ\text{C}$ / $V_1 = 2 \text{ dm}^3$ e $T_2 = 227 \text{ }^\circ\text{C}$ / $V_2 = 8 \text{ dm}^3$. Calcule a ΔS envolvida neste processo reversível. Dado do problema: $C_p = 25,723 + 12,979 \cdot 10^{-3} T - 38,618 \cdot 10^{-7} T^2$.
5. Sabendo que em condições de $T = 32,5 \text{ }^\circ\text{C}$, a água líquida apresenta : Entropia = $0,47 \text{ J/K.g}$, Pressão de vapor = P, Calor específico = $1,91 \text{ J/K.g}$, Calor de vaporização = 2422 J/g . Calcule a entropia do sistema em condições de $T = 200 \text{ }^\circ\text{C}$ e $P = 20 P$, assumindo que o sistema se comporte idealmente

1	2	3
ÁGUA	VAPOR D'ÁGUA	VAPOR

→ → →
6. Considere um líquido com ponto de ebulição normal de 400 K e calor de vaporização = $13500 - 10T$ (cal/mol). Calcule Q, W e ΔE para o processo de vaporização de 1 mol desse líquido. Admita um comportamento ideal e despreze o volume desse líquido, quando comparado ao do vapor.

CAPÍTULO 4 - CRITÉRIOS DE EQUILÍBRIO

4 CRITÉRIOS DE EQUILÍBRIO

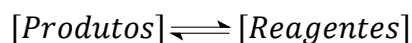
4.1 INTRODUÇÃO

Todas as transformações que ocorrem na natureza são decorrentes da tendência de uma parte do sistema em encontrar uma condição de estabilidade máxima, sendo esta dimensionada de acordo com o estado de cada sistema.

Estado de equilíbrio

É o estado no qual não ocorrem modificações significativas no estado de um sistema.

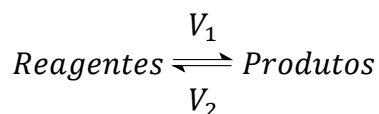
Isto quer dizer que:



desde que as condições físico – químicas sejam mantidas

Isto não quer dizer que não esteja havendo reação (modificação), e sim que as moléculas gastas no sentido direto ($R \rightarrow P$) são regeneradas no sentido inverso ($P \rightarrow R$).

O equilíbrio é dito dinâmico em relação à velocidade da reação.



A reação ocorre nos dois sentidos

O equilíbrio é dito estacionário em relação à concentração.

[Reagentes] constante

[Produtos] constante

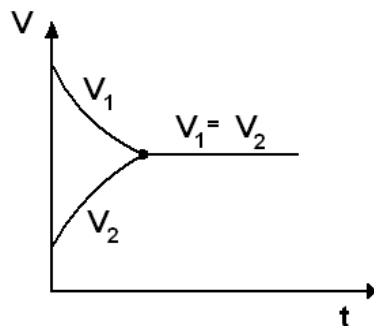


Figura 4.1: Representação esquemática do equilíbrio entre reagentes e produtos.

4.2 CRITÉRIOS TERMODINÂMICOS DE EQUILÍBRIO

Apesar de já ter sido mencionado anteriormente o estado de equilíbrio para o sistema, ainda não foi estabelecido um critério termodinâmico para o equilíbrio. Atualmente existe um grande número de critérios que podem ser deduzidos em termos das funções termodinâmicas e das condições nas quais o equilíbrio é estabelecido.

Neste capítulo serão abordados os cinco critérios termodinâmicos de maior interesse na resolução de problemas químicos:

Critério Termodinâmico	Condições de Contorno
S	E, V ou H, P
E	V, S
H	P, S
A	T, V
G	T, P

- Energia Interna (E) como Critério de Equilíbrio

$$1^{\text{a}} \text{ Lei: } dE = \bar{d}q - PdV \qquad 2^{\text{a}} \text{ Lei: } dS \geq \frac{\bar{d}q}{T}$$

Se o volume for constante, dV será igual a zero. Então a primeira lei de resume à:

$$dE = \bar{d}q$$

Substituindo na segunda lei:

$$dS \geq dE/T$$

Se a entropia for constante, dS será igual a zero. Então:

$$0 \geq dE/T$$
$$\mathbf{0 \geq dE(S, V)}.$$

- Entalpia (H) como Critério de Equilíbrio

$$1^a \text{ Lei: } dE = \bar{\alpha}q - PdV \qquad 2^a \text{ Lei: } dS \geq \bar{\alpha}q/T$$

Se a pressão for constante, dP será igual a zero:

$$H = E + PV$$
$$dH = dE + PdV + VdP \qquad dP = 0$$
$$dE = dH - PdV$$
$$dE = \bar{\alpha}q - PdV$$
$$dH - PdV = \bar{\alpha}q - PdV$$
$$dH = \bar{\alpha}q$$

Substituindo na segunda lei:

$$dS \geq dH/T$$

Se a entalpia for constante, dS será igual a zero. Então:

$$0 \geq dH/T$$
$$\mathbf{0 \geq dH(S, P)}.$$

- Entropia (S) como Critério de Equilíbrio

Se o volume for constante, dV será igual a zero. Então:

$$dS \geq dE/T$$

Se a energia interna for constante, dE será igual a zero. Então:

$$dS \geq 0 (E, V).$$

Se a pressão for constante, dP será igual a zero. Então:

$$dS \geq dH/T$$

Se a entalpia for constante, dH será igual a zero. Então:

$$dS \geq 0 (H, P).$$

É de considerável importância prática saber se um sistema está em equilíbrio ou não. No equilíbrio, qualquer modificação infinitesimal implica que o sistema deva ser reversível.

A importância das desigualdades mostradas nas relações é que elas expressam os critérios de espontaneidade somente em termos das funções de estado do sistema.

Critérios Termodinâmicos (reversibilidade/irreversibilidade)

Critérios Termodinâmicos	Irreversíveis	Reversíveis
S	$dS \geq 0 (E, V)$	$dS = 0 (E, V)$
	$dS \geq 0 (H, P)$	$dS = 0 (H, P)$
E	$dE \leq 0 (S, V)$	$dE = 0 (S, V)$
H	$dH \leq 0 (S, P)$	$dH = 0 (S, P)$
G	$dG \leq 0 (T, P)$	$dG = 0 (T, P)$
A	$dA \leq 0 (T, V)$	$dA = 0 (T, V)$

4.2.1 Espontaneidade e equilíbrio

A partir dos critérios já apresentados (S, E, H) somente a entropia (S) pode ser utilizada para modificações não ideais, embora muitas vezes seja difícil aplicar o segundo princípio da termodinâmica ($TdS \geq \bar{d}q$) de maneira objetiva para determinar se um processo é espontâneo ou não.

Isto é consequência de um fator básico:

“A espontaneidade depende da variação total de entropia”

Nas transformações irreversíveis, reais e espontâneas, a desigualdade $TdS \geq dq$ é a condição de espontaneidade.

Nas transformações reversíveis, ideais e não-espontâneas, a igualdade $TdS = dq$ é a condição de equilíbrio.

As transformações reversíveis estão sempre em equilíbrio, já que sofrem apenas modificações infinitesimais. Sendo assim, foi necessário introduzir duas funções termodinâmicas auxiliares, juntamente com suas condições restritivas, a fim de que os processos pudessem ser estudados por completo.

A (Energia Livre de Helmholtz): T e V constantes

G (Energia Livre de Gibbs): T e P constantes

Assim, a análise de um sistema pode ser realizada, de forma completa, por meio das funções E, H e S além das auxiliares G e A, bem como as coordenadas P, V e T.

4.3 ENERGIA LIVRE DE HELMHOLTZ

Função de Helmholtz e/ou conteúdo máximo de trabalho \rightarrow é uma função termodinâmica criada para auxiliar o estudo de sistemas submetidos a condições de temperatura e volume constantes.

$$A = E - TS$$

- Demonstração:

1ª Lei: $dE = \bar{d}q - \bar{d}W$

$$2^{\text{a}} \text{ Lei: } dS \geq \frac{\delta q}{T}$$

$$\rightarrow TdS \geq dE + \delta W$$

$$TdS - dE \geq \delta W$$

Sistema isotérmico $TdS = d(TS)$

$$d(TS) - dE \geq \delta W$$

$$-d(E - TS) \geq \delta W$$

$$d(TS - E) \geq \delta W$$

$$E - TS = A$$

Essa combinação de variáveis ocorria com tanta frequência que recebeu um símbolo próprio (A) $\rightarrow -dA = \delta W$.

- Condição de Equilíbrio

$$A = E - TS$$

$$dA = dE - TdS - SdT \rightarrow 1^{\text{a}} \text{ Lei: } dE = \delta q - \delta W$$

$$dA = \delta q - \delta W - SdT - TdS \rightarrow A \text{ (T e V cte)}$$

$$dA = \delta q - TdS \rightarrow 2^{\text{a}} \text{ Lei: } TdS \geq \delta q$$

$$(dA)_{T,V} \leq 0.$$

- Propriedades

\rightarrow W máximo

$$A = E - TS$$

$$\underline{Tcte}$$

$$dA = dE - TdS = dE - \delta q = -\delta W.$$

Interpretação física de dA em um processo reversível ($TdS = \delta q$)

É o trabalho máximo que um sistema reversível pode realizar em condições de temperatura constante. O trabalho é realizado “à custa” da redução da Energia Livre de Helmholtz.

O sistema realiza trabalho máximo quando se processa em condições reversíveis.

Quando a mudança de fase ocorre por meio da diminuição de entropia:

$$TdS < 0 \rightarrow dE \text{ é negativo} \rightarrow dE > W \text{ máximo}$$

$$A = E - TS \rightarrow T \text{cte} \rightarrow dA = dE - TdS \rightarrow dA = -\bar{d}W.$$

Para que a modificação seja espontânea, certa quantidade de energia deve escapar na forma de calor, bem como gerar entropia suficiente nas vizinhanças para compensar a diminuição da mesma do sistema.

A energia livre de Helmholtz (dA) é uma fração da modificação da energia que é livre para ser convertida em trabalho (W). Quando a mudança de fase ocorre por meio do aumento de entropia, $TdS > 0 \rightarrow W_{\text{máx}} > \Delta E$.

A explicação deste aparente paradoxo é que o sistema não é isolado e a energia pode fluir na forma de calor quando o trabalho W é executado. O aumento de entropia do sistema provoca a diminuição de entropia nas vizinhanças (processo espontâneo).

$$(dA)_{T,V} = 0 \text{ Processo Reversível}$$

$$(dA)_{T,V} < 0 \text{ Processo Irreversível}$$

Quando dA é negativo, dE é positivo.

- Algumas observações sobre A

Quando um sistema sofre transformação a temperatura e pressão constantes, a modificação é espontânea, $(dA)_{T,V} \leq 0$.

$$(dA)_{T,V} = 0 \text{ Processo Reversível}$$

$$(dA)_{T,V} < 0 \text{ Processo Irreversível}$$

$$\mathbf{dA = dE - TdS \text{ e } dA < 0.}$$

OBS: Um valor negativo para dA implica que dE seja positivo e TdS seja negativo. Isto sugere que a tendência do sistema se mover para valores negativos de A é devido a tendência de movimentar entre estados de baixa energia e alta entropia.

Os sistemas se movimentam espontaneamente somente se a entropia do sistema e das vizinhanças aumentam, e não devido à diminuição da energia interna.

A expressão de dA dá a impressão que os sistemas são favorecidos pelo abaixamento de energia, mas isto é apenas impressão.

$$dS \rightarrow \text{modificador de entropia do sistema}$$

$$-dE/T \rightarrow \text{modificador de entropia da vizinhança}$$

4.4 ENERGIA LIVRE DE GIBBS

Função de Gibbs e/ou Energia Livre: é uma função termodinâmica criada a fim de auxiliar o estudo de sistemas submetidos a condições de temperatura e pressão constantes.

$$G = H - TS$$

- Demonstração

$$1^{\text{a}} \text{ Lei: } dE = \bar{d}q - \bar{d}W \qquad TdS - dE \geq \bar{d}W$$

$$2^{\text{a}} \text{ Lei: } dS \geq \bar{d}q/T$$

$$\rightarrow TdS \geq dE + \bar{d}W$$

$$TdS - dE \geq PdV + \bar{d}W_{\text{elet}}$$

$$TdS - dE - PdV \geq \bar{d}W_{\text{elet}}$$

$$TdS - d(E + PV) \geq \bar{d}W_{\text{elet}}$$

$$TdS - dH \geq \bar{d}W_{\text{elet}}$$

$$-d(H - TS) \geq \bar{d}W_{\text{elet}}$$

$$\mathbf{dG} \geq -\bar{d}W_{\text{elet}}$$

- Condições de Equilíbrio

$$G = H - TS$$

$$H = E + PV$$

$$dG = dH - TdS - SdT$$

$$dH = dE + PdV + VdP$$

$$dG = dE + PdV + VdP - TdS - SdT$$

$$dE = \bar{d}q - PdV \rightarrow dG = \bar{d}q - \mathbf{PdV} + \mathbf{PdV} + VdP - TdS - SdT$$

$$dG = \bar{\delta}q + VdP - TdS - SdT$$

$$VdP = 0; -SdT = 0 \text{ (T e P cte)} \rightarrow dG = \bar{\delta}q - TdS.$$

2ª Lei: $TdS \geq \bar{\delta}q$, então:

$$(dG)_{T,P} \leq 0 \text{ processo irreversível}$$

$$(dG)_{T,P} \geq 0 \text{ processo reversível}$$

- Propriedades

W máximo diferente do de expansão/compressão

$$G = H - TS \text{ (T cte)}$$

$$dG = dH - TdS$$

$$H = E + PV$$

$$dH = dE + PdV + VdP$$

$$dG = dE + PdV + VdP - TdS \rightarrow dE = \bar{\delta}q - \bar{\delta}W_e - TdS = \bar{\delta}q$$

$$dG = \bar{\delta}q - dW + PdV + VdP - \bar{\delta}q \rightarrow dW = PdV + \bar{\delta}W_{elet}$$

$$dG = -PdV - \bar{\delta}W_{elet} + PdV + VdP$$

$$dG = -\bar{\delta}W_{elet} + VdP \text{ (P cte)}$$

$$dG = -\bar{\delta}W_{elet\text{máx}}$$

Interpretação Física: a dG representa a energia líquida máxima disponível em condições de pressão e temperatura constantes para realizar trabalho útil (S \rightarrow V). Essa energia é decorrente da variação de energia livre do sistema, sofrida durante a mudança de estado.

$$G = G(T, P)$$

$$dG = \left(\frac{\delta G}{\delta T}\right)_P dT + \left(\frac{\delta G}{\delta P}\right)_T dP$$

$$G = H - TS$$

$$dG = dH - TdS - SdT \rightarrow dH = dE + PdV + VdP$$

$$dG = dE + PdV + VdP - TdS - SdT \rightarrow 1^a \text{ Lei: } dE = \bar{\delta}q - PdV$$

$$dG = \bar{\delta}q - PdV + PdV + VdP - TdS - SdT \rightarrow 2^a \text{ Lei: } TdS = \bar{\delta}q$$

$$dG = TdS + VdP - TdS - SdT$$

$$dG = +VdP - SdT.$$

$$\left(\frac{\delta G}{\delta T}\right)_P = -S$$

$$-\left(\frac{\delta G}{\delta T}\right)_P = S \text{ (Fig. 4.2)}$$

$$P \text{ cte } \therefore \uparrow T \downarrow G$$

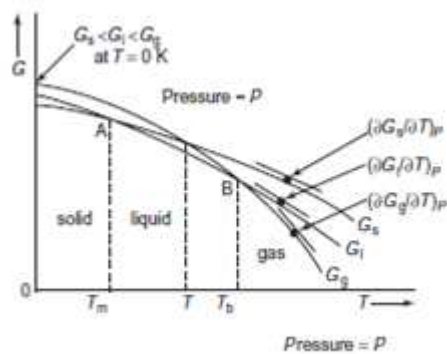


Figura 4.2: G vs T à pressão constante (JENKINS, 2008).

Essa redução de G é mais significativa nos gases devido a sua elevada entropia.

$$\left(\frac{\delta G}{\delta P}\right)_T = V \text{ (Fig. 4.3)}$$

$$T \text{ cte } \therefore \uparrow V \uparrow G$$

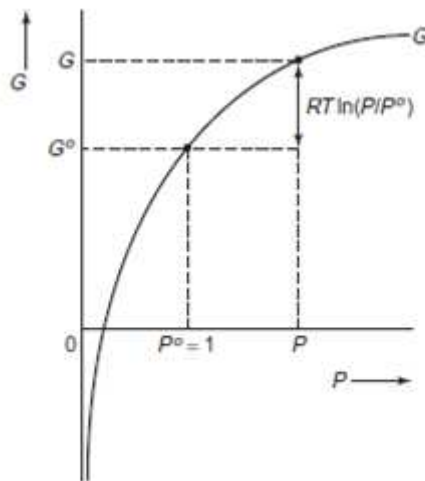


Figura 4.3: G vs P à temperatura constante (JENKINS, 2008).

Também mais evidente nos gases devido ao maior volume.

A Energia Livre de Gibbs é o critério de maior aplicabilidade já que as condições de pressão e temperatura são as mais fáceis de serem obtidas.

- Alguns comentários sobre G

$$dG_{T,P} \leq 0$$

Em condições de temperatura e pressão constantes, as reações químicas são espontâneas na direção da redução de G.

4.5 EQUAÇÕES FUNDAMENTAIS DA TERMODINÂMICA

Para um sistema fechado de composição constante, dispõe-se de propriedades mecânicas (P, V), e propriedades termodinâmicas (T, E, S), definidas respectivamente pelos princípios 0, 1º e 2º da Termodinâmica, além de três funções compostas auxiliares (H, A e G), as quais possibilitam a análise do mesmo.

O estudo será restrito a sistemas que realizam trabalho do tipo P vs V, considerando $dW_{\text{elet}} = 0$. Com esta restrição, a condição geral de equilíbrio (em relação a energia) decorrente da combinação da 1ª com a 2ª lei é $dE = TdS - PdV$ (equação fundamental).

Essa equação pode ser expressa de três outros modos, utilizando as funções compostas auxiliares (H, A e G).

$$H = E + PV$$

$$A = E - TS$$

$$G = H - TS$$

$$dH = dE + PdV + VdP$$

$$dA = dE - TdS - SdT$$

$$dG = dH - TdS - SdT =$$

$$dE + PdV + VdP - TdS - SdT$$

Substituindo-se $dE = TdS - PdV$ em cada uma destas equações, tem-se:

$$dH = TdS - PdV + VdP + PdV = TdS + VdP$$

$$dA = TdS - PdV - TdS - SdT = -SdT - PdV$$

$$dG = TdS - PdV + PdV + VdP - SdT - TdS = -SdT + VdP$$

Estas quatro equações (dE, dH, dA e dG) relacionam as oito propriedades: termodinâmicas + mecânicas + compostas auxiliares, para cada modificação infinitesimal sofrida pelo sistema. São as quatro equações fundamentais da termodinâmica.

- $dE = TdS - PdV$

Relaciona dE com as variações dS e dV.

$$E = E(S, V)$$

$$dE = \left(\frac{\delta E}{\delta S}\right)_V dS + \left(\frac{\delta E}{\delta V}\right)_S dV$$

$T = \left(\frac{\delta E}{\delta S}\right)_V$ e $P = -\left(\frac{\delta E}{\delta V}\right)_S$. Definição puramente termodinâmica de T em função de E e S em um sistema à V cte.

- $dH = TdS + VdP$

$$H = H(S, V)$$

$$dH = \left(\frac{\delta H}{\delta S}\right)_P dS + \left(\frac{\delta H}{\delta P}\right)_S dP$$

$T = \left(\frac{\delta H}{\delta S}\right)_P$ e $V = \left(\frac{\delta H}{\delta P}\right)_S$.

- $dA = -SdT - PdV$

$$A = A(T, V)$$

$$dA = \left(\frac{\delta A}{\delta T}\right)_V dT + \left(\frac{\delta A}{\delta V}\right)_T dV$$

$S = -\left(\frac{\delta A}{\delta T}\right)_V$ e $P = -\left(\frac{\delta A}{\delta V}\right)_T$.

- $dG = -SdT + VdP$

$$G = G(T, P)$$

$$dG = \left(\frac{\delta G}{\delta T}\right)_P dT + \left(\frac{\delta G}{\delta P}\right)_T dP$$

$$S = -\left(\frac{\delta G}{\delta T}\right)_P \text{ e } V = \left(\frac{\delta G}{\delta P}\right)_T.$$

Lembrando que:

$$\mathbf{A)} \quad dS = \frac{1}{T} dE + \frac{P}{T} dV$$

$$S = S(E, V)$$

$$dS = \left(\frac{\delta S}{\delta E}\right)_V dE + \left(\frac{\delta S}{\delta V}\right)_E dV$$

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\delta S}{\delta E}\right)_V \text{ e } \frac{P}{T} = \left(\frac{\delta S}{\delta V}\right)_E.$$

$$\mathbf{B)} \quad dS = \frac{1}{T} dH - \frac{V}{T} dP$$

$$S = S(H, P)$$

$$dS = \left(\frac{\delta S}{\delta H}\right)_P dH + \left(\frac{\delta S}{\delta P}\right)_H dP$$

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\delta S}{\delta H}\right)_P \text{ e } \frac{V}{T} = -\left(\frac{\delta S}{\delta P}\right)_H.$$

4.6 RELAÇÕES DE MAXWELL

São relações obtidas a partir das diferenciais mistas das quatro equações fundamentais da termodinâmica. Como dE , dH , dA e dG são diferenciais exatas, a combinação da segunda derivada dos coeficientes dos dois termos da direita são iguais.

$$1) \quad dE = TdS - PdV$$

$$\left(\frac{\delta T}{\delta V}\right)_S = -\left(\frac{\delta P}{\delta S}\right)_V$$

$$2) \quad dH = TdS + VdP$$

$$\left(\frac{\delta T}{\delta P}\right)_S = \left(\frac{\delta V}{\delta S}\right)_P$$

$$3) \quad dA = -SdT - PdV$$

$$\left(\frac{\delta S}{\delta V}\right)_T = \left(\frac{\delta P}{\delta T}\right)_V$$

$$4) \quad dG = -SdT + VdP$$

$$-\left(\frac{\delta S}{\delta P}\right)_T = \left(\frac{\delta V}{\delta T}\right)_P$$

As relações de Maxwell são importantes porque elas possibilitam expressar qualquer propriedade termodinâmica de um sistema em função de quantidades facilmente mensuráveis.

As relações 1 e 2 correspondem a mudanças adiabáticas reversíveis. As relações 3 e 4 correspondem a transformações isotérmicas e são as mais importantes, pois possibilitam relacionar o efeito da variação de pressão e da variação de volume sobre a entropia, em condições de temperatura constante.

4.7 EQUAÇÕES TERMODINÂMICAS DE ESTADO

São equações que relacionam as variáveis termodinâmicas que definem o estado de uma substância. São obtidas a partir das combinações das equações fundamentais da termodinâmica com as Relações de Maxwell.

- $dE = TdS - PdV$

Impondo-se que a temperatura seja constante e dividindo os dois membros da equação por $(\delta V)_T$, tem-se:

$$\left(\frac{\delta E}{\delta V}\right)_T = T\left(\frac{\delta S}{\delta V}\right)_T - P$$

Combinando com a 3ª Relação de Maxwell $\left(\frac{\delta S}{\delta V}\right)_T = \left(\frac{\delta P}{\delta T}\right)_V$:

$$\left(\frac{\delta E}{\delta V}\right)_T = T\left(\frac{\delta P}{\delta T}\right)_V - P$$

Essa relação permite calcular a variação de energia em função de uma dada variação de volume em condições isotérmicas. A relação é obtida em termos de duas variáveis (T e P) e pode ser aplicada a qualquer material em qualquer fase.

$\left(\frac{\delta E}{\delta V}\right)_T$ é denominada de Pressão Interna. Tem dimensões de pressão devido às forças intermoleculares, portanto, quando aumenta o volume aumenta a distância intermolecular (variação da energia potencial intermolecular).

- $dH = TdS + VdP$

Impondo-se que a temperatura seja constante e dividindo os dois membros da equação por $(\delta P)_T$, tem-se:

$$\left(\frac{\delta H}{\delta P}\right)_T = T\left(\frac{\delta S}{\delta P}\right)_T + V$$

Combinando com a 4ª Relação de Maxwell $-\left(\frac{\delta S}{\delta P}\right)_T = \left(\frac{\delta V}{\delta T}\right)_P$:

$$\left(\frac{\delta H}{\delta P}\right)_T = V - T\left(\frac{\delta V}{\delta T}\right)_P$$

- $dA = -SdT - PdV$

Impondo-se que a entropia seja constante e dividindo os dois membros da equação por $(\delta V)_S$, tem-se:

$$\left(\frac{\delta A}{\delta V}\right)_S = -S\left(\frac{\delta T}{\delta V}\right)_S - P$$

Combinando com a 1ª Relação de Maxwell $\left(\frac{\delta T}{\delta V}\right)_S = -\left(\frac{\delta P}{\delta S}\right)_V$:

$$\left(\frac{\delta A}{\delta V}\right)_S = S\left(\frac{\delta P}{\delta S}\right)_V - P$$

- $dG = -SdT + VdP$

Impondo-se que a entropia seja constante e dividindo os dois membros da equação por $(\delta P)_S$, tem-se:

$$\left(\frac{\delta G}{\delta P}\right)_S = -S\left(\frac{\delta T}{\delta P}\right)_S + V$$

Combinando com a 2ª Relação de Maxwell $\left(\frac{\delta T}{\delta P}\right)_S = \left(\frac{\delta V}{\delta S}\right)_P$:

$$\left(\frac{\delta G}{\delta P}\right)_S = -S\left(\frac{\delta V}{\delta S}\right)_P + V$$

4.8 EFEITO DA TEMPERATURA NA ENERGIA LIVRE DE GIBBS

Sabendo-se que $\left(\frac{\delta G}{\delta T}\right)_P = -S$ e que S é sempre positivo, G necessariamente diminui com o aumento da temperatura em condições de pressão constante ($\uparrow T \downarrow S$ se P_{cte}).

$$dG = -SdT + VdP = -SdT.$$

Obtém-se uma relação vantajosa ao usar esta equação para eliminar S da definição de G ($G = H - TS$) $\therefore G = H + T\left(\frac{\delta G}{\delta T}\right)_P$.

Sabendo-se que esta equação envolve tanto G quanto a relação G/T, é mais conveniente transformar a equação de modo que apenas seja expressa uma relação entre G e T.

$$G = H + T\left(\frac{\delta G}{\delta T}\right)_P$$

Diferenciando G/T em relação a T, em condições de P_{cte} , chega-se na seguinte equação:

$$\left(\frac{\delta(G/T)}{\delta T}\right)_P = -H/T^2 \rightarrow \text{Equação de Gibbs - Helmholtz}$$

Essa equação pode ser escrita de várias formas:

$$\left(\frac{\delta(G/T)}{\delta(1/T)}\right)_P = H$$

$$\delta(\Delta G/T)/\delta T = -\Delta H/T^2$$

$$\delta(\Delta G/T)/\delta(1/T) = \Delta H$$

Pode-se obter graficamente ΔH por meio do plote de $\Delta G/T \times 1/T$ (inclinação) (Fig. 4.4).

Todas as equações mostradas são apenas diferentes versões da equação $\left(\frac{\delta G}{\delta T}\right)_P = -S$, expressas de acordo com os dados disponíveis.

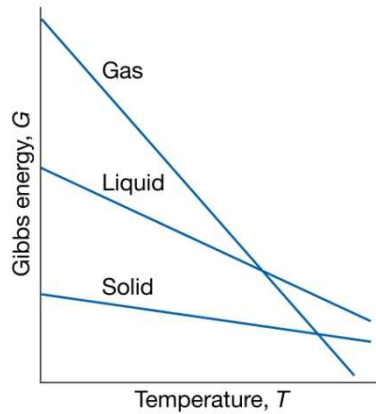


Figura 4.4: Efeito da temperatura na energia livre de Gibbs (ATKINS, 1999).

4.9 EFEITO DA PRESSÃO NA ENERGIA LIVRE DE GIBBS

A equação $V = \left(\frac{\delta G}{\delta P}\right)_T$ pode ser integrada para se obter o valor de G em outra pressão:

$$dG = VdP \quad (T_{cte})$$

$$\int_{G_i}^{G_f} dG = \int_{P_i}^{P_f} VdP$$

$$G_f = G_i + \int_{P_i}^{P_f} VdP \quad \uparrow P \quad \uparrow G$$

Existem dois casos especiais nos quais a equação assume uma forma mais simples.

À volume constante (sólidos e líquidos), o volume é praticamente independente da pressão (ordinária).

$$G_f = G_i + V(P_f - P_i)$$

Gases ideais – o volume é extremamente dependente da pressão ($V = nRT/P$).

$$\int_{G_i}^{G_f} dG = RT \int_{P_i}^{P_f} \frac{1}{P} dP \quad (Fig. 4.5)$$

$$G_f = G_i + nRT \ln \frac{P_f}{P_i}$$

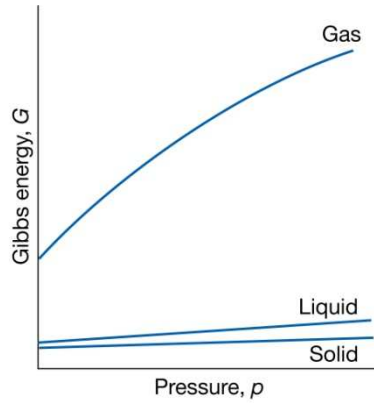


Figura 4.5: Efeito da pressão na energia livre de Gibbs (ATKINS, 1999).

4.10 EFEITO DA PRESSÃO E TEMPERATURA NAS FUNÇÕES TERMODINÂMICAS (E, S, H, A) E NO VOLUME

É interessante expressar G em função de P e T, desde que todas as outras propriedades termodinâmicas, além do volume, também o sejam.

$$dG = VdP - SdT$$

$$Tcte \quad dG = VdP \quad \left(\frac{\delta G}{\delta P}\right)_T = V.$$

$$Pcte \quad dG = -SdT \quad \left(\frac{\delta G}{\delta T}\right)_P = -S.$$

$$H = G + TS \quad (G = H - TS)$$

$$H = G + T \times \left[-\left(\frac{\delta G}{\delta T}\right)_P\right] = G - T\left(\frac{\delta G}{\delta T}\right)_P.$$

$$A = E - TS$$

$$G = H - TS$$

$$E - A = H - G$$

$$E - A = E + PV - G$$

$$-A = PV - G$$

$$A = G - PV$$

$$A = G - P\left(\frac{\delta G}{\delta P}\right)_T.$$

$$E = H - PV \quad (H = E - PV)$$

$$G = H - TS \quad (H = G + TS)$$

$$E = G + TS - PV$$

$$E = G - P\left(\frac{\delta G}{\delta P}\right)_T - T\left(\frac{\delta G}{\delta T}\right)_P.$$

4.11 TERMODINÂMICA DOS GASES IDEAIS

- Entropia – S

$$dS = \frac{1}{T} dE + \frac{P}{T} dV$$

$$TdS = dE + PdV$$

$$\text{Hcte } dE = 0$$

$$TdS = PdV$$

$$dS = \frac{P}{T} dV = \frac{nR}{V} dV$$

$$PV = nRT \quad \frac{P}{T} = \frac{nR}{V}$$

$$dS = \frac{nR}{V} dV$$

$$\int_{S_i}^{S_f} dS = nR \int_{V_i}^{V_f} \frac{1}{V} dV$$

$$\Delta S = nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$P_1 V_1 = P_2 V_2 \quad \frac{P_1}{P_2} = \frac{V_2}{V_1}$$

$$\Delta S = nRT \ln \frac{P_1}{P_2}$$

$$dS = \frac{1}{T} dH - \frac{V}{T} dP$$

$$\text{Hcte } dH = 0$$

$$dS = -\frac{V}{T} dP = -\frac{nR}{P} dP$$

$$dS = -nRT \ln \frac{P_2}{P_1}.$$

- **Energia Interna – E**

$$H = E + PV$$

$$E = H - PV$$

$$dE = -dH - nRTdT$$

$$dE = dG + TdS + SdT - nRTdT$$

$$dE = TdS - PdV$$

$$\text{Scte } dS = 0$$

$$dE = -PdV$$

$$\int_i^f dE = -nRT \int_i^f \frac{dV}{V} \quad \Delta E = -nRT \ln \frac{V_f}{V_i}$$

- **Entalpia – H**

$$dH = TdS + VdP$$

$$\text{Scte } dS = 0$$

$$dH = VdP = \frac{nRT}{P} dP$$

$$\Delta H = nRT \ln \frac{P_f}{P_i}$$

- **Energia Livre de Gibbs – G**

$$dG = -SdT + VdP$$

$$\text{Tcte } dT = 0$$

$$dG = VdP = nRT \frac{dP}{P}$$

$$\Delta G = nRT \ln \frac{P_f}{P_i}$$

- **Energia Livre de Helmholtz – A**

$$dA = -SdT - PdV$$

$$\text{Tcte } dT = 0$$

$$dA = -PdV = \frac{-nRT}{V} dV$$

$$\Delta A = -nRT \ln \frac{V_f}{V_i}$$

4.12 TERMODINÂMICA DOS GASES REAIS

Como já foi dito anteriormente, no estudo da termodinâmica é necessário um comportamento ideal a fim de estabelecer parâmetros de comparação para o comportamento dos gases reais.

Quando a equação $\Delta G = nRT \ln \frac{P_f}{P_i}$ (Tcte) é aplicada à gases reais, particularmente em condições de aumento de pressão, a ΔG não é obtida através da relação simples acima referida, já que nestas condições os gases desviam bastante do comportamento ideal e o seu volume é expresso através de funções complicadas de pressão (Equação do Virial $PV = nRT(A + \frac{B}{V} + \frac{C}{V^2} + \dots)$).

Dessa forma, a fim de determinar a ΔG em gases reais é necessário um prévio conhecimento da dependência entre P e V. Ao serem abordadas questões pertinentes aos gases reais, verificou-se que seria interessante manter a analogia com os gases ideais, uma vez que o tratamento teórico é complicado e há uma escassez de dados confiáveis, o que dificulta ainda mais a abordagem teórica.

Sendo assim, o tratamento teórico dos gases reais foi iniciado com a comparação com os gases ideais, em busca de coordenadas ou funções que pudessem ser expressas em termos de parâmetros mensuráveis. Em 1901, Lewis introduziu duas novas coordenadas: fugacidade (f) e atividade (a).

4.12.1 Fugacidade

É uma medida verdadeira da tendência de escape de uma substância e está relacionada diretamente com a pressão.

Mede a G de um gás real do mesmo modo que a P mede G de um gás ideal.

$$G = nRT \ln f + B$$

Onde B é uma constante que depende somente da temperatura e da natureza da substância.

Como B só pode ser calculada quando se dispõe dos valores absolutos de G, é necessário estabelecer um ponto de referencia padrão para determiná-la.

Por analogia:

$$G^\circ = nRT \ln f^\circ + B \quad \text{onde } \circ \text{ indica estado padrão}$$

Sendo assim, a diferença entre G e G°:

$$G - G^\circ = (nRT \ln f + B) - (nRT \ln f^\circ + B)$$

$$G - G^\circ = nRT \ln f/f^\circ$$

$$G = G^\circ + nRT \ln f/f^\circ.$$

4.12.2 Atividade

É uma quantidade adimensional que relaciona a fugacidade em um determinado estado com a fugacidade no estado padrão.

$$a = f/f^\circ \quad G = G^\circ + nRT \ln a$$

Esta equação não é particularmente informativa, mas indica que em determinadas condições de T e P o **aumento de a** está relacionado com o **aumento de G**.

No estado padrão:

$$G = G^\circ \quad a = 1$$

$$G - G^\circ = nRT \ln a$$

$$0 = nRT \ln 1$$

$$1 = f/f^\circ$$

Em outro estado qualquer, o valor da atividade depende da diferença entre G e G° , ou seja, do afastamento de um estado particular de G para o estado padrão de G .

Sendo a equação de estado representativa da diferença de energia livre entre os estados $G_2 = G^\circ + nRT \ln a_2$ (B e A) e $G_1 = G^\circ + nRT \ln a_1$ (C e A).

Dessa forma, a diferença de energia por mol ocasionada pela passagem de um estado G_1 ($a = a_1$) para o estado G_2 ($a = a_2$) é expressa pela equação:

$$\Delta G = G_2 - G_1 = nRT \ln a_2 - nRT \ln a_1$$

$$\Delta G = nRT \ln \frac{a_2}{a_1}.$$

Muito similar à equação utilizada para determinar ΔG para gases ideais ($\Delta G = nRT \ln \frac{P_2}{P_1}$), sugerindo que a atividade é um correlato termodinâmico da pressão de um gás ideal.

Estado padrão para gases reais

Para um gás ideal, diz-se que o mesmo está em condições padrões quando $P = p_t \rightarrow P^\circ$.

A pressão aumenta somente a energia cinética das moléculas sem considerar as forças intermoleculares.

O estado padrão de um gás real é um estado hipotético no qual o gás está em uma pressão P° e se comporta idealmente. A vantagem desta definição é que ela implica que o estado padrão de um gás real tem as propriedades simples do gás ideal. Nestas condições $f = P^\circ$.

- Relação entre f e P

$$f = \phi P$$

Onde ϕ é o coeficiente de fugacidade, que depende da natureza do gás, da temperatura e da pressão.

$$G = G^\circ + nRT \ln \left(\frac{P}{P^\circ} \right) + RT \ln \phi$$

Onde $RT \ln \phi$ é a contribuição das forças intermoleculares.

Como todos os gases apresentam um comportamento próximo de ideal quando a pressão tende a zero, então:

$$f \rightarrow P \quad \phi \rightarrow 1$$
$$\ln \phi = \int_0^P \left(\frac{Z - 1}{P} \right) dP$$

Z é o fator de compressibilidade: $z = P\bar{V}/RT$.

4.13 TERCEIRA LEI DA TERMODINÂMICA

No início do século 20 Richards, Nernst e Planck, trabalhando independentemente no estudo da variação de entropia de certas reações químicas (P_{cte}), obtiveram os mesmos resultados.

- ✓ 1905 Nernst → para temperaturas próximas de zero Kelvin, a variação de entropia tende a zero para todas as reações.

$$\ln \Delta S = 0 \quad T \rightarrow 0$$

- ✓ 1913 Planck → baseado nesta idéia estabeleceu a 3ª Lei:

“Cada substância possui uma entropia finita e positiva, que se anula no zero absoluto, sempre que a substância pura assumir a estrutura cristalina de um cristal perfeito.”

$$dS = dq/T \quad dq_p = dH \quad dH = C_p dT$$

$$\int_{0(S_i)}^{T(S_f)} dS = \int_0^T C_p dT/T$$

$$\Delta S = S_T - S_0 = \int_0^T C_p dT/T.$$

Embora a 3ª Lei não introduza nenhuma nova função termodinâmica ($0 \rightarrow T$, $1^a \rightarrow E$, $2^a \rightarrow S$), ela é de grande importância pois permite determinar a entropia absoluta por meio de medidas calorimétricas.

- Explicação da 3ª Lei

Na temperatura igual a zero Kelvin cessa toda a movimentação termal e em um cristal perfeito todas as partículas estão distribuídas de modo uniforme (não há desordem espacial e nem movimentação que possa a vir provocá-la).

Resumindo: o acréscimo de entropia sofrido por uma substância pura, desde o seu estado cristalino à $T = 0K$ até o estado em que ela se encontra, a uma temperatura T , mantendo constante a pressão, é a própria entropia absoluta da substância neste determinado estado de $T = T_0$.

- ΔS em Reações Químicas

A variação de entropia para uma reação química não pode ser determinada calorimetricamente utilizando $\Delta S = dq/T$, pois nem todas as reações químicas ocorrerem de modo reversível.

A variação de entropia que acompanha uma reação química é definida como sendo a diferença entre a somatória das entropias dos produtos e a somatória das entropias dos reagentes.

Ex:

$$\begin{aligned} & \text{Reação } aA + bB \rightleftharpoons cC + dD \\ \Delta S &= \sum S_{\text{produtos}} - \sum S_{\text{reagentes}} \\ \Delta S &= (cS_c + dS_d) - (aS_a + bS_b) \end{aligned}$$

Para obter a ΔS a partir desta equação é necessário conhecer as entropias individuais na temperatura em questão. A única forma de obtê-las é a partir da 3ª Lei.

4.13.1 Entropia absoluta padrão

É a entropia correspondente ao estado de $T = 25\text{ °C}$, $P = 1\text{ atm}$ e $a = 1$. É obtida pela somatória dos acréscimos sucessivos de entropia, no intervalo de temperatura de 0K a $T\text{K}$. Essa sucessão de incrementos é proveniente das mudanças de estado pelas quais eventualmente a substância passou até atingir o seu estado padrão.

Considerando a substância gasosa em condições padrão, a S da substância é obtida pela somatória de todas as contribuições de S envolvidas nas transições.

I) Aquecimento do sólido puro cristalino de 0K à temperatura de fusão

$$\left(\int_{0\text{K}}^{T_F} \frac{Cp^{\circ sol}}{T} dT \right).$$

II) Entropia de fusão $\left(\frac{\Delta H^{\circ}_F}{T_F} \right)$.

III) Aquecimento do líquido de T_f até T_E $\left(\int_{T_F}^{T_E} \frac{Cp^{\circ liq}}{T} dT \right)$.

IV) Entropia de vaporização $\left(\frac{\Delta H^{\circ}_E}{T_E} \right)$.

V) Aquecimento do gás de T_E até T_{AMBIENTE} $\left(\int_{T_E}^{298,15} \frac{Cp^{\circ gás}}{T} dT \right)$.

$$S_{T^{\circ}} = \int_{0\text{K}}^{T_F} \frac{Cp^{\circ sol}}{T} dT + \frac{\Delta H^{\circ}_F}{T_F} + \int_{T_F}^{T_E} \frac{Cp^{\circ liq}}{T} dT + \frac{\Delta H^{\circ}_E}{T_E} + \int_{T_E}^{298,15} \frac{Cp^{\circ gás}}{T} dT \quad (\text{Fig. 4.6})$$

Como a variação do estado de agregação da matéria (Sólido \rightarrow Líquido, Líquido \rightarrow Gás) envolve aumento de entropia, estas contribuições são incluídas no cálculo da entropia absoluta.

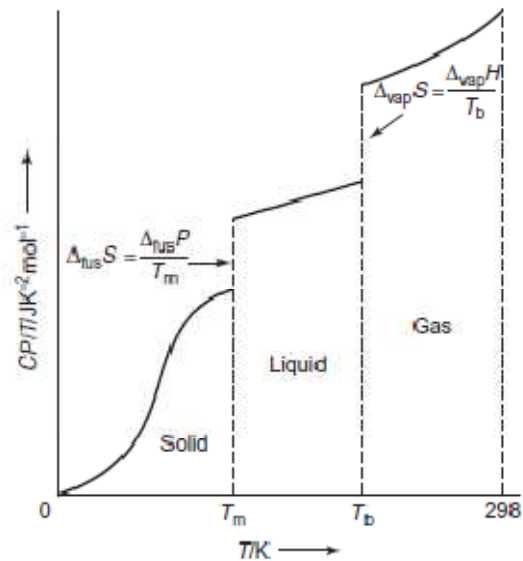


Figura 4.6: Gráfico C_p vs T (JENKINS, 2008).

- Considerações Gerais Sobre os Valores de S_T°

Com relação ao acréscimo de entropia na fase sólida, dois fatores devem ser observados:

- 1) Um sólido pode assumir duas ou mais estruturas cristalinas, cuja transição se faz a uma determinada temperatura e é acompanhada de um calor latente de transição ($\Delta H_{\text{transição}}$).
- 2) C_p tende a zero quando T tende a zero. Esta observação está de acordo com a terceira lei, pois caso C_p seja diferente de zero no zero absoluto, a entropia também teria que ser diferente de zero. Apesar de terem sido determinadas as capacidades caloríficas de alguns sólidos em temperaturas bem próximas do zero absoluto (alguns centésimos acima do 0K), normalmente as temperaturas são determinadas no intervalo entre 15-20K, no qual $C_p = C_v$.

A lei de Debye é utilizada para se determinar a capacidade calorífica de sólidos.

- Lei de Debye ($C_p = aT^3$)

Considerando a dificuldade de determinar C_p em temperaturas próximas de 0K, Debye assumiu que um sólido pode vibrar com qualquer frequência de zero

até sua frequência limite ($\gamma m \rightarrow$ quantização da frequência de vibração do sólido). A quantização foi introduzida para explicar as propriedades termais dos sólidos.

Debye propôs que C_P seja proporcional a T^3 quando a temperatura for baixa.

$$a = \frac{12R\pi^4}{5\theta_D^3} \rightarrow \text{Constante característica de cada substância.}$$

$C_V = C_P = aT^3 \rightarrow$ Relação linear entre C_V e T^3 quando a temperatura for baixa.

$\theta_D = \ln \gamma m \rightarrow$ Temperatura característica de Debye. Constante empírica de cada substância predizendo que C_V tende a zero quanto a temperatura tende a zero. Em condições de alta temperatura, C_V tende a $3R$.

A determinação de C_P (C_V) em temperaturas próximas da temperatura ambiente não acarreta muitos problemas. Entretanto, os elementos sólidos do início da tabela periódica apresentam valores reduzidos de C_P à temperatura ambiente.

Lembrando que a C_P de todos os sólidos tende a zero quando a temperatura se aproxima de zero, a mecânica clássica não consegue justificar o decréscimo de C_V tendendo a zero quando T tende a zero (o que só é justificado pela mecânica quântica).

- Fatores que influenciam no valor de S°

A) Estado de agregação das moléculas.

O calor de vaporização das moléculas é a principal contribuição para a determinação da entropia das substâncias (quanto maior a desagregação maior será a entropia). $\bar{S}_g \gg \bar{S}_l > S_s$.

B) Massa

C) C_P Rotacional

D) Sistema Molecular

4.13.2 Aplicação da terceira lei

Cálculo das constantes de equilíbrio químico (K_p , K_a , K_c) utilizando apenas dados calorimétricos.

Cálculo de K_a a partir de medidas calorimétricas.

A partir da equação de Gibbs-Helmoltz:

$$\left(\frac{\sigma(\Delta G^\circ/T)}{\sigma T}\right)_P = -\frac{\Delta H^\circ}{T^2} \text{ ou } \left(\frac{\sigma(\Delta G^\circ/T)}{\sigma(1/T)}\right)_P = \Delta H^\circ$$

se pode calcular a constante de equilíbrio de uma reação em qualquer temperatura T a partir do conhecimento da constante de equilíbrio na temperatura T₀ e do ΔH° da reação.

Dedução:

No equilíbrio, se ΔG° = -nRT ln K, substituindo na equação de Gibbs-Helmoltz:

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial 1/T}\right)_P = -\frac{\Delta H^\circ}{nR} \text{ ou } \frac{\partial \ln K}{\partial T} = \frac{\Delta H^\circ}{nRT^2}$$

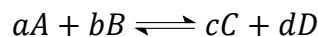
$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial T}\right)_P = -\frac{\Delta H^\circ}{nRT^2}$$

$$\int_i^f \partial \ln K = \int_0^T \frac{\Delta H^\circ dT}{nRT^2} \quad \Delta H^\circ \text{ e } \Delta T \text{ são constantes}$$

$$\ln K_f = \ln K_i^\circ + \frac{\Delta H^\circ}{nR} \left(\frac{1}{T_f} - \frac{1}{T_i}\right) \quad \text{equação de Van't Hoff}$$

A constante de equilíbrio pode ser obtida a partir das concentrações, pressões parciais, atividade e coeficiente de atividade.

1) K em função das concentrações (K_c)

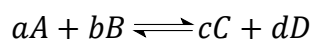


$$K = \frac{[\text{Produtos}]}{[\text{Reagentes}]}$$

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

Muito utilizada quando envolver sólidos e líquidos (soluções).

2) K em função das pressões parciais (K_p)

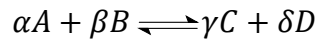


$$K = \frac{P_{produtos}}{P_{reagentes}}$$

$$K = \frac{P_C^c \times P_D^d}{P_A^a \times P_B^b}$$

Utilizada quando a pressão envolver gases.

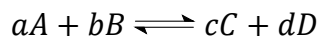
3) K em função das atividades (K_a)



$$K = \frac{a_{produtos}}{a_{reagentes}}$$

$$K = \frac{a_C^\gamma \times a_D^\delta}{a_A^\alpha \times a_B^\beta}$$

4) K em função dos coeficientes de atividades (K_γ)



$$a = \gamma X$$

$$K = \frac{\gamma_P X_P}{\gamma_R X_R}$$

$$K = \frac{\gamma_C^c X_C \times \gamma_D^d X_D}{\gamma_A^a X_A \times \gamma_B^b X_B}$$

- Constante de Equilíbrio Termodinâmico

Considerando a reação $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$, a variação de energia de Gibbs (ΔG) em cada temperatura T é dada pela reação isotérmica:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + nRT \ln \left(\frac{a_C^c \times a_D^d}{a_A^a \times a_B^b} \right)$$

As atividades indicadas se referem à proporção de produtos no final e de reagentes no início da reação (reação irreversível $dG \leq 0$; reação reversível $dG = 0$; ambos a T e P constante). Entretanto, o critério de equilíbrio é $\Delta G = 0$ a P e T constantes. Sendo assim:

$$\Delta G^\circ = -nRT \ln \left(\frac{a_C^c \times a_D^d}{a_A^a \times a_B^b} \right)$$

As atividades agora são representativas dos produtos e dos reagentes no equilíbrio. Sabendo-se que a ΔG° (variação de energia livre padrão) em qualquer temperatura dada é uma constante para cada reação considerada, isso leva a que seja necessário considerar a razão das atividades constante.

$$K_a = \frac{a_C^c \times a_D^d}{a_A^a \times a_B^b}$$

De modo que $\Delta G^\circ = -nRT \ln K_a$.

OBS 1: Essa equação indica que a razão entre as atividades dos produtos pelas atividades dos reagentes é constante, independentemente de todos os fatores, exceto a temperatura.

OBS 2: A constante de equilíbrio expressa em termos de atividade é denominada de constante de equilíbrio termodinâmico.

$$-\Delta G^\circ = RT \ln \frac{a_P}{a_R}$$

Note que as atividades são números adimensionais. Portanto K também é adimensional.

Em aplicações elementares, as atividades podem ser substituídas por molalidade, concentração molar (quantidade de matéria por volume), fugacidade ou pressões parciais. Em todos os casos, os resultados são somente aproximações.

- Várias expressões para Gibbs-Helmoltz

$$\left(\frac{\partial(G/T)}{\partial T} \right)_P = -\frac{H}{T^2} \quad \left(\frac{\partial(G/T)}{\partial(1/T)} \right)_P = H$$

$$\left(\frac{\partial(\Delta G/T)}{\partial(1/T)}\right)_P = \Delta H \quad \left(\frac{\partial(\Delta G/T)}{\partial T}\right)_P = -\frac{\Delta H}{T^2}$$

A medida da constante de equilíbrio em apenas uma temperatura $K_p^\circ \rightarrow T^\circ$, associada às medidas calorimétricas ΔH° e C_p° é suficiente para determinar o valor de K_a em qualquer outra temperatura.

$$\Delta G = \Delta G^\circ + nRT \ln K_a$$

→ Quando $\Delta G = 0$, prevalece o equilíbrio:

$$\Delta G^\circ = -nRT \ln K_a.$$

→ Quando $\Delta G^\circ > 0$, a mistura se comporta como se fosse composta apenas por reagentes puros:

$$K < 1.$$

→ Quando $\Delta G^\circ < 0$, a mistura se comporta como se fosse composta apenas por produtos puros:

$$K > 1.$$

O cálculo da constante de equilíbrio também pode ser demonstrado de outra forma. Lembrando que, por definição:

$$\begin{aligned} G &= H - TS \quad \text{então} \quad \Delta G = \Delta H - T\Delta S \\ \therefore \Delta G^\circ &= \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad T_f = TK \text{ e } T_i = 0K \\ \Delta S^\circ &= S_f \\ \Delta S^\circ &= S^\circ_{(298,15)} = \int_0^{298,15} C_p^\circ \frac{dT}{T} \end{aligned}$$

Substituindo na equação:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ, \text{ como } \Delta G^\circ = -nRT \ln K_a, \text{ então:}$$

$$-nRT \ln K_a = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

$$\ln K_a = \frac{-\Delta H^\circ}{nRT} + \frac{\Delta S^\circ}{nR}$$

$$\ln K_a = \frac{\Delta S^\circ}{nR} - \frac{\Delta H^\circ}{nRT}$$

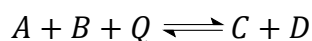
Onde ΔS° é a diferença de entropia entre a temperatura absoluta 0K até uma temperatura T (3ª Lei).

- A resposta do equilíbrio à temperatura

Pelo Princípio de Le Chatelier tem-se que:

↑ T → desloca-se o equilíbrio no sentido endotérmico.

↓ T → desloca-se o equilíbrio no sentido exotérmico.



- Equação de Van't Hoff

$$RT \ln K = -\Delta G^\circ$$

$$\ln K = -\frac{\Delta G^\circ}{RT}$$

Diferenciando K em relação à temperatura:

$$\frac{d \ln K}{dT} = -\frac{1}{RdT} d\left(\frac{\Delta G^\circ}{R}\right)$$

Como K e ΔG° dependem somente da temperatura e não da pressão, as diferenciais são completas. Para resolvê-las, utiliza-se a equação de Gibbs-Helmoltz.

$$\frac{d(\Delta G^\circ/T)}{dT} = -\frac{\Delta H^\circ}{T^2}$$

Combinando as duas equações tem-se a equação de Van't Hoff:

$$\begin{aligned} \frac{d \ln K}{dT} &= \frac{\Delta H^\circ}{RT^2} \\ \text{ou} \quad \frac{d(1/T)}{dT} &= -\frac{1}{T^2} \quad \text{ou} \quad dT = -T^2 d\left(\frac{1}{T}\right) \\ \therefore \frac{d \ln K}{d(1/T)} &= -\frac{\Delta H^\circ}{R}. \end{aligned}$$

A equação $\frac{d \ln K}{dT} = -\frac{\Delta H^\circ}{RT^2}$ mostra que $\frac{d \ln K}{dT} > 0$ ou ainda $\frac{dK}{dT} < 0$. Portanto ela é exotérmica $\Delta H^\circ < 0$.

A inclinação negativa significa que o $\ln K$ e, conseqüentemente K , diminuem com a elevação da temperatura.

Lembrando:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad \rightarrow \quad -\frac{\Delta G}{T} = -\frac{\Delta H}{T} + \Delta S$$

→ Quando a reação é exotérmica:

$-\frac{\Delta H}{T}$ corresponde a uma ΔS positiva nas vizinhanças e o equilíbrio se desloca na direção dos produtos.

→ Quando a reação é endotérmica:

Aumenta a entropia do sistema.

4.13.3 Interpretação estatística da entropia da mistura

Em um cristal idealizado, é possível determinar a possibilidade de ocorrência dos arranjos moleculares (disposições das moléculas).

Como a entropia é uma propriedade extensiva, caso o sistema seja constituído por duas partes, então a entropia será obtida pela somatória das entropias espaciais.

$$S = S_1 + S_2$$

Sabendo que o número de probabilidades de estado (Ω) é o número de disposições compatíveis com o estado do sistema, para um sistema de dois componentes, o número de probabilidades do sistema como um todo será o produto das probabilidades individuais ($\Omega_1 \cdot \Omega_2$).

Boltzmann postulou que a relação entre S e Ω fosse uma relação logarítmica:

$$S = K \ln \Omega, \quad \text{onde } K = R/N_0$$

R = constante de Rydberg = $8,314 \times 10^7 \text{ } \mu\text{g/K}\cdot\text{mol}$

N_0 = número de Avogrado = $6,02 \times 10^{23}$

K = constante de Boltzmann = $1,32 \times 10^{-16} \text{ } \mu\text{g/K}\cdot\text{mol}$

Sabendo que:

$$\Omega = \frac{N!}{n_1! n_2!}$$

Onde:

N = possibilidades de localização

n_1, n_2 = número de moléculas/átomos que constituem o cristal

$$S = K \ln \frac{N!}{n_1! n_2!} \quad \text{para um sistema de dois componentes.}$$

$N = n_1 + n_2$

$$S = K \ln \frac{(n_1 + n_2)!}{n_1! n_2!}$$

- Explicação:

Para se calcular o número de probabilidades de estado Ω em cada umas das moléculas as quais podem estar disponíveis entre os diversos sítios cristalinos, deve ser considerado:

→ para a 1ª molécula

$$n_1 + n_2 \text{ possibilidades}$$

→ para a 2ª molécula

$$n_1 + n_2 - 1 \text{ possibilidades}$$

→ para a 3ª molécula

$$n_1 + n_2 - 2 \text{ possibilidades}$$

Com essa sucessão de possibilidades tem-se que o número total de possibilidades será:

$$(n_1 + n_2) \cdot (n_1 + n_2 - 1) \cdot (n_1 + n_2 - 2) \cdots (n_1 + n_2)!$$

Essa relação só é válida caso as moléculas do constituinte 1 não possam ser distinguidas umas das outras. O mesmo é válido para o constituinte 2 e assim sucessivamente.

O mesmo raciocínio deve ser aplicado para calcular o n_1 das moléculas do componente 1 e o n_2 para as moléculas do componente 2.

1ª molécula	→	n_1	n_2
2ª molécula	→	$n_1 - 1$	$n_2 - 1$
3ª molécula	→	$n_1 - 2$	$n_2 - 2$
		$n_1!$	$n_2!$

Número de possibilidades de arranjo dos constituintes.

$$S = S_1 + S_2 \quad (S_1 = 0 \text{ e } S_2 = 0)$$

cristais perfeitamente ordenados no zero absoluto (0K)

$$\Omega = 1 \quad S_{mist} = 0.$$

4.13.4 Exceções da terceira lei da termodinâmica

Para as exceções da terceira lei, a fórmula de Boltzmann deve ser aplicada.

$$\Delta S_{mist} = K \ln \frac{(n_1 + n_2)!}{n_1! n_2!}$$

Essa fórmula é apresentada de duas formas pelos livros didáticos:

$$1^{\text{a}} \text{ forma: } \Delta S_{mist} = -K(n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2)$$

ou

$$2^{\text{a}} \text{ forma: } \Delta S_{mist} = -R(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2)$$

Essas duas fórmulas serão demonstradas a seguir:

1^a forma:

Quando $N = (n_1 + n_2)$ é um número muito grande, deve ser aplicado a aproximação de Stirling: $\ln N! \cong N \ln N - N$.

$$\Delta S_{mist} = K \ln \frac{N!}{n_1! n_2!}$$

$$\Delta S_{mist} = K \ln \frac{(n_1 + n_2)!}{n_1! n_2!}$$

$$\Delta S_{mist} = K[\ln(n_1 + n_2)! - \ln n_1! - \ln n_2!]$$

$$\Delta S_{mist} = K[(n_1 + n_2) \ln(n_1 + n_2) - (n_1 + n_2) - (n_1 \ln n_1 - n_1) - (n_2 \ln n_2 - n_2)]$$

$$\Delta S_{mist} = K[(n_1 + n_2) \ln(n_1 + n_2) - n_1 \ln n_1 - n_2 \ln n_2]$$

$$\Delta S_{mist} = K[n_1 \ln(n_1 + n_2) + n_2 \ln(n_1 + n_2) - n_1 \ln n_1 - n_2 \ln n_2]$$

$$\Delta S_{mist} = K \left[n_1 \ln(n_1 + n_2)/n_1 + n_2 \ln(n_1 + n_2)/n_2 \right]$$

$$\Delta S_{mist} = -K \left[n_1 \ln n_1/n_1 + n_2 \ln n_2/n_2 \right]$$

$$\Delta S_{mist} = -K(n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2)$$

2ª Forma:

$$\Delta S_{mist} = K \ln \frac{(n_1 + n_2)!}{n_1! n_2!}$$

$$\Delta S_{mist} = K[(n_1 + n_2) \ln(n_1 + n_2) - (n_1 + n_2) - (n_1 \ln n_1 - n_1) - (n_2 \ln n_2 - n_2)]$$

$$\Delta S_{mist} = K[(n_1 + n_2) \ln(n_1 + n_2) - n_1 \ln n_1 - n_2 \ln n_2]$$

$$\therefore n_1 = x_1 N \quad n_2 = x_2 N \quad N = n_1 + n_2$$

$$\Delta S_{mist} = -K[x_1 N \ln x_1 N + x_2 N \ln x_2 N - (x_1 N + x_2 N) \ln(x_1 N + x_2 N)]$$

$$\Delta S_{mist} = -K[x_1 N \ln x_1 N + x_2 N \ln x_2 N - N(x_1 + x_2) \ln N(x_1 + x_2)]$$

$$N(x_1 + x_2) \ln N(x_1 + x_2) = 0$$

$$\Delta S_{mist} = -K[x_1 N \ln x_1 N + x_2 N \ln x_2 N]$$

$$\Delta S_{mist} = -K[N(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2)]$$

$$\therefore K = \frac{R}{N_0} \quad N = nN_0$$

N = nº de moléculas n = nº de mols N₀ = nº de Avogadro

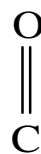
$$n = 1 \quad N = N_0 \quad R = KN$$

$$\Delta S_{mist} = -KN[(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2)]$$

$$\Delta S_{mist} = -R(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2)$$

Exemplo 1: Monóxido de carbono (CO)

Caso obedecesse a regra, todas as moléculas do cristal deveriam apresentar o mesmo arranjo espacial:



Exemplo 3: Gelo (H₂O_(s))

A distribuição ao acaso das pontes de hidrogênio na molécula de água gera uma entropia residual em cada cristal de H₂O_(s) (arranjo tetraédrico).

Dois em cada quatro átomos de hidrogênio estão ligados covalentemente ao átomo de oxigênio, os outros dois estão ligados ao oxigênio por pontes de hidrogênio.

Caso a distribuição dos átomos de hidrogênio ao redor dos átomos do oxigênio seja randômica, será gerada uma entropia residual.

$$\begin{aligned}\Delta S_{mist} &= -R(x_H \ln x_H + x_O \ln x_O) \\ \Delta S_{mist} &= -R\left(\frac{2}{3} \ln \frac{2}{3} + \frac{1}{3} \ln \frac{1}{3}\right) \\ \Delta S_{mist} &= 3,37 \frac{J}{K \cdot mol}\end{aligned}$$

Exemplo 4: Óxido de dinitrogênio (N₂O)

A entropia residual apresentada por esta molécula é decorrente da assimetria da mesma, o que provoca uma desordem no seu arranjo molecular.

Deveria ser: NNO, NNO, NNO, NNO, NNO.

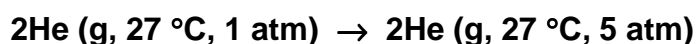
Condição observada: NNO, ONN, NNO, NNO, ONN.

Distribuição randômica: mistura cristalina com iguais frações molares de NNO e ONN.

$$\begin{aligned}\Delta S_{mist} &= -R\left(\frac{1}{2} \ln \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \ln \frac{1}{2}\right) \\ \Delta S_{mist} &= 5,76 \frac{J}{K \cdot mol}\end{aligned}$$

Exercícios

1. Considerando o processo reversível, calcular o W_{MAX} e ΔG para o processo descrito abaixo:



2. Calcule a ΔA de 5 mols de gás ideal comprimido de 1 atm para 6 atm à 27 °C.
3. Sabendo que a reação: $2\text{H}_2 (\text{g}, 1 \text{ atm}) + \text{O}_2 (\text{g}, 1 \text{ atm}) \leftrightarrow 2\text{H}_2\text{O} (\text{g}, 1 \text{ atm})$, apresenta uma $\Delta G_{298} = -228,6 \text{ kJ}$. Calcule o valor de ΔG_{298} para a seguinte reação:
 $2\text{H}_2 (\text{g}, 0,1 \text{ atm}) + \text{O}_2 (\text{g}, 0,2 \text{ atm}) \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O} (\text{g}, 0,3 \text{ atm})$.
4. Sabendo que 1 mol de vapor d'água é condensado à 100 °C e que a água é resfriada e solidifica à 0 °C. Calcule a ΔS para a água.
5. Determine a ΔS° de uma mistura de 10 mols de H_2 e 2 mols de D_2 à 25 °C.
6. Derive a relação $C_p - C_v$ para um gás que obedeça a seguinte equação de estado: $RT = (p + a/V^2) V$
7. Determine ΔE , ΔH , ΔG , ΔS e W_{MAX} de 1 mol de gás que se expande isotermicamente para 1 bar, partindo de condições iniciais de 300 K e 15 bar.
8. Calcular a ΔS sofrida pelo N_2 , quando o mesmo é aquecido de 25 °C para 1000 °C, sob 2 condições: a) P cte, b) V cte.
9. Considerando que 1 mol de gás ideal à 100 °C é comprimido isotermalmente de 1 bar para 5 bar. Determine: a) ΔG° , b) ΔG° se $T = 0 \text{ °C}$
10. Considerando a reação: $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{SO}_3$. Determine ΔS°_{298} e ΔS° em condições de $T = 504 \text{ K}$

CAPÍTULO 5 – MUDANÇAS DE ESTADO

5 MUDANÇAS DE ESTADO

5.1 INTRODUÇÃO

A primeira etapa do estudo do equilíbrio termodinâmico é a definição do Potencial Químico (μ) como critério termodinâmico de equilíbrio.

5.2 POTENCIAL QUÍMICO

Definição:

É o aumento da energia livre de Gibbs proveniente da adição de um número infinitesimal de mols de um dos componentes da mistura por mol de substância adicionada, em condições de T, P e número de mols dos demais componentes constantes.

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j} \quad \text{Há uma } \Delta G \text{ quando há } \Delta n.$$

- O potencial químico é uma propriedade intensiva do componente e pode ser expressa em função das demais funções termodinâmicas (E, H, A, S), desde que os parâmetros sejam alterados.

$$\begin{aligned} \mu_i &= \left(\frac{\partial E}{\partial n_i} \right)_{S,V,n_j} & \mu_i &= \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{S,P,n_j} \\ \mu_i &= \left(\frac{\partial A}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_j} & \mu_i &= \left(\frac{\partial S}{\partial n_i} \right)_{E,V,n_j \text{ ou } H,P,n_j} \end{aligned}$$

- μ_i indica que toda propriedade termodinâmica extensiva depende da composição.
- O μ de uma substância pura é simplesmente a energia livre molar.

$$\mu = G/n = \bar{G} \quad (\text{Fig. 5.1})$$

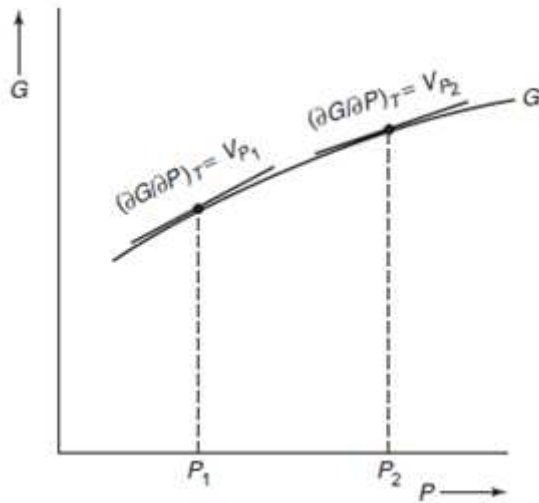


Figura 5.1: Gráfico G vs P à temperatura constante (JENKINS, 2008).

Propriedades do potencial químico

Como o potencial químico é função da temperatura, da pressão e do número de mols:

$$d\mu = \left(\frac{\partial\mu}{\partial T}\right)_{P,n} dT + \left(\frac{\partial\mu}{\partial P}\right)_{T,n} dP$$

$$\mu = \bar{G} \quad \rightarrow \quad d\mu = -\bar{S}dT + \bar{V}dP$$

$$\left(\frac{\partial\mu}{\partial T}\right)_{P,n} = -\bar{S} \quad \left(\frac{\partial\mu}{\partial P}\right)_{T,n} = \bar{V}.$$

Critério de equilíbrio

Lembrando que $dG_{T,P} \leq zero$ (processo irreversível real espontâneo) e $dG_{T,P} = zero$ (processo reversível real não espontâneo), então:

$$d\mu_{T,P,n} = zero \text{ (equilíbrio)}$$

$$d\mu_{T,P,n} \leq zero \text{ (espontâneo)}$$

Sabendo-se que $G = H - TS$ e $dG = dH - TdS$ (T cte), então:

$$\begin{aligned}
d\mu &= d\bar{H} - Td\bar{S} \\
dH &= dE + PdV \quad (P \text{ cte}) \\
dE &= dq - PdV \\
d\mu &= dq - Td\bar{S} \\
TdS &= dq \quad TdS \geq dq \\
(d\mu)_{T,P,n} &= 0 \quad (d\mu)_{T,P,n} \leq 0
\end{aligned}$$

A condição de equilíbrio de um sistema em relação ao potencial químico é de que cada constituinte apresente o mesmo valor de potencial químico em todos os pontos do sistema. Caso estejam presentes várias fases, o potencial químico de cada substância deve ser o mesmo em todas as fases as quais a substância participe.

$$\mu_{i\alpha} = \mu_{i\beta}$$

Componentes: são quimicamente independentes em um sistema, ou seja, aquelas substâncias cujas concentrações podem ser variadas independentemente nas diversas fases do sistema.

É calculado com base no número de substâncias puras que constituem as fases. É o número mínimo necessário de espécies para definir a composição de todas as fases presentes no sistema.

Fase: é a parte do sistema, química ou fisicamente diferente do resto do sistema, do qual é mecanicamente separada. Apresenta as mesmas características em toda a sua extensão.

Para se obter equilíbrio na fase é necessário que $d\mu_i = 0$ em condições de T, P e n_j constantes em toda a extensão da fase.

Demonstração da condição de equilíbrio entre duas fases ($\mu_{i\alpha} = \mu_{i\beta}$)

A fim de que diferentes fases estejam em equilíbrio, muitas condições devem ser satisfeitas, sendo estas condições estabelecidas em termos de temperatura, pressão e número de mols. A demonstração a seguir é válida.

- $(dS)_{E,V} = 0 \quad \rightarrow \quad dS_\alpha + dS_\beta = 0$
 $T dS = \delta q$
 $dS = \delta q / T$

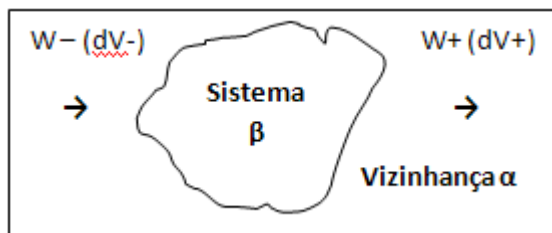


$$+ \delta q / T_\alpha - \delta q / T_\beta = 0$$

Uma quantidade infinitesimal de calor (dq) é transferida reversivelmente da fase α para a β (em equilíbrio).

$$T_\alpha = T_\beta.$$

- $(dA)_{T,V} = 0 \quad \rightarrow \quad dA_\alpha + dA_\beta = 0$
 $dA = -SdT - PdV \quad - SdT = 0$
 $dA = -PdV$
 $-P_\alpha dV + P_\beta dV = 0$



Considerando que na fase α havia uma dV negativa e que na fase β havia uma dV positiva de igual intensidade, então.

$$P_\alpha = P_\beta.$$

Uma restrição adicional pode ser deduzida através da consideração da transferência de uma pequena quantidade de substância (dw_i) da fase α para a fase β , as quais estão em equilíbrio.

- Se T e P constantes:

$$(dE)_{T,P} = 0 \quad \rightarrow \quad dG_{\alpha} + dG_{\beta} = 0$$

$$\mu = G/n = \bar{G}$$

$$d\mu = -\bar{S}dT + \bar{V}dP + \sum_{i=1}^N \mu_i d\mu_i$$

$$G = \mu \cdot w$$

$$-\mu_{i_{\alpha}} \bar{d}w_{i_{\alpha}} + \mu_{i_{\beta}} \bar{d}w_{i_{\beta}} = 0$$

$$\mu_{i_{\alpha}} = \mu_{i_{\beta}}$$

5.3 ESTABILIDADE DAS FASES

Como consequência da 2ª Lei ($TdS \geq dq$), tem-se que no equilíbrio o μ de uma substância deve ser o mesmo em qualquer fase na qual ela esteja presente.

A uma determinada pressão, uma fase é termodinamicamente estável dentro de uma faixa de temperatura, na qual ela apresente o menor valor possível de μ .

$$\downarrow \mu \quad \uparrow \text{estabilidade} \quad \mu = -\bar{S}dT + \bar{V}dP$$

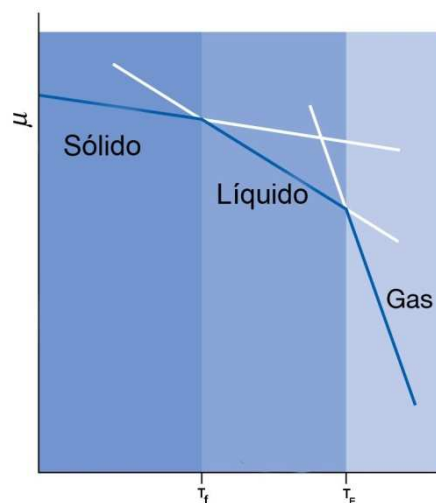


Figura 5.2: Equilíbrio entre fases (ATKINS, 1999).

A relação $\left(\frac{\partial\mu}{\partial T}\right)_{P,n} = -\bar{S}$, demonstra que a relação μ/T é sempre negativa, uma vez que S é sempre positivo.

Conseqüentemente, o gráfico μ vs T, em condições de pressão constante, é uma curva de coeficiente angular negativo (inclinação para a direita). Quando T aumenta, μ diminui e $S > 0$.

$$d\mu = -\bar{S}dT + \bar{V}dP \quad Pcte \quad \bar{V}dP = 0$$

$$d\mu = -\bar{S}dT$$

$$-\left(\frac{\partial\mu}{\partial T}\right)_{P,n} = S$$

$$\bar{S}(g) \gg \bar{S}(l) > \bar{S}(s).$$

5.3.1 Efeito da temperatura na estabilidade das fases

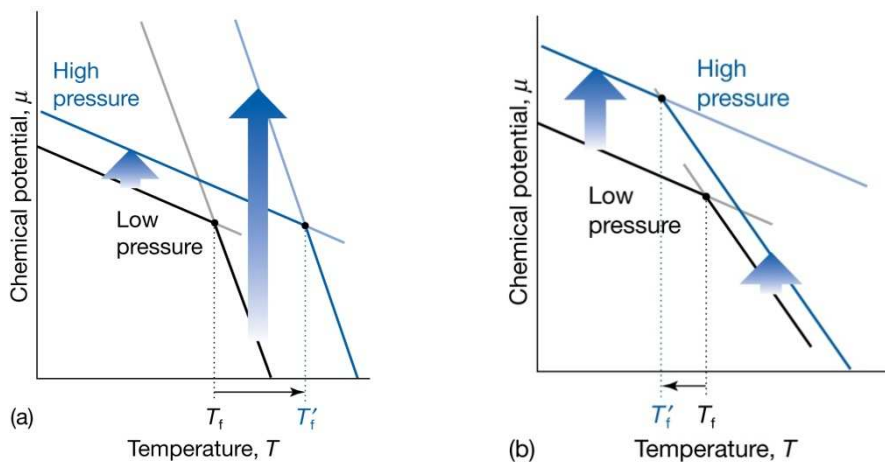


Figura 5.3: Efeito da temperatura na estabilidade das fases, a) $\Delta T > 0$ e b) $\Delta T < 0$ (ATKINS, 1999)

Interpretação do gráfico

A curva μ vs T de um sólido é apenas ligeiramente negativa. A curva do líquido é intermediária entre o gás e o sólido. E a curva do gás é intensamente negativa.

Existem pontos no gráfico em que há coexistência de fases, onde a condição termodinâmica é obedecida:

- $\mu_s = \mu_l \rightarrow d\mu = 0 \rightarrow T = \text{temperatura de fusão};$
- $\mu_l = \mu_g \rightarrow d\mu = 0 \rightarrow T = \text{temperatura de vaporização}.$
- $\mu_s = \mu_g \rightarrow \text{não está sendo considerado}.$

No eixo da temperatura, é possível observar 3 intervalos:

- $T < T_f \rightarrow \text{a fase sólida é a mais estável};$
- $T_f < T < T_E \rightarrow \text{a fase líquida é a mais estável};$
- $T > T_E \rightarrow \text{a fase gasosa é a mais estável}.$

A fase mais estável é a que apresenta o menor valor de μ ($d\mu = -\bar{S}dT$).

Em todas as mudanças de fases há uma $\Delta\mu$ associada, e conseqüentemente um ΔS , já que para haver as mudanças de fases é necessário haver troca de calor.

5.3.2 Efeito da pressão na estabilidade das fases

A $\Delta\mu$ na fase gasosa é muito maior do que na fase líquida, que por sua vez é muito maior do que na sólida.

$$V_{\text{gás}} \gg V_{\text{líquido}} > V_{\text{sólido}}$$

A variação de μ com P é expressa por: $\left(\frac{\partial\mu}{\partial P}\right)_{T,n} = \bar{V}$, indicando que a

inclinação da curva μ vs P é proporcional ao volume molar da substância.

$d\mu = +\bar{V}dP$ (cte) \rightarrow Quanto maior for a pressão, mais difícil será a existência de fases gasosas e líquidas. Isso explica porque a $\Delta T_{\text{fusão}}$ é menor do que $\Delta T_{\text{ebulição}}$.

A água não obedece este comportamento: a substância funde a temperaturas mais elevadas quando submetida a pressões elevadas. Isto ocorre devido ao líquido ser mais denso que o sólido. Sendo assim, ao aplicar uma pressão elevada na água, a fase líquida é favorecida.

5.4 EQUAÇÕES TEÓRICAS FUNDAMENTAIS

Existem duas equações teóricas fundamentais que governam o domínio do equilíbrio de fases:

- (1876) Regra das fases de Gibbs, que determina o aspecto geral do diagrama de fases (será apresentada no tópico 5.6).
- (1863) Equação de Clausius-Clapeyron, que determina os coeficientes angulares das linhas do diagrama de fases.

5.4.1 Equação de Clausius-Clapeyron

Foi primeiramente proposta por Clapeyron em 1834, e posteriormente foi aprimorada (base termodinâmica) por Clausius (1863).

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_n = \frac{\Delta H_V \cdot P}{RT^2}$$

Por meio desta equação é possível localizar os limites das fases através de P e T, nas quais as fases podem coexistir. A condição de equilíbrio entre duas fases α e β é: $\mu_\alpha(P, T, n_i, n_j) = \mu_\beta(P, T, n_i, n_j)$.

Torna-se simples discutir os limites da fase em termos de suas inclinações, desde que se encontre uma equação que relacione a variação de P e T $\left(\frac{dP}{dT}\right)$, mantendo a pressão constante e variando a temperatura infinitesimalmente de tal forma que as duas fases permaneçam em equilíbrio.

Apesar de não se ter um conhecimento detalhado das funções μ_α e μ_β , é possível derivar T em função de P, já que:

$$T = f(P) \text{ e } P = f(T)$$

Portanto,

$$\Delta P = P + dP \text{ e } \Delta T = T + dT$$

Sendo assim,

$$\Delta\mu = \mu + d\mu, \text{ já que } \mu = f(T, P)$$

Dedução:

Dessa forma:

$$\mu_\alpha(T, P) + d\mu_\alpha = \mu_\beta(T, P) + d\mu_\beta$$

Sabendo-se que a condição geral de equilíbrio é:

$$\mu_\alpha(T, P) = \mu_\beta(T, P)$$

Então:

$$d\mu_\alpha = d\mu_\beta$$

Explicitando cada $d\mu$ em termos de dT e dP é possível estabelecer a equação do limite de fase.

$$d\mu_\alpha = -\bar{S}_\alpha dT + \bar{V}_\alpha dP$$

$$d\mu_\beta = -\bar{S}_\beta dT + \bar{V}_\beta dP$$

$$d\mu_\alpha = d\mu_\beta$$

$$-\bar{S}_\alpha dT + \bar{V}_\alpha dP = -\bar{S}_\beta dT + \bar{V}_\beta dP$$

$$(\bar{S}_\beta - \bar{S}_\alpha) dT = (\bar{V}_\beta - \bar{V}_\alpha) dP$$

$$dP/dT = \frac{\Delta\bar{S}}{\Delta\bar{V}} \quad \text{Eq. de Clapeyron aplicada para qualquer substância pura.}$$

Como a 2ª Lei é igual a $dS = dq / T$ e, à pressão constante, $\Delta H = Q_P$, então $\Delta S = \Delta H / T$. Dessa forma:

$$dP/dT = \frac{\Delta\bar{H}}{T\Delta\bar{V}}$$

Essa equação indica a taxa de variação da pressão com a temperatura, em termos de uma temperatura T de equilíbrio entre as duas fases da substância pura. Esse coeficiente é determinado por essa temperatura T e pelos desníveis de entalpia (H) e de volume (V), por mol de substância entre as fases em equilíbrio.

Equilíbrio sólido-líquido

A fusão é acompanhada por uma ΔH_f , a qual ocorre a uma determinada temperatura, sendo assim, a equação de Clausius-Clapeyron torna-se:

$$dP/dT = \frac{\Delta\bar{H}_f}{T\Delta\bar{V}_f}$$

Como a ΔH_f é positiva (sistema absorve calor), implica que a inclinação da curva, determinada por dP / dT , deva ser positiva e elevada. Obtem-se a inclinação (dP / dT), assumindo que ΔH_f e ΔV_f praticamente se mantêm constantes (em função de T e P).

Integrando:

$$\int_{P_f}^P dP = \frac{\Delta\bar{H}_f}{\Delta\bar{V}_f} \int_{T_f}^T \frac{dT}{T}$$

$$P - P_f = \frac{\Delta\bar{H}_f}{\Delta\bar{V}_f} \ln\left(T/T_f\right)$$

$$P = P_f + \frac{\Delta\bar{H}_f}{\Delta\bar{V}_f} \ln\left(T/T_f\right) \quad \text{Eq. obtida por James Thomson}$$

Quando $T \approx T_f$,

$$\ln\left(\frac{T}{T_f}\right) = \ln\left(1 + \frac{T - T_f}{T_f}\right) \approx \frac{T - T_f}{T_f}.$$

Lembrando que $\ln(1 + x) \approx x$ quando x é pequeno ($x = \frac{T - T_f}{T_f}$).

Então:

$$P = P_f + \frac{\Delta\bar{H}_f}{T_f \Delta\bar{V}_f} (T - T_f).$$

Equilíbrio líquido-vapor

$$dP/dT = \frac{\Delta\bar{H}_v}{T \Delta\bar{V}_v}.$$

Sabe-se que ΔV é grande e positiva na vaporização. Sendo assim, dP/dT será positiva. Entretanto, a inclinação será menos significativa do que na transição sólido-líquido (fusão), já que $\Delta\bar{V}_v > \Delta\bar{V}_f$.

Lembrando que $\Delta\bar{V}_v = \bar{V}(g) - \bar{V}(l) \approx \bar{V}(g)$, uma vez que $\bar{V}(g) \gg \bar{V}(l)$. Portanto, $\Delta\bar{V}_v = \bar{V}_g$.

Sendo assim, a equação de Clausius-Clapeyron torna-se:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta\bar{H}_v}{T \bar{V}_g}.$$

Considerando que o gás se comporte idealmente ($PV = nRT$), $\bar{V}_g = RT/P$, a equação de Clausius-Clapeyron assume a seguinte forma:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta\bar{H}_v P}{RT^2}.$$

Integrando:

$$\int_{P_2}^{P_1} \frac{dP}{P} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta\bar{H}_v}{RT^2} dT$$

$$\ln P_2/P_1 = \frac{\Delta\bar{H}_v}{R} \left[-\frac{1}{T_2} - \left(-\frac{1}{T_1} \right) \right]$$

$$\ln P_2/P_1 = \frac{\Delta\bar{H}_v(T_2 - T_1)}{RT_1T_2}.$$

Clausius demonstrou que durante a vaporização (líquido-gás) a sublimação (sólido-gás), a equação de Clapeyron podia ser simplificada, desde que fosse assumido que:

- 1) O gás apresente comportamento ideal;
- 2) O volume do líquido ou do sólido fosse desprezado, quando comparado com o volume do gás.

Equilíbrio sólido-vapor

Este tipo de equilíbrio (sublimação) é pouco discutido nos livros, uma vez que não considera um aquecimento uniforme.

Em relação à equação $\ln P_2/P_1 = \frac{\Delta\bar{H}_S(T_2 - T_1)}{RT_1T_2}$ ou $d \ln P / dT \cong \frac{\Delta\bar{H}_S}{RT^2}$.

Como $\Delta\bar{H}_S > \Delta\bar{H}_V$, mas como $\Delta\bar{V}_{Sub.} \gg \Delta\bar{V}_{Vap.}$, ela apresenta uma inclinação intermediária quando comparada aos outros dois tipos de equilíbrios discutidos.

5.5 DIAGRAMA DE FASES

Definição

É um diagrama P vs T que indica a estabilidade de uma substância pura em cada fase do sistema. Mostra as várias regiões nas quais as fases desse sistema são termodinamicamente estáveis (Fig. 5.4).

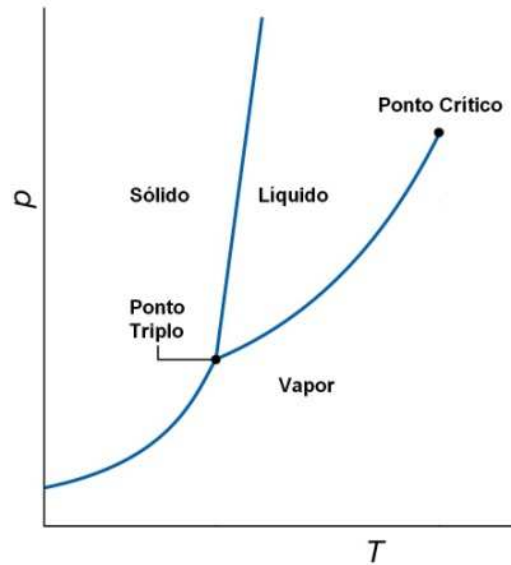


Figura 5.4: Representação esquemática de um diagrama de fases (ATKINS,1999).

O diagrama é composto por pontos, linhas e áreas com significados próprios.

- Pontos: Além dos pontos de ebulição, fusão e sublimação.

Tríplice: É o único ponto de coordenadas (P, T) no qual há um equilíbrio trifásico, ou seja, a substância pura pode existir nos três estados físicos: sólido, líquido e gasoso.

Crítico: É o ponto que representa as condições limites (P_c , T_c) acima das quais, pelo princípio da continuidade dos estados, não é possível distinguir líquido de gás, por isso são denominados de fluidos.

- Linhas: Indicam as misturas bifásicas, ou seja, os valores de T e P nos quais duas fases coexistem em equilíbrio.

Sólido-Líquido: Todos os pontos (P, T) nos quais sólidos e líquidos podem coexistir.

Líquido-Gás: Pontos de coexistência de líquido e gás.

Sólido-Gás: Pontos de Coexistência de sólido e gás.

- Áreas: São regiões onde só há estabilidade de uma fase.

Sólida: Todas as condições de P e T nas quais apenas a fase sólida é estável.

Líquida: Todas as condições de P e T nas quais apenas a fase líquida é estável.

Gasosa: Todas as condições de P e T nas quais apenas a fase gasosa é estável.

A equação de Clausius-Clapeyron indica, em cada ponto da curva, a inclinação (dP/dT) em função de $\Delta\bar{H}$ e $\Delta\bar{V}$ e da temperatura T correspondente a este ponto.

Equilíbrio sólido-líquido (fusão) (Fig. 5.5)

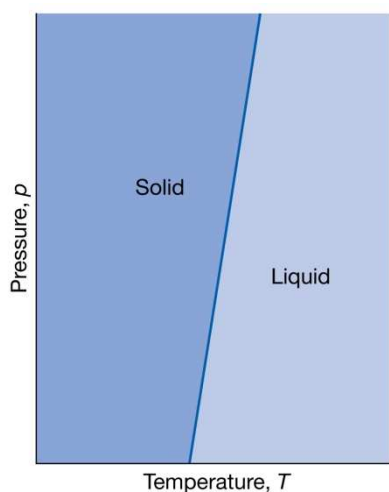


Figura 5.5: Equilíbrio sólido-líquido (ATKINS, 1999).

$$\Delta\bar{S}_F = \bar{S}_l - \bar{S}_s \quad \text{valor positivo}$$

$$\Delta\bar{V}_F = \bar{V}_l - \bar{V}_s \quad \text{valor positivo}$$

Processo que envolve absorção de calor. Coeficiente angular (inclinação) mais alto, quase vertical.

Exceção: para a H_2O , $\Delta\bar{V}_F$ apresenta valor negativo, pois $\bar{V}_s > \bar{V}_l$.

Equilíbrio líquido-gás (vaporização) (Fig. 5.6)

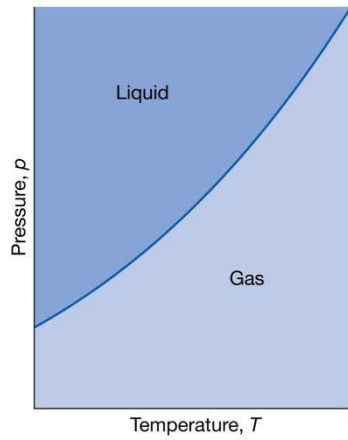


Figura 5.6: Equilíbrio líquido-gás (ATKINS, 1999).

$$\Delta \bar{S}_V = \bar{S}_g - \bar{S}_l \quad \text{valor positivo}$$

$$\Delta \bar{V}_V = \bar{V}_g - \bar{V}_l \quad \text{valor positivo}$$

Coeficiente angular positivo (inclinação média). Processo que envolve absorção de calor.

Equilíbrio sólido-gás (sublimação) (Fig. 5.7)

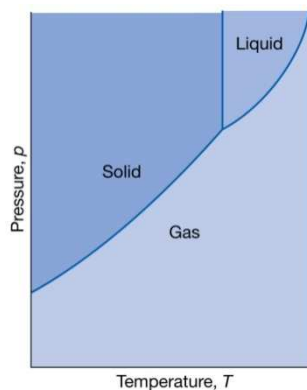


Figura 5.7: Equilíbrio sólido-gás (ATKINS, 1999).

$$\Delta \bar{S}_S = \bar{S}_g - \bar{S}_s \quad \text{valor positivo}$$

$$\Delta \bar{V}_S = \bar{V}_g - \bar{V}_s \quad \text{valor positivo}$$

Coeficiente angular positivo. Processo que envolve absorção de calor.

Análise do diagrama de fases

Inclinação da curvas

Coefficiente angular positivo.

$$dP/dT = \frac{\Delta\bar{S}}{\Delta\bar{V}} \quad \Delta\bar{S} \text{ e } \Delta\bar{V} \text{ são positivos,} \quad \text{logo } dP/dT \text{ é positivo}$$

Todos os processos envolvidos (fusão, vaporização e sublimação) ocorrem mediante absorção de calor.

Exceção: H₂O. Apresenta a linha sólido-líquido inclinada ligeiramente para a esquerda devido a contração volumétrica ($\bar{V}_s > \bar{V}_l$) ocorrida na fusão.

Ângulos de inclinação

Maior inclinação: A linha sólido-líquido apresenta a maior inclinação devido a variação de volume entre a fase sólida e a líquida ser pequena.

$$dP/dT = \frac{\Delta H}{T\Delta V} = \frac{\Delta S}{\Delta V}$$

Quanto menor o denominador, maior o ângulo.

Menor inclinação: a linha líquido-gás apresenta uma inclinação inferior a linha sólido-gás, apesar de ambas apresentarem uma variação de volume muito elevada e próxima. A $\Delta H_{\text{sublimação}}$ (sólido-gás) é maior que a $\Delta H_{\text{vaporização}}$ (líquido-gás).

$$dP/dT = \frac{\Delta H}{T\Delta V}$$

Quanto maior o denominador, maior o ângulo.

5.6 REGRA DAS FASES

É a equação que determina o número de variáveis independentes do sistema, elaborada em 1876 por Gibbs, estabelece o aspecto geral do diagrama de fases e expressa a relação genérica entre os graus de liberdade (F) de um sistema, o número de fases (P) e o número de componentes (C) no equilíbrio para qualquer sistema.

$$F = C - P + 2$$

Lembrando que grau de liberdade (F) é o número de variáveis de estado intensivas que podem ser variadas independentemente, sem perturbar o número de fases em equilíbrio.

Obtenção da equação

O estado de um sistema constituído por \underline{P} fases e \underline{C} componentes tem seus graus de liberdade (F) obtidos da seguinte forma:

- 1) Determina-se o número de variáveis intensivas necessárias para a descrição do estado do sistema.
- 2) Determina-se o número total de relações entre as variáveis.

Cada equação relaciona duas variáveis intensivas e estabelece uma dependência entre elas, ou seja, uma das variáveis passa a ser dependente $x = f(y)$. O número de graus de liberdade é obtido subtraindo o número total de variáveis do número de equações.

$$F = n_T \text{variáveis} - n_T \text{equações}$$

Sendo assim, se uma fase (P) apresenta \underline{C} componentes a fim de se determinar a composição da fase, é necessário conhecer a fração molar de $C - 1$ componentes.

Uma vez que $x_1 + x_2 + x_3 + \dots + x_n = 1$, não é necessário especificar a fração molar de todos os componentes. O número total de variáveis em \underline{P} fases do

sistema é $P(C - 1) + 2$. Consequentemente, o número total de equações é $C(P - 1)$.

$$F = P(C - 1) + 2 - C(P - 1)$$

$$F = PC - P + 2 - PC + C$$

$$F = C - P + 2$$

Sistema de um componente

A regra das fases para sistemas de um componente assume a seguinte forma, uma vez que $C = 1$: $F = 3 - P$.

A complexidade dos sistemas de um componente depende do número de fases sólidas presentes no sistema, consequentemente, quando existe mais de uma fase sólida, as possibilidades de equilíbrio aumentam.

O equilíbrio químico do sistema provoca uma redução do número de componentes (Fig. 5.8).

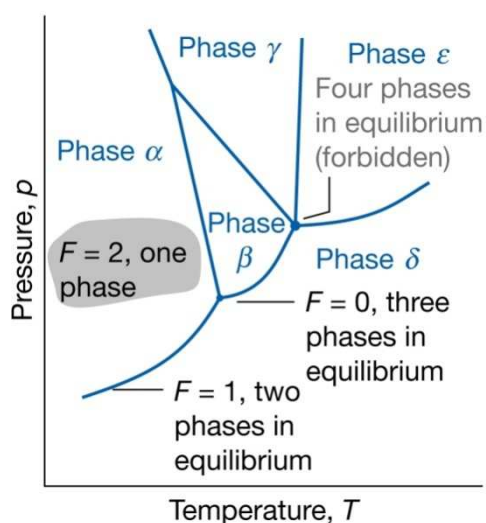


Figura 5.8: Diagrama de fases para sistemas de 1 componente (ATKINS, 1999).

Uma fase

$$F = 3 - P = 2 \quad (T \text{ e } P)$$

A pressão e a temperatura podem variar independentemente sem modificar o número de fases, ou seja, uma fase simples é representada por uma área no diagrama de fases.

Duas fases

$$F = 3 - P = 1 \quad (T \text{ ou } P \text{ univariante})$$

Se houver variação de temperatura, a pressão é constante; se houver variação de pressão, a temperatura é constante.

Três fases

$$F = 3 - P = 0 \quad (\textit{invariante})$$

É representada pelo ponto tríplice.

Quatro fases

Não é possível estabelecer o equilíbrio entre quatro fases quando houver apenas um componente, ou seja, o número de graus de liberdade (F) não pode ser negativo.

Exemplo

Os exemplos clássicos de diagramas de fases para sistemas de 1 componente e várias fases são: H₂O (pressões moderadas) (Fig. 5.9) e CO₂.

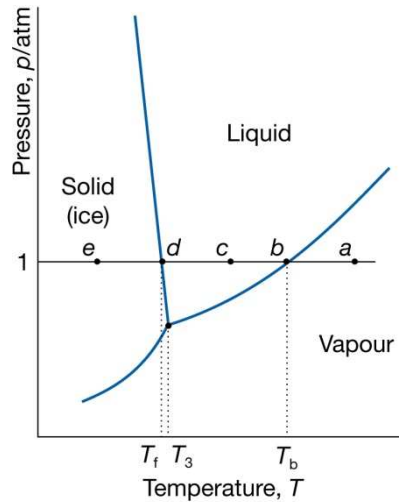


Figura 5.9: Diagrama de fases da água a pressões moderadas (ATKINS, 1999).

- H₂O (pressões moderadas)

3 fases possíveis (sólido, líquido e gasoso)

3 equilíbrios bifásicos (sólido-líquido, sólido-gás, líquido gás)

1 equilíbrio trifásico (sólido-líquido-gás)

Aplicando a regra das fases:

$$F = C - P + 2 = 1 - 1 + 2 = 2$$

Áreas (3) – necessita de duas propriedades intensivas para descrever o sistema (temperatura e pressão).

Linhas (3) – $F = 1$.

Ponto tríplice – $F = 0$.

Exercícios

1. Determine F , C e P dos sistemas abaixo, apresentando as variáveis correspondentes aos graus de liberdade.

a) CO₂ em equilíbrio com o seu vapor

b) I₂ disperso em H₂O e CCl₄, à 1 atm (sendo iodo no estado sólido)

2. Qual o número máximo de fases que podem estar presentes em equilíbrio, em condições de P e T constantes, em sistemas de 1, 2 e 3 componentes?
3. Qual a principal diferença entre o diagrama de fases da água (P moderadas) e o diagrama de fases das outras substâncias puras simples? Esboce os diagramas para ilustrar a sua explicação.
4. O sistema SO₃.H₂O apresenta máximos no diagrama composição x temperatura, correspondentes às respectivas composições, 68,63%, 81,63% e 89,89% de SO₃ em peso. Determine as fórmulas dos compostos descritos acima.
5. Construa o diagrama de fases correspondente aos dados obtidos em experiências de resfriamento do Sistema Sb-Cd, em condições de P constante.

Cd (% p/p)	0	20	37,5	47,5	50	58	70	93	100
Inflexão da curva de resfriamento		550	461		419		400		
Patamar na curva de resfriamento (°C)	630	410	410	410	410	439	295	295	321

A partir do diagrama:

- a) Classifique todas as áreas e caso haja a formação de compostos, escreva a forma empírica
 - b) Calcule F para cada área identificada, sugerindo as possíveis variáveis correspondentes. Faça o mesmo procedimento para pontos eutéticos.
6. Em água pura (T = 25 °C) a solubilidade do KNO₃ é de 52,2% em peso. Considerando em equilíbrio os sais KNO₃ e NaNO₃ e a sua solução saturada, quando a mesma contém 31,3% de H₂O, 28,9% de KNO₃ e 39,8% de NaNO₃. Sabendo que não são formados sais duplos e nem cristais hidratados.

- a) Esquematizar este sistema em um diagrama de fases triangular, assinalando as áreas correspondentes à: I) somente a solução; II) solução + KNO_3 sólido; III) solução + NaNO_3 sólido; IV) solução + KNO_3 sólido + NaNO_3 sólido
- b) Identificar o ponto (p) no qual as quantidades relativas das fases no sistema são de 50% de KNO_3 e 25% de H_2O

CAPÍTULO 6 - PROPRIEDADES DAS SOLUÇÕES

6 PROPRIEDADES DAS SOLUÇÕES

6.1 INTRODUÇÃO

Quando várias substâncias são combinadas, três categorias de moléculas podem ser obtidas: misturas grosseiras ou suspensões, dispersões coloidais ou colóides e soluções verdadeiras.

- 1) Misturas grosseiras: quando as partículas são facilmente individualizadas podendo separar as fases mecanicamente (ação da gravidade). Ex: grãos de areia em água.

$$r_{partículas\ dissolvidas} > 1000 \text{ \AA}$$

- 2) Dispersões coloidais: quando as partículas dissolvidas são mais finas; conseqüentemente as fases não podem ser separadas epal ação da gravidade. Ex: argila fina em água.

$$10 \text{ \AA} < r_{partículas\ dissolvidas} < 1000 \text{ \AA}$$

- 3) Soluções verdadeiras: quando as partículas são muito finas, só podendo separar as fases por meio de processos físicos. Ex: açúcar em água.

$$r_{partículas\ dissolvidas} < 10 \text{ \AA}$$

6.2 SOLUÇÃO

É uma mistura homogênea composta por duas ou mais fases macroscopicamente dispersas. Possui dois constituintes básicos: soluto e solvente.

Soluto é a substância que é dissolvida.

Solvente é a substância que dissolve.

Para a solubilidade de sólidos e líquidos, é fácil verificar quem dissolve quem. Entretanto, quando a mistura envolve dois líquidos, é necessária uma classificação arbitrária.

Soluto é a substância presente em menor quantidade.

Solvente é a substância presente em maior quantidade.

As soluções são classificadas quanto ao seu estado físico: sólidas, líquidas e gasosas. As soluções líquidas são o tipo mais comum em condições laboratoriais.

Dissolução

É um fenômeno complexo que altera a organização dos átomos, íons e/ou moléculas que constituem o soluto e o solvente, por meio da modificação de suas forças intermoleculares.

Fatores que alteram a dissolução:

- 1) Natureza química das substâncias envolvidas;
- 2) Condições físico-químicas do meio.

Solubilidade

É a quantidade de um determinado soluto que pode ser dissolvida em um determinado solvente em determinadas condições de pressão e temperatura.

Lei Geral: Semelhante dissolve semelhante. Substâncias polares dissolvem substâncias polares e substâncias apolares dissolvem substâncias apolares.

Classificação quanto à quantidade de soluto dissolvido:

- 1) Solução diluída: contém uma pequena quantidade de soluto: 10^{-2} a 10^{-5} mol/L.
- 2) Solução concentrada: elevada quantidade de soluto: > 1 mol/L.
- 3) Solução saturada: a solução já atingiu a capacidade máxima de dissolução, ou seja, não é possível dissolver uma quantidade maior de soluto na mesma quantidade de solvente, sem alterar as condições do meio (temperatura e pressão).
- 4) Solução supersaturada: a solução já ultrapassou a capacidade de dissolução, ou seja, há uma quantidade de soluto presente superior a que o solvente poderia dissolver nas condições do meio (temperatura e pressão).

6.2.1 Solução ideal

Definição

É a solução na qual a atividade de cada constituinte é igual à fração molar em todas as condições de concentração, temperatura e pressão.

Ex: Solução binária: 1 e 2 (Fig. 6.1)

$$a_1 = X_1$$

$$a_2 = X_2$$

Dois líquidos (1 e 2) voláteis e completamente miscíveis → dissolução ideal.

Como $a_i = f_i/f_i^\circ$. Isto significa que a atividade de qualquer constituinte volátil de

uma solução é dada para razão entre as fugacidades.

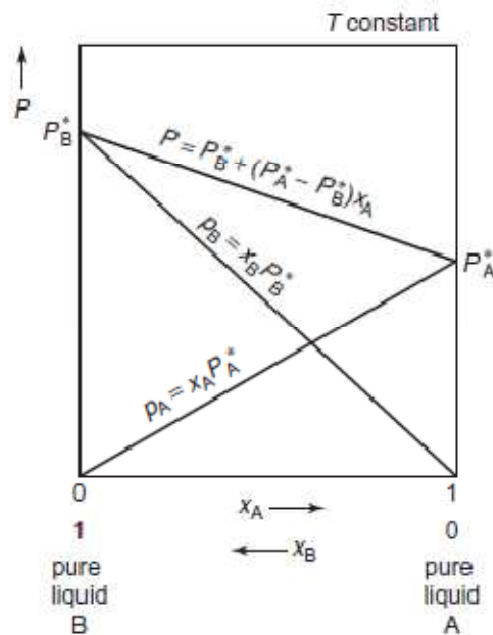


Figura 6.1: Comportamento ideal de solução binária líquida (JENKINS, 2008).

Como $f_i = P_i \gamma_i$ P_i = pressão de vapor γ = coef. de atividade

É um comparativo da pressão para gases reais.

É um tipo de pressão efetiva, sendo assim $f_i^\circ = P_i^\circ \gamma_i^\circ$ então substituindo

$$a_i = \frac{f_i}{f_i^\circ} = \frac{P_i \gamma_i}{P_i^\circ \gamma_i^\circ}$$

Em comportamento ideal

$$\gamma_i = \gamma_i^\circ = 1$$

$$x_i = P_i / P_i^\circ$$

$$a_i = P_i / P_i^\circ$$

$$P_i = x_i P_i^\circ \rightarrow \text{Lei de Raoult}$$

$$a_i = x_i \gamma_i$$

$$\text{Então } P_2 = x_2 P_2^\circ$$

$$P_1 = x_1 P_1^\circ$$

Pressão de vapor: É uma medida da tendência de escape de uma substância no estado líquido para o estado vapor.

Lei de Raoult

$$P_i = x_i P_i^\circ$$

A pressão de vapor parcial de qualquer constituinte volátil de uma solução é igual ao produto da fração molar do constituinte para pressão de vapor do constituinte puro (Fig. 6.2).

A formação de uma solução afeta muito pouco as propriedades químicas de seus componentes, entretanto suas propriedades físicas são bastante modificadas.

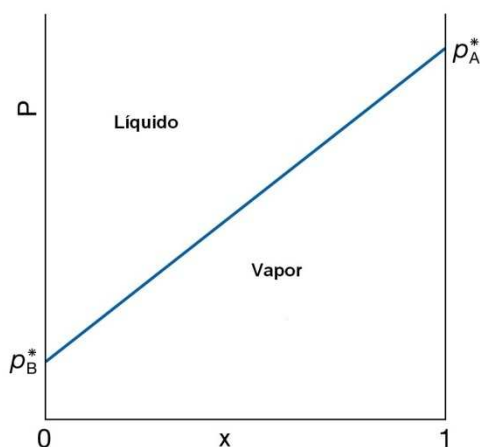


Figura 6.2: Representação esquemática do diagrama pressão vs composição (ATKINS, 1999).

Esta figura ilustra a condição na qual o solvente puro está em equilíbrio com o seu vapor, e este vapor exerce uma pressão que é determinada pela fração do número de moléculas presentes na superfície, as quais apresentam E_c suficiente para escapar do líquido. Poucas soluções obedecem a lei de Raoult em grandes intervalos de concentração e as que são formados por constituintes bastante similares quimicamente, como por exemplo benzeno (C_6H_6) e metilbenzeno ($C_6H_5-CH_3$)

Potencial Químico (μ)

$$\mu_A(l) = \mu_A^\circ(l) + RT \ln a_A$$

$$a_A = \frac{P_A}{P_A^\circ}$$

$$a_A = X_A$$

O potencial químico é a verdadeira definição da solução ideal; é mais abrangente que a lei de Raoult, pois não assume que o valor seja ideal.

Interpretação molecular da lei de Raoult

A lei reflete a interferência que a presença de um segundo constituinte (mais volátil ou menos volátil) provoca na solução, reduz a pressão de vapor e a tendência de escape

O número de moléculas que evapora é proporcional ao número de moléculas na superfície, que por sua vez é proporcional a fração molar.

Velocidade da evaporação = $k \cdot x_a$ $k \rightarrow$ cte de proporcionalidade

A velocidade de condensação das moléculas é proporcional a concentração da mesma na fase gasosa, que por sua vez é proporcional a sua pressão parcial.

Velocidade de condensação = $k' P_A$ $k' =$ cte de condensação.

No equilíbrio, as velocidades de condensação e evaporação são iguais:

$$k'P_A = kX_A$$

$$P_A = k/k' \cdot X_A$$

$$P_A^\circ = k/k' \quad \text{para líquido puro } X_A = 1.$$

A pressão de vapor do solvente puro representa o balanço entre o aumento da desordem decorrente da evaporação e a diminuição da desordem nas vizinhanças. A pressão de vapor parcial representa o decréscimo da tendência de adquirir a desordem característica do vapor, gerada pela presença do soluto em solução, acarretando uma desordem na fase condensada, a qual é relativamente maior do que na fase líquida pura.

6.2.2 Solução diluída ideal

Definição:

É a solução na qual o solvente obedece a lei de Raoult ($P_1 = X_1P_1^\circ$) e o soluto obedece a lei de Henry ($P_\gamma = k_\gamma X_\gamma$)

É um atenuante para a exigência rígida de que todo componente de uma solução ideal deva obedecer à lei de Raoult em todo o intervalo de concentração.

Potencial Químico

$$\text{Para o solvente (S): } \mu_S = \mu_S^\circ + RT \ln X_S$$

$$\text{Para o soluto (s): } \mu_s = \mu_s^\circ + RT \ln P_s$$

Considera-se que os potenciais químicos no líquido e no vapor sejam iguais.

$$\mu_s = \mu_s^\circ(\text{vapor}) + RT \ln X_S + RT \ln k_s$$

6.2.3 Solução Real

Definição:

Tanto o soluto quanto o solvente obedecem a lei de Henry; a pressão de vapor é proporcional a fração molar.

$$P = xk \quad \text{cte de proporcionalidade}$$

Potencial Químico

$$\mu = \mu^\circ + RT \ln X + RT \ln k$$

6.3 ORIGEM DOS DESVIOS

Algumas soluções desviam significativamente da lei de Raoult. Estes desvios têm origem nas intensidades relativas das interações das moléculas do soluto e do solvente (Fig. 6.3).

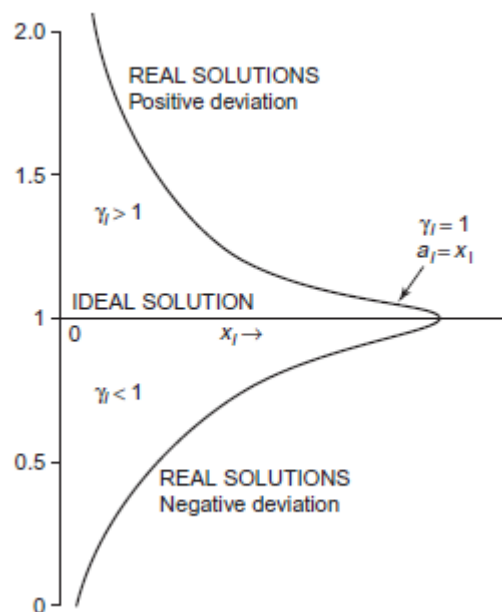


Figura 6.3: Coeficiente de atividade vs concentração (JENKINS, 2008).

6.3.1 Desvios Positivos

Ocorrem quando as forças de atração entre as moléculas da solução são mais fracas do que as forças atrativas existentes nas substâncias puras. Sendo assim para que a solução se forme é necessário haver um aporte de energia ao sistema (absorção de calor $\Delta H > 0$), o que provoca um aumento da pressão de vapor.

Ex: $\text{CS}_2 + (\text{CH}_3)_2\text{CO}$

6.3.2 Desvios Negativos

Ocorrem quando as forças de atração entre as moléculas da solução são mais fortes do que as forças atrativas existentes nas substâncias puras. Sendo assim quando a solução se forma há liberação de calor ($\Delta H < 0$) por parte do sistema, fazendo com que ocorra uma redução da pressão de vapor.

Ex: $\text{CHCl}_3 + (\text{CH}_3)_2\text{CO}$

6.3.3 Diagramas pressão de vapor vs composição (T cte)

Permite estudar o comportamento das soluções ideais e reais. Destacam-se três tipos básicos:

Comportamento ideal

A pressão de vapor da solução é intermediária as apresentadas pelos componentes puros, em toda a extensão do sistema (Fig. 6.4).

Ex: $\text{CCl}_4 + \text{C}_6\text{H}_6$ (benzeno); $\text{CCl}_4 +$ ciclo hexano; $\text{C}_6\text{H}_6 +$ tolueno; $\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$

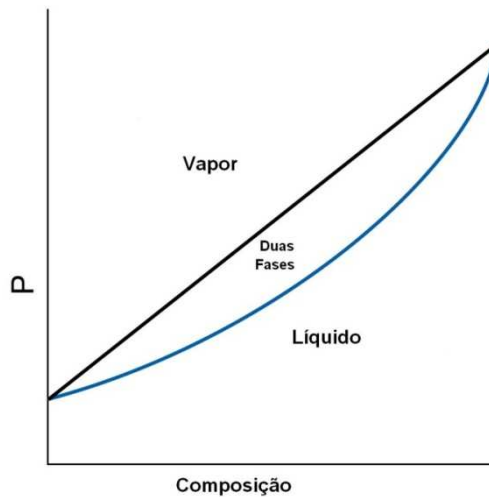


Figura 6.4: Diagrama pressão de vapor vs composição (T cte) para o comportamento ideal (ATKINS, 1999).

Desvio positivo

A pressão de vapor dos componentes individuais apresentam valores acima da previsão da Lei de Raoult (Fig. 6.5).

Ex: $\text{CS}_2 + (\text{CH}_3)\text{CO}$; $\text{CHCl}_3 + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$; Benzeno + $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$; Benzeno + ciclo hexane

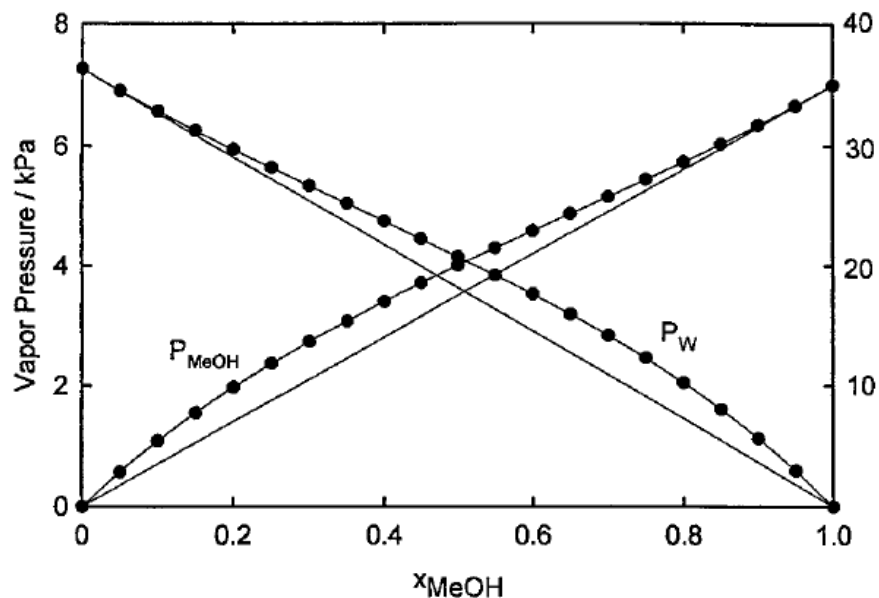


Figura 6.5: Diagrama pressão de vapor vs X_{MeOH} para uma solução metanol-água (Fawcett, 2004).

Desvio negativo

A pressão de vapor da solução apresenta um ponto de inflexão da curva, no qual a pressão de vapor total é inferior a pressão de vapor dos constituintes puros (Fig. 6.6).

Ex: $\text{H}_2\text{O} + \text{HCl}$; $\text{H}_2\text{O} + \text{HNO}_3$; $\text{CHCl}_3 + (\text{CH}_3)_2\text{CO}$

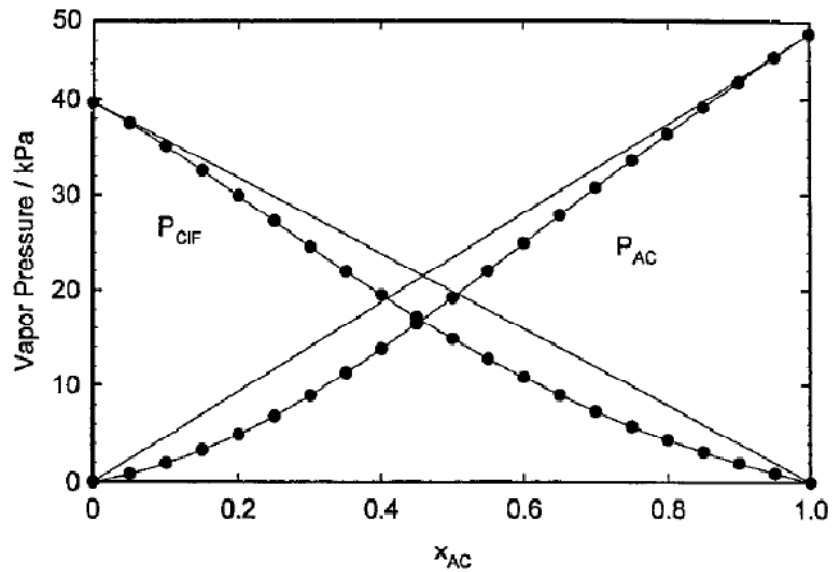


Figura 6.6: Diagrama pressão de vapor vs x_{AC} para uma solução clorofórmio-acetona (Fawcett, 2004)

A posição das curvas de composição líquida posicionada acima da de vapor, é decorrente da solução ser constituída por duas substâncias voláteis, de modo que a substância mais volátil apresenta uma pressão de vapor mais elevada. Sendo assim, a curva de composição do vapor é mais rica no componente mais volátil.

6.3.4 Diagrama temperatura de ebulição vs composição (P cte)

É um diagrama de fases no qual as curvas indicam a composição das mesmas em equilíbrio nas várias temperaturas e pressão constante (1 atm). Destacam-se três tipos básicos.

Comportamento ideal

A temperatura de ebulição da solução é intermediária as temperaturas de ebulição dos componentes puros (Fig. 6.7).

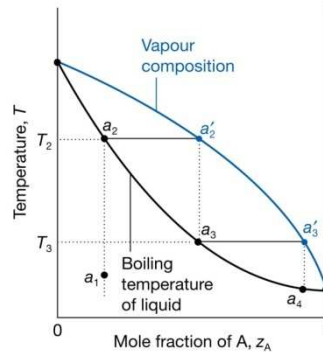


Figura 6.7: Diagrama T vs X para uma solução ideal (ATKINS, 1999).

Desvio positivo

A temperatura de ebulição apresenta um ponto inflexão, no qual a temperatura de ebulição da solução é inferior às temperaturas dos componentes puros (ponto de ebulição mínimo) (Fig 6.8).

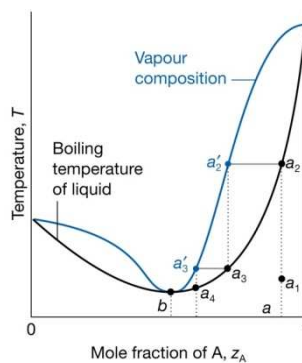


Figura 6.8: Diagrama T vs X exemplificando desvios positivos (ATKINS, 1999).

Desvio negativo

A temperatura de ebulição apresenta um ponto de inflexão, no qual a temperatura de ebulição da solução é superior as temperaturas dos componentes puros (ponto de ebulição máximo) (Fig. 6.9).

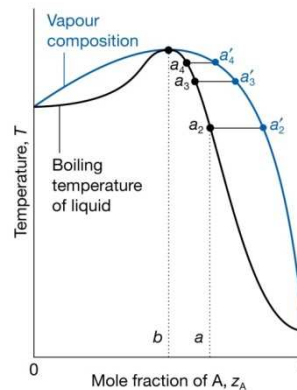


Figura 6.9: Diagrama T vs X exemplificando desvios negativos (ATKINS, 1999).

6.3.5 Comparação dos gráficos pressão de vapor vs composição (T cte) e temperatura de ebulição vs composição (P cte)

- 1) O ponto de máximo em um diagrama é o ponto de mínimo no outro diagrama e vice-versa.
- 2) Posicionamento das linhas.
- 3) As concentrações dos pontos de máximo (P. vapor vs composição) e mínimo (T_{Eb} vs composição) não são idênticas, com a variação de temperatura há uma tendência de enriquecimento em um dos componentes.

6.4 REGRA DA ALAVANCA

Possibilita calcular a porcentagem de cada componente presente na mistura em cada uma das fases em equilíbrio nos diagramas $P_{vap.}$ vs X (T cte) e $P_{Eb.}$ vs X (P cte). É assim denominada por haver uma regra similar que relaciona as

massas nas duas extremidades e uma alavanca com suas distâncias do pivô (Fig. 6.10).

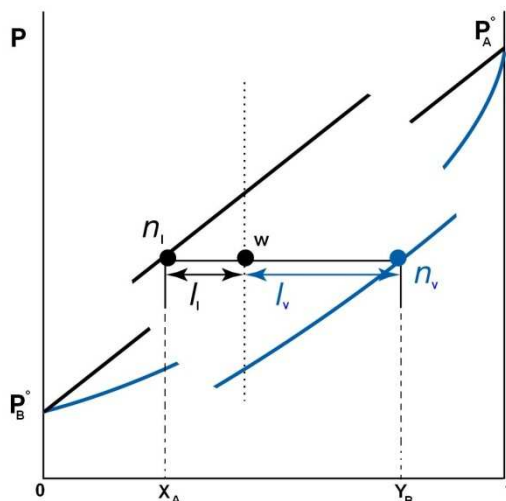


Figura 6.10: Representação esquemática da regra da alavanca (ATKINS, 1999).

No ponto w na região de equilíbrio entre as fases indica não apenas a quantidade de líquido e vapor presentes, mas também as proporções relativas de cada um, sendo assim é possível calcular a composição da mistura em um ponto intermediário as linhas líquidas e vapor.

Dedução:

Ao traçar uma linha horizontal (à pressão constante), obtêm-se os pontos n_l e n_v nas linhas; n_l indica a proporção do componente A na fase líquida (X_A); n_v indica a proporção do componente A na fase vapor (Y_A). Obviamente, se w estiver muito próximo da linha do líquido, a mistura será composta por uma grande quantidade de líquido e pouco vapor e vice-versa.

As quantidades relativas de líquido e de vapor existentes na região $l + v$ podem ser calculadas pela regra da alavanca. Para isso, adota-se o ponto w como ponto de apoio da alavanca. Para encontrar as quantidades relativas de líquido e vapor existentes na região de duas fases é necessário medir as distâncias (l_l e l_v) ao longo da linha horizontal e utilizar a regra da alavanca:

$$n_l L_l = n_v L_v$$

Onde n_l é o número de mols na fase líquida e n_v é o número de mols na fase vapor.

6.5 DESTILAÇÃO FRACIONADA

É um processo de separação de misturas homogêneas líquido-líquido com pontos de ebulição muito próximos (< 3 °C de diferença). Difere da destilação simples, em termos de aparato, pela presença de uma coluna de fracionamento (Fig. 6.11).



Figura 6.11: Aparato de destilação fracionada (<http://quimicamackenzie.wordpress.com>).

A coluna de fracionamento é um cilindro de vidro, com saída lateral, recheado com pérolas de porcelana e/ou vidro que funcionam como microcondensadores, dificultando a subida do vapor do componente menos volátil, o qual desce em contra corrente (refluxo), deixando passar somente o vapor do componente mais volátil.

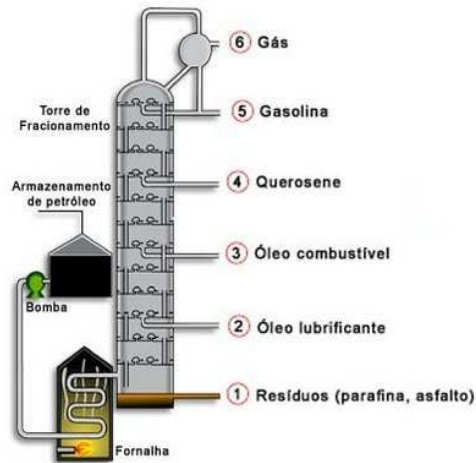


Figura 6.12: Coluna de fracionamento do petróleo (JENKINS, 2008).

A continuidade deste processo de evaporação-condensação conduz a separação dos componentes, sendo o destilado (retido no becker) rico no componente mais volátil e o resíduo rico no componente menos volátil (retido no balão).

Na destilação fracionada há um movimento constante de ascensão do vapor e descida de líquido, de modo que haja uma distribuição contínua dos componentes entre as fases.

Entretanto, não é possível se estabelecer o equilíbrio total. Sendo assim, é escolhida uma seção da coluna a uma determinada temperatura, na qual é possível estabelecer o equilíbrio entre o topo e a base. Esta seção é comparada a um prato teórico. O número de pratos teóricos representa a sequência de evaporação-condensação necessária para separar efetivamente os componentes da mistura.

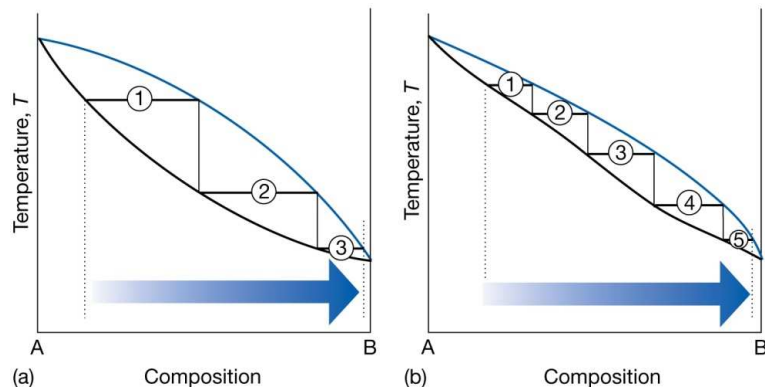


Figura 6.13: Diagrama T vs X do número de pratos teóricos de uma coluna de fracionamento (ATKINS, 1999).

O sistema de evaporação-condensação é essencialmente composto por 3 partes:

- 1) Inferior: na qual a manta é aquecida;
- 2) Intermediária: na qual se localiza a coluna propriamente dita (pratos teóricos);
- 3) Superior: constituída pelo condensador.

6.6 AZEÓTROPAS OU MISTURAS AZEOTRÓPICAS

São as misturas correspondentes aos pontos de inflexão máximo e mínimo no gráfico T vs X (à pressão constante) ou P_{Vapor} vs X (à temperatura constante) (Fig. 6.14).

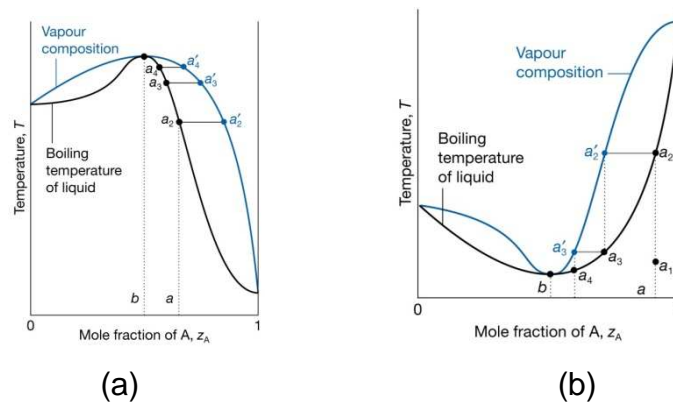


Figura 6.14: (a) Mistura azeotrópica de ponto de ebulição máximo; (b) mistura azeotrópica de ponto de ebulição mínimo (ATKINS, 1999).

Nestas misturas, diferentemente das soluções ideais, os componentes não podem ser efetivamente separados por destilação fracionada. Esta impossibilidade é devido aos desvios da Lei de Raoult provocarem o surgimento de pontos de máximo e de mínimo nas curvas T vs X (P cte) e P_{Vapor} vs X (T cte), nos quais as curvas do líquido e do vapor são tangentes, ou seja, apresentam a mesma composição (Teorema de Gibbs-Konovalov).

A separação dos componentes de uma mistura azeotrópica não pode ser feita pela ΔT , já que a evaporação ocorre sem variação de composição, $X_A(\text{composição do líquido}) = Y_A(\text{composição do vapor})$. Pode ser realizada por

ΔP , já que variando a pressão vai haver variação na composição e, conseqüentemente, nos pontos de ebulição, possibilitando assim a separação.

Sendo assim, a composição dos azeótropos não permanece constante, comportando-se como um composto puro, em termos de temperatura, já que entra em ebulição a uma temperatura fixa, enquanto que misturas ordinárias entram em ebulição em um intervalo de temperatura. Contudo não é um composto puro, já que a variação de pressão altera a sua composição e, conseqüentemente, a sua temperatura de ebulição.

6.7 PROPRIEDADES COLIGATIVAS

Definição:

São as propriedades que dependem somente da quantidade de soluto presente na solução e não da natureza dessas partículas.

Tipos:

- 1) Abaixamento da pressão de vapor
- 2) Elevação do ponto de ebulição
- 3) Abaixamento do ponto de congelamento
- 4) Pressão osmótica

Pontos em comum das propriedades: são afetadas pela introdução de soluto na solução.

Características

- 1) O soluto não volátil não contribui para a formação do vapor;
- 2) O soluto não é dissolvido somente no estado sólido.

A segunda característica é drástica, embora seja verdadeira para muitas misturas.

Origem da redução do potencial químico

As propriedades coligativas compartilham a mesma origem: o abaixamento do potencial químico μ do solvente líquido devido a adição do soluto (não menos volátil).

$$\mu_{\text{solvente puro}} > \mu_{\text{solução}}$$

Matematicamente:

$$\mu_{A(l)} = \mu_{A(l)}^{\circ} + RT \ln X_A$$

Como $\ln X_A$ é negativo, $\mu_A < \mu_A^{\circ}$.

Fisicamente:

A redução do potencial químico é conseqüência da variação da entropia, uma vez que essa redução ocorre mesmo quando a solução é ideal, na qual o $\Delta H_{\text{mistura}} = 0$.

Na ausência de soluto, o solvente líquido puro apresenta uma entropia que reflete a desordem de suas moléculas e a sua pressão de vapor reflete a tendência da solução em assumir uma entropia maior (líquido \rightarrow vapor). Quando o soluto é adicionado, há uma contribuição extra para a entropia do líquido, uma vez que a entropia do líquido puro é maior do que a entropia do líquido em solução, devido a menor tendência para passar para a fase vapor.

$$S^{\circ}_{\text{líquido}} > S_{\text{líquido em solução}}, \text{ logo } \downarrow P_{\text{vapor}}$$

Essa adição afeta também as temperaturas de ebulição, congelamento e pressão osmótica.

6.7.1 Abaixamento da pressão de vapor

$$\Delta P = P^{\circ} - P = P^{\circ} - P^{\circ} \cdot x_{\text{solv}} = P^{\circ} (1 - x_{\text{solv}}) = P^{\circ} \cdot x_{\text{soluto}}$$

Lei de Raoult: $P = P^{\circ} \cdot x_{\text{solv}}$

$$x_{\text{soluto}} = \frac{\Delta P}{P^{\circ}} = \frac{P^{\circ} - P}{P^{\circ}}$$

A fração molar do soluto não depende da quantidade solvente. Em outras palavras: depende da natureza do solvente e da concentração do soluto (Fig. 6.15).

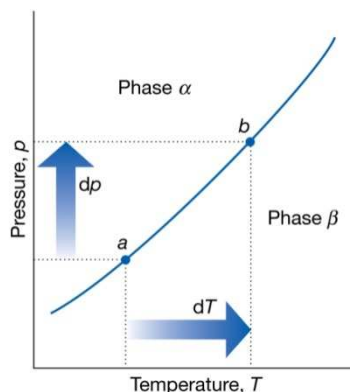
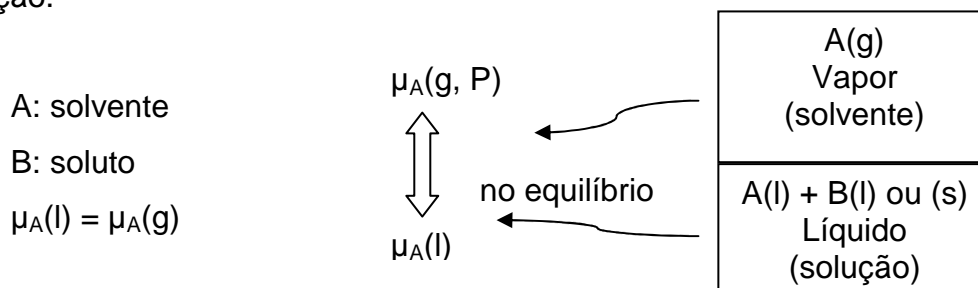


Figura 6.15: Abaixamento da pressão de vapor (ATKINS, 1999).

6.7.2 Elevação do ponto de ebulição

Quando se estuda a elevação do ponto de ebulição, o equilíbrio heterogêneo de interesse é o estabelecido entre o vapor do solvente e o solvente (líquido) em solução.



Portanto, o equilíbrio estabelecido a uma determinada temperatura é:

$$\mu_{A(l)} = \mu_{A(l)}^{\circ} + RT \ln X_A$$

Essa equação implica que a presença de um soluto (X_B), provoca um aumento no ponto normal de ebulição de T° para $T^{\circ} + \Delta T$.

$$\Delta T_e = \left(\frac{RT_A^{\circ 2}}{\Delta \bar{H}_{vap}} \right) X_B \quad \text{ou} \quad \Delta T_e = K_e m_B$$

Demonstração:

Condição de equilíbrio: μ iguais nas fases líquida e de vapor do solvente.

$$\begin{aligned}\mu_A(g) &= \mu_A(l) \\ \mu_A(g) &= \mu_A^\circ(l) + RT \ln X_A\end{aligned}$$

Sabendo que: $X_A = 1 - X_B$

$$\begin{aligned}\mu_A(g) &= \mu_A^\circ(l) + RT \ln(1 - X_B) \\ \ln(1 - X_B) &= \frac{\mu_A^\circ(g) - \mu_A^\circ(l)}{RT} = \frac{\Delta\bar{G}_{vap}^\circ}{RT}\end{aligned}$$

Onde ΔG_{vap} é a variação de energia livre de Gibbs de vaporização sofrida pelo solvente puro. Lembrando que $G = H - TS$, então: $\Delta\bar{G}_{vap} = \Delta\bar{H}_{vap} - T\Delta\bar{S}_{vap}$. Em temperaturas baixas, pode-se desprezar a dependência de ΔH e ΔS com a temperatura. Sendo assim:

$$\ln(1 - X_B) = \frac{\Delta\bar{H}_{vap}}{RT} - \frac{\Delta\bar{S}_{vap}}{R}$$

Solução diluída ideal: soluto não se comporta idealmente; solvente se comporta idealmente. Quando $X_B \approx 0$, a temperatura de ebulição da solução tende a temperatura de ebulição do solvente líquido puro ($T \rightarrow T^\circ$ e $X_A \rightarrow 1$).

$$\ln 1 = \frac{\Delta\bar{H}_{vap}}{RT^\circ} - \frac{\Delta\bar{S}_{vap}}{R} \quad \text{mas } \ln 1 = 0$$

Então a diferença entre as duas equações:

$$\ln(1 - X_B) = \frac{\Delta\bar{H}_{vap}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^\circ} \right)$$

Supondo que $X_B \ll 1$ (baixa concentração do soluto) pode-se considerar a expansão do termo logarítmico:

$$\ln(1 - X_B) = -X_B - \frac{X_B^2}{2} - \frac{X_B^3}{3} - \dots - X_B - \frac{\Delta\bar{H}_{vap}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^\circ} \right)$$

Então:

$$X_B = \frac{\Delta\bar{H}_{vap}}{R} \left(\frac{1}{T^\circ} - \frac{1}{T} \right)$$

Como $T \approx T^\circ$,

$$\frac{1}{T^\circ} - \frac{1}{T} = \frac{T - T^\circ}{TT^\circ} \approx \frac{\Delta T}{T^{\circ 2}}$$

$$\Delta T = \left(\frac{RT^{\circ 2}}{\Delta\bar{H}_{vap}} \right) X_B$$

Como esta equação se refere a identidade do produto (fração molar), o aumento da temperatura de ebulição é uma propriedade coligativa.

$$\Delta T_e = K_e m_{soluta}$$

Demonstração

$$\Delta T_e = X_{soluta} \frac{RT_{solvente}^{\circ 2}}{\Delta\bar{H}_{vap}}$$

$$X_{soluta} = \frac{n_{soluta}}{n_{soluta} + n_{solvente}}$$

Como $n_{solvente} \gg n_{soluta}$, então:

$$X_{soluta} = \frac{n_{soluta}}{n_{solvente}}$$

$$n_{solvente} = \frac{m_{solvente}}{PM_{solvente}}, \text{ se } m = 1000g$$

$$X_{soluta} = \frac{m_{soluta}}{m = 1000 / PM_{solvente}}$$

$$X_{soluta} = \text{molalidade} \cdot PM_{solvente} \quad m = \frac{n}{1000}$$

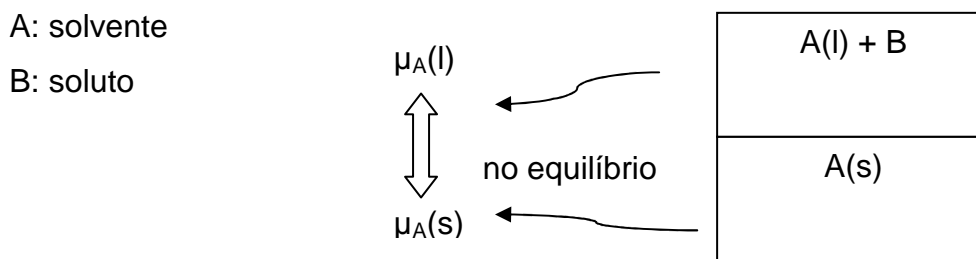
Molalidade é o número de mols do soluto dissolvidos em 1 kg de solvente.

$$\Delta T_e = \text{molalidade} \cdot PM \cdot \frac{RT_{\text{solvente}}^{\circ 2}}{\Delta \bar{H}_{\text{vap}}}$$

$$\Delta T_e = m \left(\frac{RT_{\text{solvente}}^{\circ 2}}{\Delta \bar{H}_{\text{vap}}} \right)$$

6.7.3 Abaixamento do ponto de congelamento

Quando se estuda o abaixamento do ponto de congelamento, o equilíbrio heterogêneo de interesse é o existente entre o solvente sólido puro e a solução.



Como $\mu_A(l) = \mu_A^{\circ}(s)$, então:

$$\mu_A(l) = \mu_A^{\circ}(l) + RT \ln X_A$$

$$\mu_A^{\circ}(s) = \mu_A^{\circ}(l) + RT \ln X_A$$

A única diferença entre o abaixamento do ponto de congelamento e o aumento do ponto de ebulição é o $\mu_A^{\circ}(s)$ ao invés de $\mu^{\circ}(g)$.

Sendo assim:

$$\Delta T_c = \left(\frac{RT_A^{\circ 2}}{\Delta \bar{H}_{\text{vap}}} \right) X_B$$

Dessa forma, grandes diminuições no ponto de congelamento são observadas quando os solventes apresentam aumento no ΔH_f ou aumento na T_f . Quando a solução é diluída, $X = m$ (molalidade).PM, então:

$$\Delta T_c = K_c \frac{m_{\text{soluto}}}{B}$$

Demonstração:

$$\begin{aligned}\mu_{\text{sólido}}^{\circ} &= \mu_{\text{líquido}}^{\circ} + RT \ln X_{\text{solvente}} \\ \mu_{\text{sólido}}^{\circ} - \mu_{\text{líquido}}^{\circ} &= RT \ln(1 - X_{\text{solutivo}}) \\ \frac{\Delta \bar{G}}{RT} &= \frac{\Delta \mu_{\text{cong}}^{\circ}}{RT} = \ln(1 - X_{\text{solutivo}}) \\ G &= H - TS \rightarrow \Delta G = \Delta H - T \Delta S \\ \frac{\Delta \bar{H} - T \Delta \bar{S}}{RT} &= \ln(1 - X_{\text{solutivo}}) \quad \mathbf{Eq. 1} \\ \frac{\Delta \bar{H}_{\text{cong}}^{\circ}}{RT} - \frac{\Delta \bar{S}_{\text{cong}}^{\circ}}{R} &= \ln(1 - X_{\text{solutivo}})\end{aligned}$$

Na solução diluída ideal, $X_{\text{solutivo}} \rightarrow 0$ e $T \rightarrow T^{\circ}$.

$$\ln 1 = \frac{\Delta \bar{H}_{\text{cong}}^{\circ}}{RT} - \frac{\Delta \bar{S}_{\text{cong}}^{\circ}}{R} \quad \mathbf{Eq. 2}$$

Substituindo Eq.1 em Eq.2:

$$\ln(1 - X_{\text{solutivo}}) = \frac{\Delta H_{\text{cong}}^{\circ}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^{\circ}} \right)$$

Quando a fração molar do soluto é pequena, $\ln(1 - X_{\text{solutivo}}) = -X_{\text{solutivo}}$.

$$\begin{aligned}-X_{\text{solutivo}} &= \frac{\Delta H_{\text{cong}}^{\circ}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^{\circ}} \right) \\ +X_{\text{solutivo}} &= \frac{\Delta H_{\text{cong}}^{\circ}}{R} \left(\frac{1}{T^{\circ}} - \frac{1}{T} \right) \\ X_{\text{solutivo}} &= \frac{\Delta H_{\text{cong}}^{\circ}}{R} \left(\frac{T - T^{\circ}}{T^{\circ} T} \right) \\ X_{\text{solutivo}} &= \frac{\Delta H_{\text{cong}}^{\circ}}{R} \left(\frac{\Delta T}{T^2} \right) \\ \Delta T_c &= X_{\text{solutivo}} \frac{RT_{\text{solvente}}^{\circ 2}}{\Delta \bar{H}_{\text{cong}}^{\circ}} \quad \text{ou} \quad \Delta T_c = K_c \cdot m_{\text{solução}}\end{aligned}$$

Demonstração:

$$X_{\text{solutivo}} = \frac{n_{\text{solutivo}}}{n_{\text{solutivo}} + n_{\text{solvente}}} \approx \frac{n_{\text{solutivo}}}{n_{\text{solvente}}}$$

$$n_{\text{solvente}} = \frac{m}{PM} \quad \text{se } m = 1000g = 1kg$$

$$X_{\text{soluto}} = \frac{n_{\text{soluto}} \cdot PM_{\text{solvente}}}{1000g}$$

$$X_{\text{soluto}} = \text{molalidade} \cdot PM_{\text{solvente}}$$

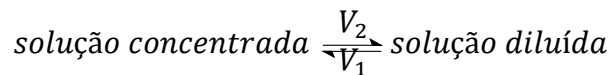
$$\Delta T_c = m \cdot PM_{\text{solvente}} \cdot \frac{RT_{\text{solvente}}^{\circ 2}}{\Delta \bar{H}_{\text{cong}}^{\circ}}$$

$$\Delta T_c = m \cdot K_c$$

6.7.4 Pressão osmótica

O fenômeno da osmose foi descrito por Nollet em 1748 e consiste na passagem do solvente através de uma membrana semi-permeável (não permite a passagem do soluto) de uma solução mais diluída para uma solução mais concentrada.

Existe uma tendência de se igualar as duas concentrações nas duas soluções. No início do processo $V_1 > V_2$ e ao atingir o equilíbrio $V_1 = V_2$.



A pressão osmótica (π) é a pressão que deve ser aplicada na solução a fim de impedir o fluxo do solvente. Corresponde a diferença de pressão existente entre as duas soluções em equilíbrio.

O equilíbrio envolvendo o cálculo de π é o estabelecido entre o solvente praticamente puro (A), submetido a uma pressão (P), e o solvente presente na solução concentrada, submetido a uma pressão $P + \pi$, sendo as soluções separadas por uma membrana semi-permeável.

Condições de equilíbrio

$$\mu_A(P) \cdot X_A \cong 1 = \mu_A(P + \pi) \cdot X_A$$

$$\text{Solução diluída: } \mu_A(P) = \mu_A(P + \pi); \mu_A(P) = \mu_A^{\circ}(P);$$

$$\text{Então } \mu_A^{\circ}(P) = \mu_A(P + \pi).$$

$$\text{Lembrando que: } \mu_A = \mu_A^{\circ} + RT \ln X_A$$

$$\begin{aligned}\mu_A(P)_{diluída} &\cong \mu_A^\circ(P) \\ \mu_A(P) &= \mu_A^\circ(P) + RT \ln X_A \\ \mu_A(P) &= \mu_A^\circ(P + \pi) + RT \ln X_A \quad \text{Eq. 1}\end{aligned}$$

Efeito da pressão em condições isotérmicas

$$\begin{aligned}dG &= VdP - SdT \quad dT = 0 \quad dG = VdP \\ G &= \mu \cdot n \quad d\mu = \bar{V}dP \\ \int_{\mu_A(P)}^{\mu_A(P+\pi)} d\mu &= \int_P^{P+\pi} \bar{V}dP \\ \mu_A(P + \pi) - \mu_A(P) &= \int_P^{P+\pi} \bar{V}dP \quad \text{Eq. 2}\end{aligned}$$

Então:

$$\begin{aligned}-RT \ln X_A &= \int_P^{P+\pi} \bar{V}dP \\ -RT \ln(1 - X_B) &= \int_P^{P+\pi} \bar{V}dP \\ RTX_B &= \int_P^{P+\pi} \bar{V}dP\end{aligned}$$

Se ΔP é pequena; \bar{V} é constante no intervalo:

$$\begin{aligned}RTX_B &= \bar{V}[(P + \pi) - P] \\ RTX_B &= \bar{V}\pi \\ \pi &= \frac{RTX_B}{\bar{V}} \\ V &= \bar{V} \cdot n \quad \rightarrow \quad \bar{V} = \frac{V}{n} \\ X_{B_{sol.diluída}} &= \frac{n_B}{n_B + n_A} \cong \frac{n_B}{n_A} \\ \bar{V} &= \frac{V_A}{n_A}\end{aligned}$$

$$\pi = \frac{RT^{n_B/n_A}}{V_A/n_A} = \frac{RTn_B}{V_A} \quad \text{eq. de Van'tHoff para sol. líq. diluídas}$$

Essa equação é idêntica à apresentada pelos gases ideais, substituindo a pressão (P) pela pressão osmótica (π).

$$PV = nRT \quad P = nRT/V$$

Pode ainda ser vista como $\pi = [B]RT$.

A pressão osmótica pode ser utilizada para determinar o peso molecular dos solutos dissolvidos, da mesma forma que a equação dos gases ideais é utilizada para calcular o peso molecular dos gases (osmometria).

$$\pi = \frac{n_s RT}{V_s} \quad n = m/PM$$

$$\pi = \frac{RT}{V_s} \cdot \frac{m_s}{PM_s}$$

As soluções envolvendo polímeros e proteínas desviam bastante da idealidade, sendo que se assume que a equação de Van't Hoff é somente o 1º termo de uma expansão como a equação do Virial:

$$\pi = [B]RT\{1 + B[B] + \dots\}$$

6.8 ELETRÓLITOS

Definição

São substâncias, particularmente sais, ácidos e bases inorgânicos, que quando dissolvidos em um solvente apropriado conduzem eletricidade, em diversas extensões.

Eletrólitos fortes: alta condução de eletricidade; completa dissolução (ou quase).

Eletrólitos fracos: baixa condução de eletricidade; fraca dissolução.

Soluções eletrolíticas

São soluções que, devido a presença de íons livres, conduzem eletricidade, que também apresentam propriedades coligativas (abaixamento da pressão de vapor, elevação do ponto de ebulição, abaixamento do ponto de congelamento e pressão osmótica), mas não obedecem as mesmas relações deduzidas para as soluções não eletrolíticas.

Por que?

- 1) Os efeitos da adição do soluto não volátil são mais intensos nas soluções eletrolíticas;
- 2) As soluções de eletrólitos fortes apresentam desvios significativos do comportamento ideal, mesmo em baixas concentrações, nas quais as soluções eletrolíticas já se comportariam idealmente (solução diluída ideal).

6.9 PROPRIEDADES COLIGATIVAS DAS SOLUÇÕES ELETROLÍTICAS - TEORIAS

As propriedades coligativas nas soluções eletrolíticas são mais intensas do que nas soluções não eletrolíticas, nas mesmas concentrações. A fim de se comparar as propriedades coligativas desses dois tipos de soluções, Van't Hoff sugeriu um fator i :

$$i = \frac{\text{prop. colig. da sol. eletrolítica}}{\text{prop. colig. da sol. não eletrolítica}}$$

Aplicando esta definição de i , tem-se que:

$$i = \frac{\Delta T_{fe}}{\Delta T_{fne}} = \frac{\Delta T_{ce}}{\Delta T_{cne}} = \frac{\Delta P_e}{\Delta P_{ne}} = \frac{\pi_e}{\pi_{ne}}$$

$$\Delta P_e = i \Delta P_{ne} = i P \chi_s$$

$$\Delta T_c = i \Delta T_{cne} = i K_e m$$

$$\pi_e = i \pi_{ne} = i \mu_s RT / V_s$$

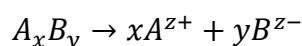
$$\Delta T_f = i K_f m$$

6.9.1 Teoria da dissolução eletrolítica

Os eletrólitos, quando em solução, são dissociados em partículas carregadas eletricamente (íons), de forma que a carga total dos íons positivos (cátions) seja igual a dos íons negativos (ânions).

A teoria desenvolvida por Arrhenius considerava a existência de eletrólitos fortes (elevada dissociação) e fracos (baixa dissociação) e se baseava na idéia da dissociação eletrolítica parcial para explicar o comportamento das propriedades coligativas das soluções eletrolíticas.

Quando uma substância se dissocia em um solvente, o número de partículas carregadas e móveis em solução aumentam. A ação iônica afeta as propriedades coligativas, sendo assim é possível calcular o grau de ionização de um eletrólito a partir de suas propriedades coligativas ou a partir do fator i de Van't Hoff.



$$m - m_\alpha = m(1 - \alpha)$$

Onde:

m = molalidade inicial do eletrólito

α = grau de dissociação

$m\alpha$ = nº de mols de $A_x B_y$ dissociado

$$m_T = m(1 - \alpha) + x(m_\alpha) + y(m_\alpha)$$

$$m_T = m - m_\alpha + x(m_\alpha) + y(m_\alpha)$$

$$m_T = m - m_\alpha(1 - x - y)$$

$$m_T = m(1 - \alpha(1 - x - y)) \quad \text{ou} \quad m_T = m[1 + \alpha(r_T - 1)] \quad r_T = x + y$$

Onde: m_T = molalidade total e $r_T = n^\circ$ total de íons

Aplicando a m_T no ponto de congelamento:

$$\begin{aligned}\Delta T_{c_{ne}} &= K_c m_T \\ \Delta T_{c_{ne}} &= K_c m [1 + \alpha(r_T - 1)] \\ \alpha &= \frac{\Delta T_{c_{ne}} / K_c (m - 1)}{(V_T - 1)} = \frac{\Delta T_c - K_c m}{(V_T - 1) K_c m}\end{aligned}$$

Lembrando que $\Delta T_{c_{ne}} = i K_c m$, então $i = 1 + \alpha(r_T - 1)$:

$$\alpha = i - 1 / r_T - 1 \quad \text{Fator de Van'tHoff}$$

A equação acima é aplicável a qualquer propriedade coligativa, predizendo que o valor de i para soluções eletrolíticas a $T = 0^\circ\text{C}$ é:

$$i = V_T (1 - 0,375z + z - \sqrt{\mu})$$

6.9.1.1 Falhas da Teoria de Arrhenius

A teoria só apresenta bons resultados quando aplicada a soluções de eletrólitos fracos. Devido as concentrações iônicas serem baixas nas soluções eletrolíticas fracas, consequentemente as forças intermoleculares também o são ($F = kq^+q^- / d^2$). Dessa forma há um pequeno desvio em relação ao comportamento ideal.

Ao considerar que soluções eletrolíticas fortes (elevada dissociação, elevada condução) se comportassem idealmente, apesar de altamente diluídas, Arrhenius não levou em conta as atrações eletrostáticas entre as partículas carregadas eletricamente, as quais exercem um efeito significativo na movimentação e, consequentemente, na distribuição dos íons.

Sendo assim essa teoria é aplicada à eletrólitos fracos, nos quais os efeitos das atrações interiônicas são fracos devido ao pequeno número de íons.

6.9.2 Teoria da Atração Interiônica

A teoria desenvolvida por Debye-Hückel considera que os eletrólitos fortes estão completamente dissociados em íons, ou seja, os desvios do comportamento ideal são decorrentes das interações elétricas entre os íons (forças coulombianas $F = Kq_1q_2 / d^2$) (Fig 6.16).

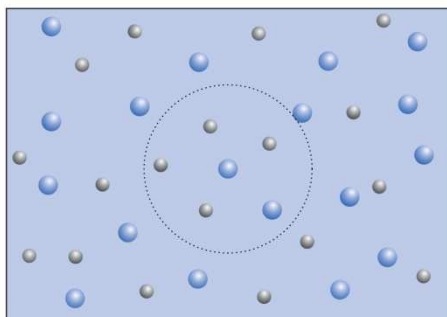


Figura 6.16: Teoria de Debye-Hückel (ATKINS, 1999).

Esta teoria explica o comportamento das soluções eletrolíticas fortes e faz considerações sobre o seu comportamento cinético e termodinâmico, pois diferentemente de Arrhenius, Debye-Huckel acreditavam que os eletrólitos fortes, pelo menos em soluções diluídas, são completamente ionizados. Sendo assim, os desvios da idealidade decorrem da distribuição desigual dos íons, provocada pelas forças coulombianas.

A fim de determinar as propriedades das soluções eletrolíticas é necessário calcular a energia livre extra proveniente das interações eletrostáticas. Como cátions e ânions não se distribuem uniformemente na solução, na vizinhança de cada íon existe um excesso de íons de carga oposta, apesar de todas as soluções serem eletricamente neutras.

A atmosfera iônica é uma nuvem esférica na qual o excesso de íons contrários apresenta carga líquida igual em magnitude e oposta em carga à do íon central. A natureza dessa atmosfera depende da valência, da concentração, da temperatura e da constante dielétrica (D) dos íons.

O raio médio da atmosfera iônica (\bar{r}) é denominado comprimento de Debye e pode ser entendido como uma medida aproximada da espessura da atmosfera iônica.

$$\bar{r} = \frac{1}{k}; \quad k \rightarrow \text{constante de Boltzmann}$$

$$k \propto I; \quad I \rightarrow \text{força iônica}; \quad \uparrow I \quad \downarrow \bar{r}$$

A força iônica é uma medida do efeito da concentração de íons em solução.

$$I = \frac{1}{2} \sum_i Z_i^2 m_i$$

$$I = \frac{1}{2} (m_+ Z_+^2 + m_- Z_-^2)$$

Sob hipótese de que os afastamentos da idealidade por parte da solução iônica diluída sejam determinados inteiramente pelas interações elétricas, pode-se mostrar que a energia elétrica extra por íons é simplesmente $RT \ln \gamma_i$ (γ_i = coeficiente de atividade iônica convencional).

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_i$$

$$\mu_i = \mu_i(\text{ideal}) + \mu_i(\text{elétrico})$$

$$\mu_i(\text{ideal}) = RT \ln X_i + \mu_i^\circ$$

$$\mu_i(\text{elétrico}) = RT \ln \gamma_i; \quad \frac{R}{N_o} = k; \quad N_o = n^\circ \text{ de Avogadro}$$

As propriedades dos eletrólitos são determinadas pela interação entre o íon central e a sua atmosfera iônica ($\downarrow \mu, \downarrow G$).

O problema é calcular o potencial elétrico médio (U) de um dado íon da solução devido aos outros íons. Conhecendo-se esse valor, pode-se calcular o trabalho que deve ser realizado para carregar reversivelmente os íons que será a energia livre resultante das interações eletrostáticas.

A energia elétrica extra está relacionada ao coeficiente de atividade iônica média, já que ambos medem o desvio da idealidade.

$$G = G^\circ + RT \ln \gamma_\pm$$

$$\mu = \mu^\circ + RT \ln \gamma_\pm$$

$$\gamma_\pm = \text{coeficiente de atividade iônica média}$$

6.9.2.1 Lei Limite de Debye-Hückel

Esta lei expressa os coeficientes de atividade iônica média dos eletrólitos em termos das interações eletrostáticas existentes entre os íons em solução.

$$\ln \gamma_{\pm} = -|Z_+ Z_-| \cdot A \cdot I^{1/2}$$

Onde: A = constante adimensional, depende da permissividade e temperatura.

$$A = \frac{e^3}{2,303(DkT)^{3/2}} \sqrt{\frac{2\pi N}{N_0 T_0}}$$

Esta lei é chamada de limite devido a mesma ser obedecida somente por soluções iônicas muito diluídas; acima de 0,005 molal, os desvios tornam-se significativos (Fig. 6.17).

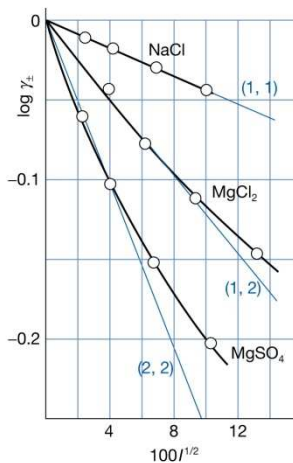


Figura 6.17: Lei limite de Debye-Hückel (ATKINS, 1999).

A teoria fornece uma representação do comportamento limite dos coeficientes de atividade em soluções iônicas muito diluídas, além de prever as suas estruturas.

A limitação da teoria é proveniente de certas simplificações matemáticas, as quais reduzem a sua aplicabilidade.

6.9.2.2 Lei Estendida de Debye-Hückel

Esta lei leva em consideração o tamanho finito dos íons, já que o efeito das forças repulsivas entre íons próximos é significativo (efeito do tamanho iônico) (Fig. 6.18).

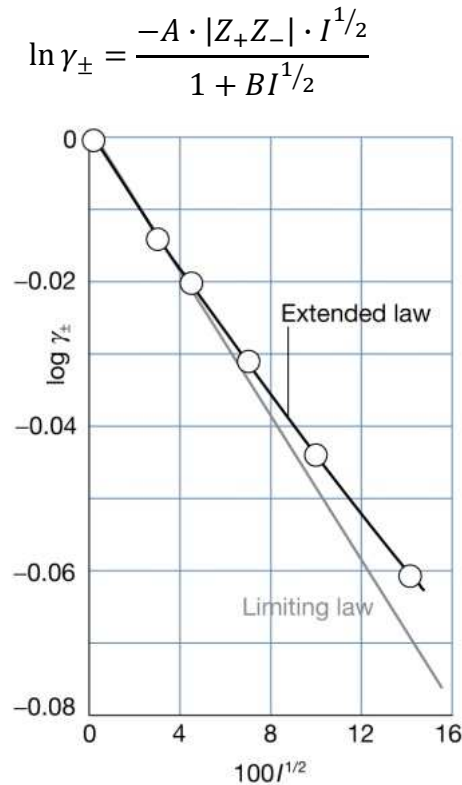


Figura 6.18: Lei estendida de Debye-Hückel (ATKINS, 1999).

Onde: B = constante adimensional, pode ser interpretada como uma medida de maior aproximação possível entre os íons.

$$B = \sqrt{\frac{8\pi N e^2}{N_0 T_0 D k T}}$$

Nessa teoria o valor de i , para soluções eletrolíticas a $T = 0^\circ\text{C}$, é dado por :

$$i = N_T (1 - 0,735 Z_+ Z_- \sqrt{\mu})$$

Mesmo essa lei, quando aplicada a soluções de alta concentração (molalidade), apresenta desvios significativos.

6.9.3 Resumo do Problema das Soluções Eletrolíticas

Para eletrólitos fracos (baixa concentração de íons), o fator dominante é a dissolução parcial, portanto, a teoria de Arrhenius é adequada. Para eletrólitos fortes (alta concentração de íons), o fator dominante é a interação interiônica, portanto, a teoria de Debye-Hückel é adequada.

Tabela 1: Constantes de Debye-Hückel (A e B) quando o solvente for a água.

T (°C)	A	B
0	0,4883	$0,3241 \cdot 10^8$
15	0,5002	$0,3267 \cdot 10^8$
25	0,5091	$0,3286 \cdot 10^8$
40	0,5241	$0,3318 \cdot 10^8$
55	0,5410	$0,3353 \cdot 10^8$
70	0,5599	$0,3392 \cdot 10^8$

6.9.4 Lei de distribuição de Nernst

Estados nos quais uma substância pode se distribuir entre dois solventes diferentes representam, no equilíbrio a razão entre as atividades, em condições isotérmicas, desta substância nos diferentes meios.

$$\frac{a_z \rightarrow B}{a_z \rightarrow A} = K \quad z \rightarrow \text{substância}; A \text{ e } B \rightarrow \text{solventes.}$$

Ex: I_2 (sólido) \rightarrow apolar; $CCl_4 \rightarrow$ apolar; $H_2O \rightarrow$ polar

O iodo se distribui entre a água e o tetracloreto de carbono, mas após agitação, o iodo é completamente extraído da água para o tetracloreto de carbono.

Representação:

$$G_{I_2 \rightarrow H_2O} = G_{I_2 \rightarrow H_2O}^\circ + RT \ln a_{I_2 \rightarrow H_2O}$$

$$\mu_{I_2 \rightarrow H_2O} = \mu_{I_2 \rightarrow H_2O}^\circ + RT \ln a_{I_2 \rightarrow H_2O}$$

$$\mu_{I_2 \rightarrow CCl_4} = \mu_{I_2 \rightarrow CCl_4}^{\circ} + RT \ln a_{I_2 \rightarrow CCl_4}$$

No equilíbrio (T e P constantes):

$$\begin{aligned} \mu_{I_2 \rightarrow H_2O} &= \mu_{I_2 \rightarrow CCl_4} \\ \mu_{I_2 \rightarrow H_2O}^{\circ} + RT \ln a_{I_2 \rightarrow H_2O} &= \mu_{I_2 \rightarrow CCl_4}^{\circ} + RT \ln a_{I_2 \rightarrow CCl_4} \\ \mu_{I_2 \rightarrow H_2O}^{\circ} - \mu_{I_2 \rightarrow CCl_4}^{\circ} &= RT \ln \left(\frac{a_{I_2 \rightarrow CCl_4}}{a_{I_2 \rightarrow H_2O}} \right) \\ \ln \left(\frac{a_{I_2 \rightarrow CCl_4}}{a_{I_2 \rightarrow H_2O}} \right) &= \frac{\mu_{I_2 \rightarrow H_2O}^{\circ} - \mu_{I_2 \rightarrow CCl_4}^{\circ}}{RT} = cte \\ \frac{a_{I_2 \rightarrow CCl_4}}{a_{I_2 \rightarrow H_2O}} &= K \quad \text{equação de Nernst} \end{aligned}$$

Onde: K é o coeficiente de distribuição ou de partição do soluto entre dois solventes não miscíveis. É uma função dependente da natureza das espécies químicas envolvidas e da temperatura. Sendo assim, essa lei só é completamente obedecida em soluções de baixas concentrações.

Quando a solução é ideal ou diluída ideal, tem-se:

$$a = X \cdot \gamma \quad \gamma = 1$$

$$a = X$$

$$\frac{C_{I_2 \rightarrow CCl_4}}{C_{I_2 \rightarrow H_2O}} = K$$

Nernst já havia percebido que a lei não poderia ser aplicada à soluções concentradas. Esta restrição estava relacionada com as possíveis modificações (dissociação ou associação) decorrentes das forças intermoleculares sofridas pelo soluto.

Dissociação-Associação

Dissociação: Caso o soluto se dissocie em íons ou em moléculas simples.

Associação: Caso o soluto se associe formando moléculas mais complexas.

A lei de distribuição de Nernst não pode ser utilizada para determinar a concentração total dos íons em solução.

Situação 1:

Substância Z dissolve-se em um solvente A sem alterar sua forma molecular (sem associação ou dissociação), mas também dissolve-se no solvente B, no qual apresenta associação parcial.

Nesse caso, K não pode ser calculado pela concentração total nas duas fases.

$$K \neq [Z]_A / [Z]_B$$

Situação 2:

Substância Z se distribui entre dois solventes (A e B) sem sofrer alteração (associação e/ou dissociação) e sem reagir com os solventes.

Nesse caso, é possível calcular o peso molecular da substância:

$$PM = m_{(g)} \left(\frac{KV_1}{KV_1 + V_2} \right)^n$$

Onde:

V_1 e V_2 são os volumes dos solventes;

n é o número de extrações;

K é a constante de distribuição $K = [Z]_A / [Z]_B$;

M é a massa do soluto remanescente após as extrações.

Exercícios

1. Uma solução contém 5 g de uréia em 100 g de água. Qual será a pressão de vapor desta solução, a 25°C, quando a pressão de vapor da água pura é de 23,756 torr ?

2. A 25°C, 10,50 l de nitrogênio puro, medidos a 760 torr, são passados através de uma solução aquosa de um soluto não-volátil, e a solução perde 0.2455 g em

peso. Se a pressão total acima da solução é de 760 torr, quais são a pressão de vapor da solução e a fração molar do soluto ?

3. Quando 0,5550 g de um soluto não-volátil, de massa molecular 110,1, é dissolvido em 100 g de um solvente de massa molecular 94,10 e ponto de congelamento 45°C , há um abaixamento de $0,382^{\circ}\text{C}$ em seu ponto de congelamento. Em uma segunda situação 0,4372 g de um soluto desconhecido é dissolvido em 96,5 g do mesmo solvente, o abaixamento do ponto de congelamento é de $0,467^{\circ}\text{C}$.

A partir destes dados, calcular:

- (a) a constante crioscópica do solvente;
- (b) a massa molecular do soluto desconhecido;
- (c) o calor de fusão do solvente por mol.

4. A pressão de vapor de uma solução aquosa, a 25°C , é 23,45 torr. Calcular sua pressão osmótica, sabendo-se que a pressão de vapor da água pura, a 25°C , é de 23,756 torr.

5. Uma solução aquosa 0,4 m de K_2SO_4 congela a $-1,52^{\circ}\text{C}$. Considerando que i é constante com a temperatura, calcular a pressão de vapor, a 25°C , e o ponto normal de ebulição da solução.

6. Ao se dissolverem 2 g de hidrocarboneto não-volátil com 94,41% de carbono em 100 g de benzeno, a pressão de vapor do benzeno diminui de 74,66 para 74,01 torr, a 20°C . Calcular a fórmula empírica do hidrocarboneto.

7. Calcular a força iônica das seguintes soluções:

- a) NaCl 0,1M
- b) CuSO_4 0,1M
- c) Uma solução contendo Na_2HPO_4 0,1M e NaH_2PO_4 0,1M

8. Calcular o coeficiente de atividade iônica médio de uma solução de LiCl 0,01M em condições de $T = 0^{\circ}\text{C}$, sabendo que $A = 0,488$.
9. Calcular a constante A da solução de NaCl 0,01M, sabendo que o coeficiente de atividade iônica médio é igual a 0,859.
10. O coeficiente de atividade iônica médio do HBr em 3 soluções diluídas - 5,0 mmol/Kg, 10 mmol/Kg e 20 mmol/Kg, a $T = 25^{\circ}\text{C}$, são respectivamente 0,930, 0,907 e 0,879. Estimar o valor da constante B .
11. Qual a molalidade do CuSO_4 , o qual apresenta a mesma força iônica do HCl (aq.), cuja concentração é de 1,0 mol/Kg?

CAPÍTULO 7 - EQUILÍBRIO
QUÍMICO E EQUILÍBRIO IÔNICO
EM SOLUÇÕES AQUOSAS

7 EQUILÍBRIO QUÍMICO E EQUILÍBRIO IÔNICO EM SOLUÇÕES AQUOSAS

7.1 INTRODUÇÃO

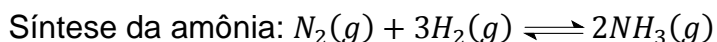
As reações químicas se deslocam para um equilíbrio dinâmico no qual reagentes e produtos estão presentes, e continuam até que a composição da mistura de reação corresponda a um mínimo de energia livre.

Nesse capítulo, serão estudados os equilíbrios homogêneo e heterogêneo, os fatores que provocam o deslocamento desse equilíbrio e a termodinâmica do mesmo.

7.2 REAÇÃO REVERSÍVEL

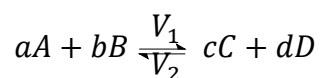
É toda reação em que os produtos também reagem entre si, regenerando os reagentes. Portanto, uma reação reversível pressupõe a existência de duas reações, que se verificam simultaneamente, porém, em sentidos opostos.

Exemplo:



7.3 EQUILÍBRIO QUÍMICO

Considere a seguinte reação reversível genérica:



Onde: v_1 = velocidade da reação direta

v_2 = velocidade da reação inversa

No início da reação, as concentrações de A e B são máximas e a velocidade da reação direta, v_1 , é também máxima (Lei de Ação das Massas). Porém, com o decorrer do tempo, as concentrações de A e B diminuem, o mesmo acontecendo com a velocidade v_1 .

Quanto à reação inversa, no início, ela não existe ($v_2 = 0$), porém, à medida que as concentrações de C e D vão aumentando, os valores de v_2 também aumentam.

Veja através do gráfico abaixo (Fig. 7.1):

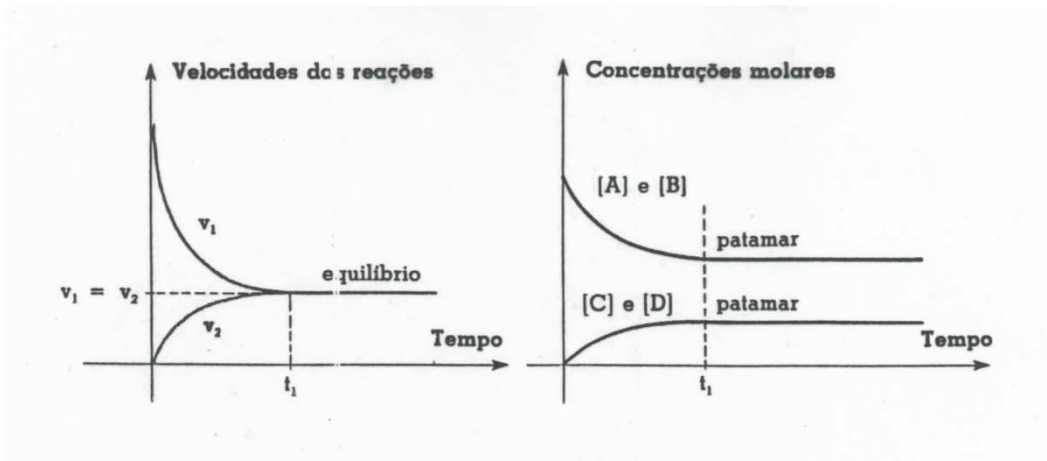


Figura 7.1: Representação esquemática do equilíbrio químico.

OBS: no gráfico das concentrações, as duas curvas podem se cruzar, dependendo da facilidade de formação dos produtos C e D.

7.4 GRAU DE EQUILÍBRIO

O grau de equilíbrio (α) é a relação entre o número de mols consumidos de um reagente e o número de mols inicial desse reagente.

$$\alpha = (\text{n}^\circ \text{ de mols consumidos} / \text{n}^\circ \text{ de mols inicial})$$

α é um número puro (não tem unidade)

7.5 CONSTANTE DE EQUILÍBRIO EM FUNÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES

Considere o seguinte equilíbrio genérico:



Vamos admitir que a reação seja elementar (sem etapas intermediárias) e aplicar as equações de velocidade para v_1 e v_2 (Lei de Ação das Massas):

$v_1 = k_1[A]^a \cdot [B]^b$; $v_2 = k_2[C]^c \cdot [D]^d$, onde k_1 e k_2 são as constantes de velocidade.

Como no equilíbrio, as duas velocidades são iguais, tem-se:

$$\begin{aligned}v_1 &= v_2 \\k_1[A]^a \cdot [B]^b &= k_2[C]^c \cdot [D]^d \\ \frac{k_1}{k_2} &= \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b}\end{aligned}$$

Substituindo a relação das duas constantes de velocidade por uma só, chamada **constante de equilíbrio (K_c)**, tem-se:

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

Onde $K_c = \frac{k_1}{k_2}$ (por convenção).

Pelo fato de as constantes de velocidade k_1 e k_2 dependerem apenas da temperatura, concluímos que a constante de equilíbrio também depende apenas da temperatura.

Unidade de $K_c \rightarrow (\text{mol/L})^{\Delta n}$

$\Delta n = (c + d) - (a + b)$, que pode ser (+), (-) ou nulo.

7.6 CONSTANTE DE EQUILÍBRIO EM FUNÇÃO DAS PRESSÕES PARCIAIS

K_p é aplicável apenas a equilíbrios gasosos.

Neste caso, não usaremos a concentração e sim a pressão parcial, que é a pressão que um componente teria se, sozinho, ocupasse o volume total da mistura, à mesma temperatura.

Considere um recipiente contendo uma mistura de dois gases A e B, com as variáveis de estado P, V e T, e o número de mols $n_A + n_B$.

Imaginemos que o gás B seja retirado do recipiente, permanecendo apenas o gás A. A nova pressão, indicada no manômetro (p_A), chama-se, por definição, **pressão parcial do gás A**, na sua mistura original com B.

As fórmulas da pressão parcial são:

$$p_A = x_A \cdot P \quad p_A \cdot V = n_A \cdot R \cdot T \quad P = p_A + p_B$$

Onde:

$x_A = n_A / n_{\text{total}} \rightarrow$ fração molar do gás A na mistura (sem unidade)

$n_{\text{total}} = n_A + n_B \rightarrow$ número total de mols

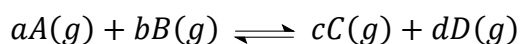
$$x_A + x_B = 1$$

$$T \text{ (K)} = t + 273,15$$

$R = 0,082 \text{ atm.L / mol.K} = 62,3 \text{ mmHg.L / mol.K}$ (constante universal dos gases)

• Fórmula da constante de equilíbrio em função das pressões parciais

Consideremos o seguinte equilíbrio genérico gasoso:



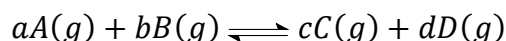
Por definição, a constante de equilíbrio em função das pressões parciais de cada componente do sistema é dada por:

$$K_p = \frac{p_C^c \cdot p_D^d}{p_A^a \cdot p_B^b}, \text{ onde } p \text{ é a pressão parcial}$$

Unidade de $K_p \rightarrow (\text{atm})^{\Delta n}$, onde $\Delta n = (c + d) - (a + b)$

7.7 RELAÇÃO ENTRE K_p E K_c

Para o equilíbrio gasoso genérico abaixo,



é válida a relação $K_p = K_c \cdot (RT)^{\Delta n}$, onde:

$$R = 0,082 \text{ atm.L / mol.K} \quad T \text{ (K)} = t + 273,15$$

$$\Delta n = (c + d) - (a + b)$$

7.8 INTERPRETAÇÃO DAS CONSTANTES DE EQUILÍBRIO

Se $K < 1 \rightarrow$ a concentração dos reagentes predomina

Se K é grande \rightarrow a formação do produto é muito favorecida.

K depende da temperatura (25 °C)



$$K = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b} \rightarrow \text{ sistema em equilíbrio}$$

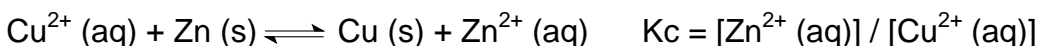
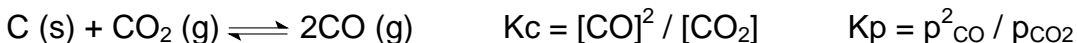
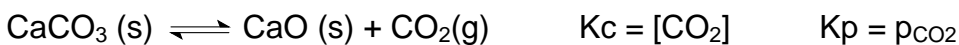
Se $\frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b} < K \rightarrow$ os reagentes estão em excesso em relação aos valores da equação (deslocamento \rightarrow).

Se $\frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b} > K \rightarrow$ há excesso dos produtos em relação aos valores da equação (deslocamento \leftarrow).

7.9 EQUILÍBRIOS HETEROGÊNEOS

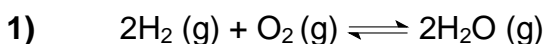
São equilíbrios em que os componentes se encontram em estados físicos diferentes (duas ou mais fases). A concentração dos sólidos é considerada constante.

Exemplos:

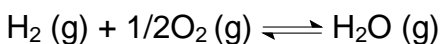


K_p não existe porque o equilíbrio não é gasoso.

Outros exemplos:



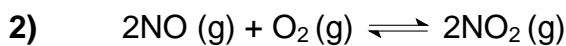
$$K_1 = \frac{[\text{H}_2\text{O}]^2}{[\text{H}_2]^2 \cdot [\text{O}_2]}$$



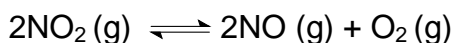
$$K_2 = \frac{[H_2O]}{[H_2] \cdot [O_2]^{1/2}}$$

Comparando as duas expressões, tem-se: OBS expressões de K_1 e K_2

$$K_2 = K_1^{1/2}.$$



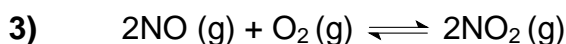
$$K_1 = \frac{[NO_2]^2}{[NO]^2 \cdot [O_2]}$$



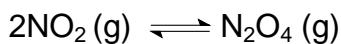
$$K_2 = \frac{[NO]^2 \cdot [O_2]}{[NO_2]^2}$$

Comparando as duas expressões, tem-se:

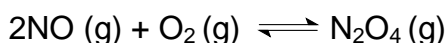
$$K_2 = \frac{1}{K_1}.$$



$$K_1 = \frac{[NO_2]^2}{[NO]^2 \cdot [O_2]}$$



$$K_2 = \frac{[N_2O_4]}{[NO_2]^2}$$



$$K_3 = \frac{[N_2O_4]}{[NO]^2 \cdot [O_2]}$$

Comparando as três expressões, tem-se:

$$K_3 = K_1 \cdot K_2.$$

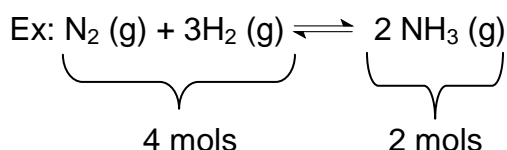
7.9 DESLOCAMENTO DO EQUILÍBRIO. PRINCÍPIO DE LE CHATELLIER

Se um equilíbrio é perturbado pela variação de concentração, temperatura ou pressão, ele se desloca para um novo estado de equilíbrio, coerente com o sentido da perturbação.

Quando se exerce uma ação sobre um sistema em equilíbrio, ele se desloca no sentido que produz a minimização da ação exercida.

• Influência da variação da pressão

Pelo princípio de Le Chatellier, um aumento da pressão desloca o equilíbrio no sentido da reação que produz uma diminuição da pressão, e vice-versa.

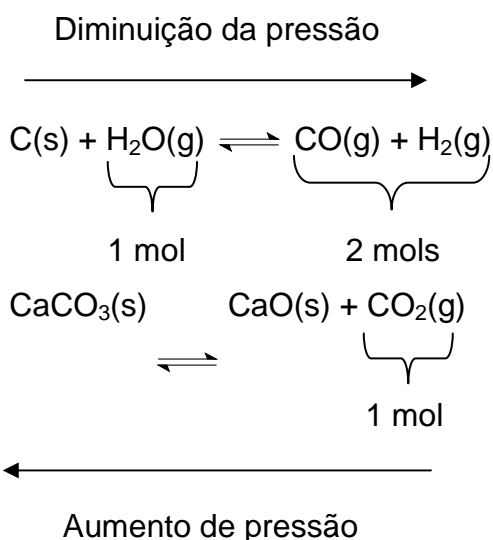


Um aumento da pressão desloca o equilíbrio acima no sentido da reação direta (formação de NH_3), porque nesse sentido há diminuição do número de mols do gás, e, conseqüentemente, uma diminuição da pressão do gás.

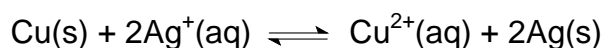
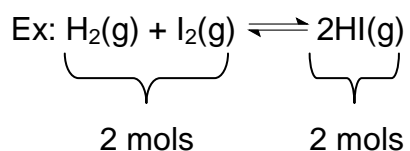
Se p diminui, o equilíbrio será deslocado no sentido inverso.

OBS: em equilíbrios em que há participantes gasosos e não gasosos, procede-se como se o sistema fosse constituído somente pelos participantes gasosos.

Ex:



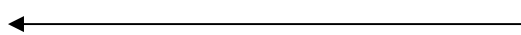
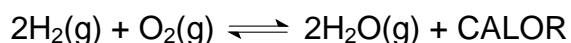
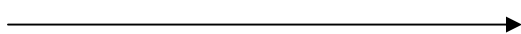
OBS: a variação de p não tem influência nos equilíbrios não gasosos, nem nos equilíbrios gasosos que ocorrem sem variação de volume.



- Influência da variação de temperatura

Um aumento de temperatura desloca o equilíbrio no sentido da reação endotérmica (Fig. 7.2) e uma diminuição da temperatura desloca o equilíbrio no sentido da reação exotérmica (Fig. 7.3).

Ex: Abaixamento da temperatura



Elevação da temperatura

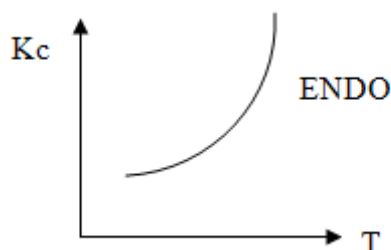


Figura 7.2: Representação esquemática do equilíbrio químico em reações endotérmicas.

Reação direta → $\Delta H < 0$

Reação inversa → $\Delta H > 0$

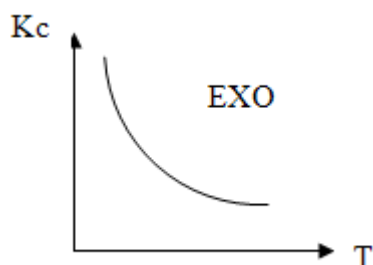


Figura 7.3: Representação esquemática do equilíbrio químico em reações exotérmicas.

- Influência da concentração

Um aumento da concentração de uma das substâncias participantes desloca o equilíbrio no sentido da reação que produz uma diminuição da concentração dessa substância, portanto, no sentido da reação em que tal substância é consumida.

Uma diminuição da concentração desloca o equilíbrio no sentido da reação que produz um aumento de sua concentração, portanto, no sentido da reação em que tal substância é formada.

Ex:



Aumentando [A] ou [B] desloca o equilíbrio \longrightarrow

Diminuindo [A] ou [B] desloca o equilíbrio \longleftarrow

Aumentando [C] ou [D] desloca o equilíbrio \longleftarrow

Diminuindo [C] ou [D] desloca o equilíbrio \longrightarrow

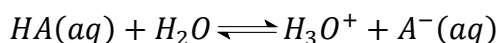
- Influência do catalisador

O catalisador aumenta **igualmente** a velocidade das reações direta e inversa. O catalisador não altera o estado final do equilíbrio, ou seja, não o desloca.

7.10 EQUILÍBRIO IÔNICO. CONSTANTE DE IONIZAÇÃO DE UM ÁCIDO

Sabemos que a ionização de um ácido em água é uma reação reversível, na qual se estabelece um equilíbrio com participação de íons (equilíbrio iônico).

Considerando um monoácido qualquer HÁ, tem-se:



Como a água é o solvente, $[H_2O]$ é muito grande, portanto considerada constante.

Aplicando a fórmula da constante K_c , tem-se:

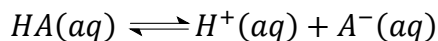
$$K_c = [H_3O^+] \cdot [A^-] / [HA] \cdot [H_2O]$$

$$K_c \cdot [H_2O] = [H_3O^+] \cdot [A^-] / [HA]$$

$K_c \cdot [H_2O] = K_a$, constante de ionização do ácido HA

$$K_a = [H_3O^+] \cdot [A^-] / [HA]$$

De maneira simplificada:

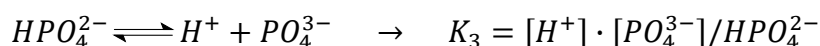
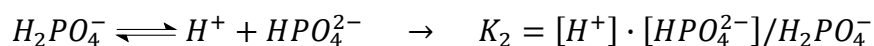
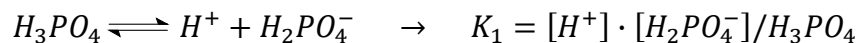


$$K_a = [H^+] \cdot [A^-] / [HA]$$

Ex: $CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COO^- + H^+$

$$K_a = [H^+] \cdot [CH_3COO^-] / [CH_3COOH]$$

Para poliacidos, tem-se:



Nos poliacidos: $K_1 > K_2 > K_3$ e $\alpha_1 > \alpha_2 > \alpha_3$.

A constante K_a só depende da temperatura e, quanto mais alto for o seu valor, maior é a concentração do cátion hidrogênio, indicando maior grau de ionização do ácido (eletrólito).

Como a intensidade de ionização (ou concentração de H^+) indica a força de um ácido, temos a seguinte convenção:

- ✓ ácidos fortes $\rightarrow K_a > 1$
- ✓ ácidos semi-fortes $\rightarrow 1 > K_a > 10^{-4}$
- ✓ ácidos fracos $\rightarrow K_a < 10^{-4}$

Existe também a convenção baseada no grau de equilíbrio ou grau de ionização (α).

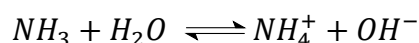
$\alpha = (\text{n}^\circ \text{ de mols ionizados} / \text{n}^\circ \text{ de mols inicialmente dissolvidos}) \times 100$.

ácidos fortes $\rightarrow \alpha > 50\%$

ácidos semi-fortes $\rightarrow 50\% \geq \alpha \geq 5\%$

ácidos fracos $\rightarrow \alpha \leq 5\%$

Para bases, tem-se:



$$K_b = [NH_4^+] \cdot [OH^-] / [NH_3]$$

OBS: como K_a e K_b são muito pequenos, usa-se:

$$\mathbf{pKa = -\log Ka \quad e \quad pKb = -\log Kb.}$$

- Relação entre K_a , α e a concentração em quantidade de matéria/volume (M) de uma solução ácida

Vamos supor que n mols de HA sejam dissolvidos em água, produzindo V litros de solução. Supondo que, dos n mols de HA introduzidos na água, apenas n_1 mols de HA se ionizem; tem-se então:

$$\alpha = \frac{n_1}{n} \rightarrow n_1 = \alpha \cdot n$$

	$HA \rightleftharpoons H^+ + A^-$		
Início	n	0	0
Ionizado	αn	αn	αn
Equilíbrio	$(n - \alpha n)$	αn	αn

$$K = \frac{[H^+] \cdot [A^-]}{[HA]} = \frac{\left[\frac{(\alpha \cdot n)}{V} \cdot \frac{(\alpha \cdot n)}{V} \right]}{\frac{(n - \alpha \cdot n)}{V}}$$

$$K = \frac{\left[\frac{(\alpha \cdot n)}{V} \cdot \frac{(\alpha \cdot n)}{V} \right]}{\frac{n(1 - \alpha)}{V}}$$

$$K = \left[\frac{\alpha^2}{(1 - \alpha)} \right] \cdot \frac{n}{V} \quad \text{ou} \quad K = \left[\frac{\alpha^2}{(1 - \alpha)} \right] \cdot [HA]_{inicial}$$

O grau de ionização de um ácido aumenta com a sua diluição.

Fórmula da Lei de Diluição de Ostwald

$$K_a = [\alpha^2 / 1 - \alpha] \cdot M = [\alpha^2 / 1 - \alpha] \cdot n/V$$

OBS:

1. As equações acima representam a Lei de Diluição de Ostwald. Quanto maior o valor de V (solução mais diluída) maior o valor de α (mais ionizado está o ácido HA).

2. Para eletrólitos fracos, α é muito pequeno e $(1 - \alpha)$ é ≈ 1 , então:

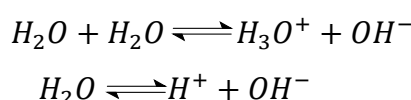
$$K = \alpha^2 \cdot [\text{eletrólito}]_{\text{inicial}}$$

3. $\text{HA} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{A}^-$ (eletrólito fraco)

Adicionando a sua solução um seu sal, $\text{BA} \rightleftharpoons \text{B}^+ + \text{A}^-$; a presença do novo A^- deslocará o primeiro equilíbrio para a esquerda (\leftarrow) tornando o ácido HA ainda menos dissociado (mais fraco). Isto é denominado **efeito do íon comum**.

7.11 CONSTANTE DE IONIZAÇÃO DA ÁGUA

Pelo fato de as moléculas de água serem eletricamente polares, elas sofrem pequena ionização.



$A_{(\text{H}_2\text{O})} \rightarrow$ é extremamente pequeno.

1L de $\text{H}_2\text{O} \rightarrow 1000\text{g}$ de $\text{H}_2\text{O} \rightarrow n = 1000/18 = 55,5$, mols H_2O .

Em $n = 55,5$ mols de $\text{H}_2\text{O} \rightarrow 10^{-7}$ mol de H^+ e 10^{-7} mol de OH^- estão ionizados.

Aplicando a fórmula da constante K_c , agora substituída por K_i , tem-se:

$$K_i = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] / [\text{H}_2\text{O}] \quad K_i = \text{constante de ionização}$$

Devido ao pequeno número de íons, podemos considerar a concentração da água constante e substituir o produto $K_i \cdot [\text{H}_2\text{O}] = K_w$ pela constante K_w (produto iônico da água). Então, tem-se:

$$K_w = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] \quad \text{Unidade: mol/L} \cdot \text{mol/L} = \text{mol}^2 \cdot \text{L}^{-2}$$

Por meio da condutividade elétrica da água, determinou-se o produto das concentrações molares dos dois íons:

$$K_w = [H^+] \cdot [OH^-] = 10^{-7} \cdot 10^{-7} = 10^{-14} \text{ mol}^2 \cdot \text{L}^{-2} \text{ (a } 25 \text{ }^\circ\text{C)}$$

Este valor recebe o nome de **produto iônico da água**, a 25 °C.

Podemos então comparar as concentrações de $[H^+]$ e $[OH^-]$:

Meio neutro $\rightarrow [H^+] = [OH^-] = 10^{-7}$

Meio ácido $\rightarrow [H^+] > [OH^-]$

Meio básico $\rightarrow [H^+] < [OH^-]$

7.12 pH e pOH

Convenção pH: identificação numérica simplificada das concentrações hidrogeniônicas das soluções ácidas ($[H^+] > 10^{-7}$) e básicas ($[H^+] < 10^{-7}$).

Por convenção, o potencial hidrogeniônico (pH) de uma solução é o logaritmo, com sinal trocado, da concentração hidrogeniônica molar:

$$\text{pH} = \text{colog } [H^+] = -\log [H^+] = \log (1/[H^+]); [H^+] = 10^{-\text{pH}}$$

Intervalos convencionados do pH, para os diferentes meios, são os seguintes:

Em meio ácido $\rightarrow 0 \leq \text{pH} < 7$

Em meio básico $\rightarrow 14 \geq \text{pH} > 7$

Em meio neutro $\rightarrow \text{pH} = 7$

Convenção pOH: identificação numérica simplificada das concentrações hidroxiliônicas das soluções básicas ($[OH^-] > 10^{-7}$) e ácidas ($[OH^-] < 10^{-7}$).

O potencial hidroxiliônico (pOH) de uma solução é o logaritmo, com sinal trocado, da concentração molar dos íons hidróxido:

$$\text{pOH} = \text{colog } [OH^-] = -\log [OH^-] = \log (1/[OH^-]); [OH^-] = 10^{-\text{pOH}}$$

O pH se relaciona com o pOH de acordo com a fórmula:

$$[H^+] \cdot [OH^-] = 10^{-7} \cdot 10^{-7} = 10^{-14}$$

$$\log[H^+] + \log[OH^-] = \log 10^{-14}$$

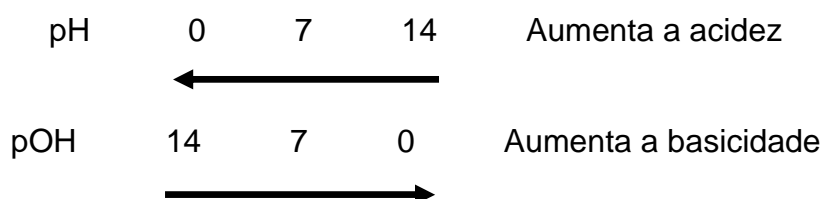
$$\log[H^+] + \log[OH^-] = -14$$

$$-\log[H^+] - \log[OH^-] = 14$$

$$pH + pOH = 14$$

Valores de pH e pOH para soluções ácidas, básicas e água pura:

Água pura	pH = 7	pOH = 7
Soluções ácidas	pH < 7	pOH > 7
Soluções básicas	pH > 7	pOH < 7



7.13 SOLUÇÃO TAMPÃO

É uma solução que tem o efeito de manter o pH do meio aproximadamente constante quando nele são introduzidos íons H^+ ou OH^- (efeito tampão).

As soluções tampão geralmente são:

- Solução de um ácido fraco e um sal correspondente a esse ácido, ou
- Solução de uma base fraca e um sal correspondente a essa base.

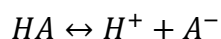
Ex:

- Uma solução de CH_3COOH 0,1N e CH_3COONa 0,1N tem pH = 4,8 (é um tampão ácido).

- Uma solução de NH_4OH 0,1N e NH_4Cl 0,1N tem pH 9,3 (é um tampão básico).

7.14 CÁLCULO DO pH DE UMA SOLUÇÃO TAMPÃO

- Solução tampão de um ácido fraco e um sal correspondente a esse ácido:

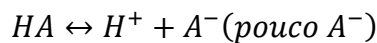
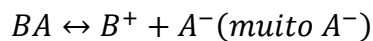


$$K_a = \frac{[H^+] \cdot [A^-]}{[HA]}$$

$$K_a = [H^+] \cdot \left\{ \frac{[A^-]}{[HA]} \right\}$$

$[HA] \approx [\text{ácido}] \rightarrow$ HA é um ácido fraco; a concentração praticamente não varia durante a ionização.

$[A^-] \approx [\text{sal}] \rightarrow$ o sal se dissocia totalmente:



$$K_a = [H^+] \cdot \left\{ \frac{[\text{sal}]}{[\text{ácido}]} \right\}$$

$$\log K_a = \log[H^+] + \log \frac{[\text{sal}]}{[\text{ácido}]}$$

$$-\log K_a = -\log[H^+] - \log \frac{[\text{sal}]}{[\text{ácido}]}$$

$$pK_a = pH - \log \frac{[\text{sal}]}{[\text{ácido}]}$$

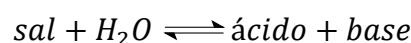
$$pH = pK_a + \log \frac{[\text{sal}]}{[\text{ácido}]}$$

- Solução de uma base fraca e um sal correspondente a essa base:

$$pH = pK_w - pK_b - \log \frac{[\text{sal}]}{[\text{base}]}$$

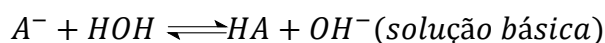
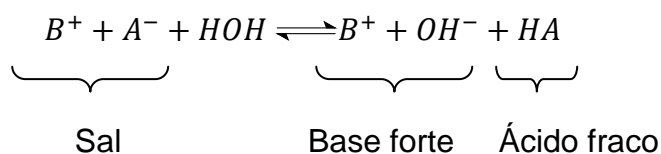
7.15 HIDRÓLISE DE SAIS

Reação de hidrólise de um sal é a reação entre sal e água que produz o ácido e a base correspondentes.



Grupos de sais que dão hidrólise:

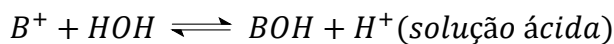
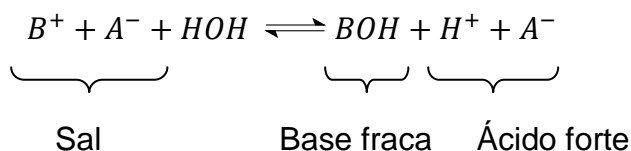
- Sais de ácidos fracos e bases fortes



OBS: a hidrólise é apenas do ânion; a solução aquosa é básica (pH > 7).

Ex: NaCN, K₂CO₃, NaHCO₃.

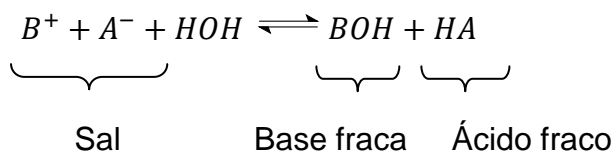
- Sais de ácidos fortes e bases fracas



OBS: a hidrólise é apenas do cátion; a solução aquosa é ácida (pH < 7).

Ex: NH₄Cl, AgNO₃, CuSO₄.

- Sais de ácidos fracos e bases fracas



OBS: a hidrólise é do cátions e do ânion; a solução aquosa é neutra (pH ≈ 7).

Ex: NH₄⁺CH₃COO⁻, NH₄⁺HCO₃⁻.

- Sais de ácidos fortes e bases fortes

Não há hidrólise. Suas soluções aquosas são neutras (pH = 7).

Ex: NaCl, KCl, K₂SO₄, Ca(NO₃)₂, Na₂SO₄.

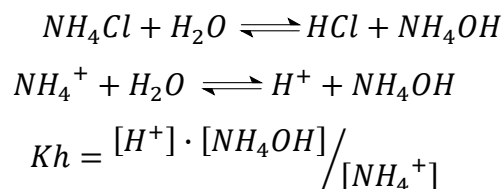
7.16 GRAU DE HIDRÓLISE E CONSTANTE DE HIDRÓLISE

Grau de hidrólise: $\alpha = n^{\circ}$ de mols hidrolisados / n° inicial de mols

Constante de hidrólise (Kh): a constante de hidrólise de um sal é a constante de hidrólise dos íons hidrolisados.

[H₂O] é considerada constante.

Ex:



As constantes de hidrólise podem ser calculadas em função do produto iônico da água (K_w) e das constantes de ionização dos eletrólitos fracos HA e/ou BOH.

- Para um sal de ácido forte e base fraca: $K_h = K_w / K_b$
- Para um sal de ácido fraco e base forte: $K_h = K_w / K_a$
- Para um sal de ácido e base ambos fracos: $K_h = K_w / K_a \cdot K_b$

$$K_w = 10^{-14}$$

7.17 TERMODINÂMICA E EQUILÍBRIO QUÍMICO

Qualitativamente, há uma relação entre ΔG° para uma reação e a posição de equilíbrio.

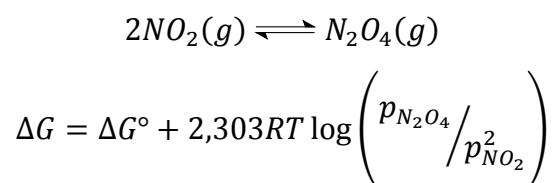
A direção na qual uma reação caminha para o equilíbrio é determinada pela posição do sistema com relação ao mínimo de energia livre.

A reação se realiza espontaneamente apenas na direção que dá origem a um decréscimo da energia livre, isto é, quando ΔG é negativo.

$$\Delta G = \Delta G^{\circ} + 2,303RT \log Q$$

Q → representa a expressão de ação das massas para a reação; para gases, Q é escrito com as pressões parciais; para as reações em solução, são usadas as concentrações molares.

Ex: Para a reação:



No equilíbrio, os produtos e os reagentes têm a mesma energia livre total e $\Delta G = 0$. Então tem-se:

$$0 = \Delta G^\circ + 2,303RT \log \left(\frac{p_{N_2O_4}}{p_{NO_2}^2} \right)$$
$$\Delta G^\circ = -2,303RT \log \left(\frac{p_{N_2O_4}}{p_{NO_2}^2} \right)$$
$$\Delta G^\circ = -2,303RT \log K_p$$

A equação acima se aplica a todas as reações envolvendo gases. Para reações em solução,

$$\Delta G^\circ = -2,303RT \log K_c$$

Que é uma relação quantitativa entre ΔG° e a constante de equilíbrio. A constante K é, algumas vezes, chamada de *constante de equilíbrio termodinâmico*.

CAPÍTULO 8 - CÉLULAS ELETROQUÍMICAS

8 CÉLULAS ELETROQUÍMICAS

8.1 SOLUÇÕES ELETROLÍTICAS

Existem substâncias que quando dissolvidas em água, ou em outros solventes adequados, possuem a propriedade de conduzir a corrente elétrica. Estas substâncias são denominadas de **eletrólitos** e as suas soluções são chamadas de **soluções eletrolíticas**.

Os sais, ácidos e bases inorgânicas quando dissolvidos em água dão origem a soluções eletrolíticas. Alguns ácidos orgânicos possuem também a capacidade de conduzir a corrente elétrica quando dissolvidos, porém a intensidade da condução elétrica é geralmente bem menor do que para as classes de substâncias inorgânicas citadas acima.

É possível então classificar os eletrólitos como fortes ou fracos, de acordo com o valor de sua condutividade elétrica em solução.

Eletrólitos fortes: são representantes típicos todos os sais inorgânicos, os hidróxidos alcalinos e alcalino-terrosos e certos ácidos minerais, como os ácidos clorídrico, nítrico, sulfúrico, iodídrico, bromídrico e perclórico.

Eletrólitos fracos: muitos ácidos orgânicos, como os ácidos acético, propiônico e benzóico; alguns ácidos inorgânicos, como os ácidos carbônico, sulfídrico, cianídrico, bórico e hipocloroso; bases, como os hidróxidos de amônio, de zinco e de chumbo.

8.1.1 A teoria da dissociação eletrolítica

Svante Arrhenius (1887) propôs uma teoria para explicar o comportamento distinto das soluções eletrolíticas em relação às não-eletrolíticas. Esta teoria, conhecida como teoria da dissociação eletrolítica, pode ser resumida nos seguintes postulados:

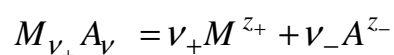
1- Quando dissolvidas em água ou em outro solvente adequado, as moléculas dos eletrólitos se dissociam em íons, que são átomos ou grupos de átomos portadores de uma ou mais cargas elétricas elementares. A formação dos

íons não é determinada pelo campo elétrico aplicado durante a eletrólise: ao contrário, Arrhenius admite tacitamente que, ao processar-se a dissolução, as moléculas do eletrólito se rompem *espontaneamente* em íons de cargas opostas.

A carga total dos íons positivos é sempre igual à carga total dos íons negativos, de modo que a solução, no seu conjunto, permanece eletricamente neutra, não obstante a existência de partículas elétricas em seu meio.

Os íons se distribuem caoticamente e, portanto, uniformemente na solução, de tal forma que as atrações interiônicas se anulam reciprocamente: como conseqüência, *os íons se comportam cinética e termodinamicamente como se fossem partículas neutras e eletricamente independentes umas das outras.*

2- A dissociação das moléculas do eletrólito em íons não é completa, estabelecendo-se um equilíbrio de natureza química entre moléculas e íons. A dissociação eletrolítica pode ser representada pela equação:



Onde

$$\nu_+ z_+ = \nu_- z_-$$

O grau de dissociação α é definido como a fração das moléculas originais que sofreram dissociação ao atingir-se o equilíbrio. Considerando um litro de solução e lembrando que o número de mol por litro é a concentração molar c , a concentração de íons no equilíbrio, em uma solução de um eletrólito MA, será $c\alpha$ e a concentração das espécies não dissociadas será $c(1-\alpha)$. A constante de equilíbrio, neste caso, será dada por:

$$K_c = \frac{c\alpha c\alpha}{c(1-\alpha)} = \frac{c\alpha^2}{(1-\alpha)}$$

Como K_c é constante numa dada temperatura, esta expressão indica que o *grau de dissociação aumenta à medida que a concentração diminui ou à medida que a diluição aumenta.* Este resultado é conhecido como Lei da Diluição de Ostwald (1888).

A teoria de Arrhenius consegue explicar a condutância das soluções eletrolíticas pela simples existência de íons no meio. De fato, aplicando um campo elétrico à solução, por intermédio de um par de eletrodos, os íons positivos (cátions) migram em direção ao eletrodo negativo (catodo), enquanto os íons negativos (ânions) migram em direção ao eletrodo positivo (anodo).

Este transporte de íons de cargas opostas em direções opostas equivale a um fluxo de eletricidade negativa que vai, no interior da solução, do catodo para o anodo ou de eletricidade positiva em direção oposta, e isto explica a propriedade de condução elétrica da solução.

Apesar de a teoria interpretar satisfatoriamente o comportamento dos *eletrólitos fracos* ela não condiz com os resultados obtidos para os *eletrólitos fortes*. Como exemplo dessa divergência de resultados, na tabela 1 são apresentados os valores da constante de equilíbrio K_c obtidas em várias concentrações, calculados segundo a teoria de Arrhenius, para o ácido acético (um eletrólito fraco) e para o KCl (um eletrólito forte).

O valor de K_c deve permanecer constante a uma dada temperatura, é o que realmente se observa para o ácido acético, porém para o KCl a variação entre os valores é muito grande. Isto indica claramente que não deve existir o equilíbrio entre espécies não-dissociadas (moléculas) e dissociadas (íons) nas soluções de eletrólitos fortes.

Na verdade, sabe-se atualmente que os eletrólitos fortes estão 100% dissociados em solução e que o grau de dissociação obtido pela teoria de Arrhenius para esta classe de eletrólito era um grau aparente e não verdadeiro.

Tabela 1. Constante de equilíbrio de dissociação K_c , a 25 °C, segundo a teoria de Arrhenius

Concentração	Ácido acético	KCl
0,001	$1,80 \times 10^{-5}$	0,049
0,01	$1,81 \times 10^{-5}$	0,154
0,10	$1,82 \times 10^{-5}$	0,58
0,20	$1,82 \times 10^{-5}$	0,92

O grande equívoco na teoria de Arrhenius consistia em *não considerar as interações eletrostáticas entre os íons na solução*. Esta implícito na teoria que os íons se distribuem caoticamente na solução e por isso as forças de atração e repulsão elétricas acabam por se anular.

Logo, os íons devem se comportar como partículas neutras, embora possam se deslocar sob a ação de um campo elétrico. No entanto, é evidente que as consideráveis forças elétricas entre os íons devem ter grande influência sobre a sua mobilidade e sobre a sua distribuição na solução.

Se a teoria interpreta satisfatoriamente o comportamento dos eletrólitos fracos, é porque, nestas soluções, a concentração iônica é tão pequena que as forças interiônicas não influem de maneira marcante nas suas propriedades. Pode-se aceitar, portanto, que exista nos eletrólitos fracos um verdadeiro equilíbrio de dissociação entre moléculas e íons, caracterizado por uma constante de equilíbrio muito pequena.

Porém, no caso dos eletrólitos fortes este equilíbrio não se estabelece e a teoria de Arrhenius não consegue explicar corretamente as propriedades das soluções deste tipo de eletrólito.

8.1.2 A teoria da atração interiônica

A primeira abordagem quantitativa da natureza das forças interiônicas e conseqüente interpretação das propriedades dos eletrólitos fortes é devida a S. R. Milner (1912). Mas foi só depois que P. Debye e E. Hückel (1923) apresentaram um tratamento matemático mais acessível que a teoria da atração interiônica passou a ocupar um lugar predominante em todas as considerações sobre o comportamento cinético e termodinâmico das soluções eletrolíticas.

A idéia fundamental da teoria consiste em admitir que, devido às atrações eletrostáticas, cada íon na solução ocupa o centro de uma atmosfera iônica cuja carga líquida é igual e oposta a do íon central, conforme está ilustrado na Figura 1. Realmente, como os íons de carga oposta são atraídos e os de mesma carga são repelidos, o íon central fica aprisionado, em média, numa atmosfera de carga oposta, cuja densidade elétrica diminui do centro para a periferia.

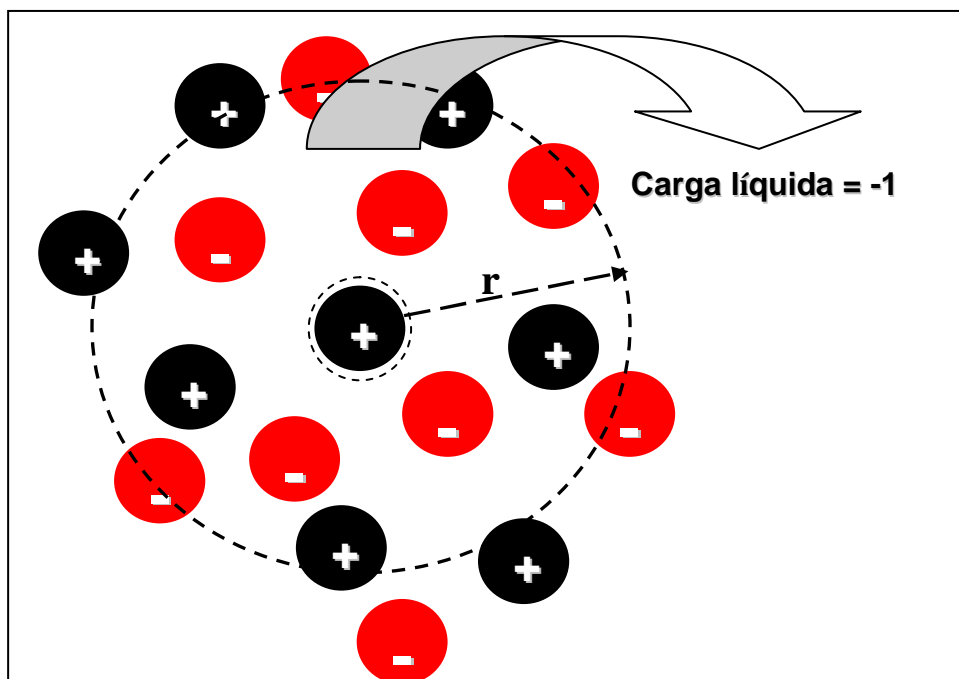


Figura 8.1: Modelo da atmosfera iônica.

De acordo com esta teoria a distribuição dos íons na solução não é completamente caótica, conforme postulava Arrhenius, mas apresenta uma certa regularidade. Debye e Hückel mostraram que as propriedades do *eletrólito* são determinadas pela interação do íon central com a sua atmosfera iônica.

Mas, a natureza desta atmosfera é determinada, por sua vez, pelas cargas dos íons na solução, sua concentração, temperatura e constante dielétrica do meio, e não pela natureza específica do eletrólito, pelo menos enquanto a concentração for pequena (menor que 0,01 m).

A teoria da atração interiônica culmina com o estabelecimento da equação de Debye-Hückel, através da qual é possível calcular o coeficiente de atividade iônica médio de um eletrólito, coeficiente este que mede de modo indireto a intensidade das interações iônicas na solução, conforme veremos mais adiante.

8.1.3 Atividade Iônica Média

O potencial químico de um componente de uma solução qualquer é definido por:

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_i \quad (1)$$

onde a_i é a atividade do componente e μ_i° é o potencial químico do componente no estado-padrão caracterizado por um valor unitário da atividade.

Numa solução diluída, o soluto segue a lei de Henry e a atividade pode ser substituída por uma variável de concentração (fração molar, molaridade ou molalidade), cada variável definindo um estado padrão próprio.

Assim, utilizando a molalidade, tem-se para o soluto:

$$\mu = \mu^\circ + RT \ln m \quad (2)$$

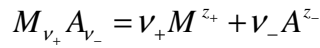
na qual o estado padrão é o soluto de molalidade unitária obedecendo a lei de Henry, de modo que a atividade é expressa pela produto

$$a = \gamma \cdot m \quad (3)$$

onde γ é um fator empírico chamado coeficiente de atividade, que mede o desvio em relação ao comportamento que o soluto teria se cumprisse a lei de Henry na concentração considerada. Numa dada temperatura, o coeficiente de atividade é função da concentração, mas se aproxima da unidade quando a concentração se aproxima de zero, isto é

$$\lim_{m \rightarrow 0} \gamma = 1 \qquad \lim_{m \rightarrow 0} a = m$$

Considere-se, agora, a solução de um eletrólito forte, completamente ionizado:



Duas espécies iônicas se encontram em solução em quantidades que não podem variar independentemente, pois a solução se mantém sempre eletricamente neutra. Os potenciais químicos respectivos são expressos por

$$\mu_+ = \mu_+^o + RT \ln a_+ \quad \mu_- = \mu_-^o + RT \ln a_- \quad (4)$$

O potencial químico do eletrólito deve ser igual a soma das contribuições dos íons constituintes, isto é,

$$\mu = \nu_+ \mu_+ + \nu_- \mu_- = (\nu_+ \mu_+^o + \nu_- \mu_-^o) + (\nu_+ RT \ln a_+ + \nu_- RT \ln a_-) \quad (5)$$

Todavia não é possível determinar isoladamente o potencial químico de uma espécie iônica, porque não há como se obter soluções separadas de cátions e de ânions. Por isso, define-se um potencial químico iônico médio e uma atividade iônica média tais que, em vez da soma anteriormente escrita, tem-se, para o potencial químico do eletrólito,

$$\mu = \nu \mu_{\pm} = \nu \mu_{\pm}^o + \nu RT \ln a_{\pm} \quad (6)$$

onde

$$\mu_{\pm} = \mu_{\pm}^o + RT \ln a_{\pm} \quad (7)$$

é o potencial químico iônico médio

Portanto, ao invés de

$$\mu = \mu^o + RT \ln a$$

pode-se escrever para o potencial químico do eletrólito

$$\mu = \mu^o + \nu RT \ln a_{\pm} \quad (8)$$

de modo que a atividade do eletrólito e a atividade iônica média guardam entre si a relação

$$a = a_{\pm}^{\nu} \quad a_{\pm} = a^{1/\nu} \quad (9)$$

Por outro lado, comparando a Eq. (8) com a (5), tem-se a relação entre a atividade iônica média e as atividades dos íons constituintes:

$$\nu RT \ln a_{\pm} = \nu_+ RT \ln a_+ + \nu_- RT \ln a_-$$

$$a_{\pm} = (a_+^{\nu_+} a_-^{\nu_-})^{1/\nu} \quad (10)$$

Portanto a atividade iônica média de um eletrólito é a *média geométrica* das atividades dos íons constituintes.

Entre as atividades iônicas e as respectivas molalidades têm-se as relações

$$a_+ = \gamma_+ m_+ \quad a_- = \gamma_- m_-$$

Por isso, para a atividade iônica média tem-se, segundo a Eq. (10)

$$a_{\pm} = (\gamma_+^{\nu_+} \gamma_-^{\nu_-} m_+^{\nu_+} m_-^{\nu_-})^{1/\nu} \quad (11)$$

Esta expressão pode ser escrita como

$$a_{\pm} = (\gamma_+^{\nu_+} \gamma_-^{\nu_-})^{1/\nu} (m_+^{\nu_+} m_-^{\nu_-})^{1/\nu}$$

Definindo-se então

$$\gamma_{\pm} = (\gamma_+^{\nu_+} \gamma_-^{\nu_-})^{1/\nu} \quad (12)$$

$$m_{\pm} = (m_+^{\nu_+} m_-^{\nu_-})^{1/\nu} \quad (13)$$

Tem-se que

$$a_{\pm} = \gamma_{\pm} m_{\pm} \quad (14)$$

Note-se também que

$$m_+ = \nu_+ m \quad \text{e} \quad m_- = \nu_- m$$

Logo

$$m_{\pm} = m(\nu_+^{\nu_+} \nu_-^{\nu_-})^{1/\nu} \quad (15)$$

Exemplo: calcular a molalidade iônica média de uma solução 0,5m de Na_2SO_4

$$m_{\pm} = m(\nu_+^{\nu_+} \nu_-^{\nu_-})^{1/\nu} \quad m_{\pm} = 0,5 (2^2 \times 1^1)^{1/3} \quad m_{\pm} = 0,794$$

8.1.4 Cálculo teórico do coeficiente de atividade iônico médio. A equação de Debye-Hückel

O coeficiente de atividade é uma grandeza termodinâmica, de caráter empírico, e pode ser obtido através de medidas de depressão do ponto de congelamento ou de medidas de potencial elétrico em células galvânicas de

concentração. Entretanto, a teoria da atração interiônica, de Debye-Hückel, permite explicar a origem do coeficiente de atividade iônica e calcular o seu valor para soluções diluídas, sem qualquer recurso a medidas experimentais.

O ponto crucial na dedução da equação de Debye-Hückel consiste no reconhecimento de que o termo $RT \ln \gamma$ na expressão do potencial químico representa a energia (trabalho elétrico) necessária para carregar a atmosfera iônica ao redor do íon central (na verdade ao redor de N_A íons, sendo N_A o número de Avogadro). De fato, expandindo-se a equação (1), levando-se em conta a equação (3), tem-se:

$$\mu = \mu^o + RT \ln m + RT \ln \gamma$$

Nesta expressão o termo $\mu^o + RT \ln m$ representa o potencial químico do soluto em uma solução diluída ideal, ou seja, aquela na qual as interações elétricas entre os íons não são importantes e podem ser completamente ignoradas no cálculo do potencial químico. No entanto, à medida que a concentração aumenta, o comportamento da solução se afasta do comportamento ideal.

Logo, é necessário incluir o termo $RT \ln \gamma$ para corrigir o valor do potencial químico para o seu valor real. Como o desvio foi provocado pelo aumento da concentração iônica e, conseqüentemente, pelo aumento das forças elétricas entre os íons, é lógico concluir que este termo está associado a uma determinada energia extra requerida pela aproximação dos íons ou, segundo o modelo de Debye-Hückel, para carregar a atmosfera iônica dos íons na solução.

Existe um potencial ϕ nas vizinhanças de íon devido a sua carga. Este potencial pode ser dividido em duas partes: um é devido ao próprio íon, ϕ_o , e a outro é devido a sua atmosfera iônica, ϕ_i , com sua carga líquida apropriada.

Então

$$\phi = \phi_o + \phi_i \tag{16}$$

O trabalho feito, $d\bar{w}$, para carregar um íon através de um incremento de carga, dq , é dado por

$$\bar{d}w = \phi dq \quad (17)$$

logo

$$\bar{d}w = \phi_o dq + \phi_i dq$$

Entretanto, a parte do trabalho elétrico que interessa é w_i , que está associado ao carregamento da sua atmosfera iônica. Este trabalho é obtido por

$$w_i = \int_0^{z_i e} \phi_i dq \quad (18)$$

Através das leis da eletrostática, em conjunto com a equação de distribuição de Boltzmann, pode-se encontrar uma expressão que associe os termos da equação (16) à carga elétrica e torne possível a integração da Eq. (18). Esta expressão tem a seguinte forma:

$$\phi = \pm \left(\frac{z_i e}{4\pi\epsilon_o\epsilon} \right) \frac{1}{a} \pm \left(\frac{z_i e}{4\pi\epsilon_o\epsilon} \right) \frac{\kappa}{1 + \kappa a} \quad (19)$$

na qual ϵ_o é a permissividade elétrica do vácuo e ϵ é a permissividade relativa (constante dielétrica) do solvente. Os dois termos da Eq. (19) têm a forma geral do potencial de superfície de uma esfera carregada. Os sinais das duas contribuições devem ser consistentes com as cargas de sinal oposto associadas ao íon central e a sua atmosfera.

O termo a representa a distância mínima de aproximação entre o íon central e outro íon da sua atmosfera, ambos assumidos como sendo esferas, conforme é mostrado na Figura 2.

A expressão

$$\frac{\kappa}{1 + \kappa a}$$

da segunda parte do lado direito da Eq. (19) corresponde a $1/a$ da primeira parte. Logo, o inverso dessa expressão, $(1 + \kappa a)/\kappa$, é também um raio efetivo – o raio da atmosfera iônica.

Então, o efeito da atmosfera sobre o potencial de um dado íon é equivalente a efeito da mesma carga distribuída sobre uma esfera de raio $(1+\kappa a)/\kappa$ ou $(1/\kappa + a)$. De fato, a quantidade $1/\kappa$ é usualmente definida como sendo a espessura da atmosfera iônica ou comprimento de Debye.

Esta análise é razoável para soluções diluídas, nas quais $1/\kappa \gg a$, mas se torna irreal para soluções mais concentradas, ao ponto de um valor calculado de $1/\kappa$ ser menor que a , o que significaria dizer que o limite superior da atmosfera iônica está a uma distância menor que a distância mínima de aproximação dos íons, o que é impossível.

Combinando-se a Eq. (18) com a parte relativa a ϕ_i da Eq. (19) e assumindo i como um íon positivo, obtém-se

$$w_i = - \int_0^{z_i e} \left(\frac{z_i e}{4\pi\epsilon_0\epsilon} \right) \frac{\kappa}{1 + \kappa u} dq$$

logo

$$w_i = \frac{z_i^2 e^2 \kappa}{8\pi\epsilon_0\epsilon(1 + \kappa a)}$$

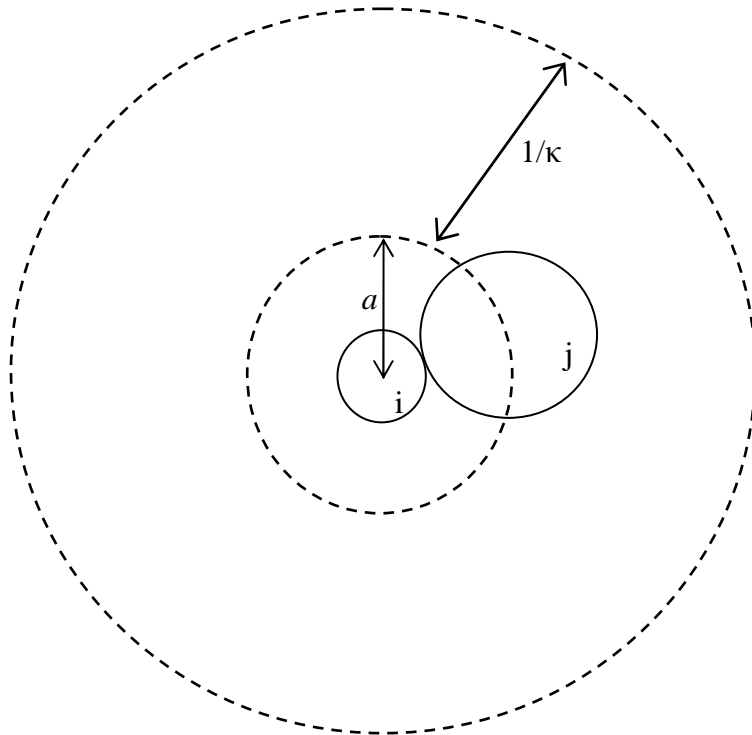


Figura 8.2: Distância mínima de aproximação, a , de um íon i e um íon j da sua atmosfera iônica, e o comprimento de Debye, $1/\kappa$. O raio da atmosfera iônica = $1/\kappa + a$, que se torna aproximadamente igual a $1/\kappa$ no caso de soluções diluídas ($1/\kappa \gg a$)

Agora, deve-se igualar a expressão de w_i ao termo $RT \ln \gamma_i$, obtendo-se

$$RT \ln \gamma_i = - \left(\frac{z_i^2 e^2 N_A}{8\pi \epsilon_0 \epsilon} \right) \left(\frac{\kappa}{(1 + \kappa a)} \right)$$

Em termos do coeficiente de atividade iônica média, tem-se

$$\ln \gamma_{\pm} = - \left(\frac{e^2 N_A}{8\pi \epsilon_0 \epsilon RT} \right) |z_+ z_-| \left(\frac{\kappa}{(1 + \kappa a)} \right) \quad (20)$$

O termo κ pode ser expresso na forma

$$\kappa = \left(\frac{2 \times 10^3 e^2 N_A}{\epsilon_o \epsilon k T} \right)^{1/2} \sqrt{I} \quad (21)$$

O termo I é a força iônica da solução, que é dada por

$$I = \frac{1}{2} \sum m_i z_i^2 \quad (22)$$

sendo m_i a molalidade do eletrólito (em mol kg⁻¹). Para soluções aquosas diluídas, a concentração molar é aproximadamente igual à molalidade e pode ser usada no cálculo de I .

Substituindo a Eq. (21) na Eq. (20) e convertendo o logaritmo para a base 10, tem-se

$$\log \gamma_{\pm} = - \left(\frac{e^2 N_A}{2,302(8\pi\epsilon_o \epsilon RT)} \right)^{|z_+ z_-|} \frac{\left(\frac{2 \times 10^3 e^2 N_A^2}{\epsilon_o \epsilon RT} \right)^{1/2} \sqrt{I}}{\left(1 + \left(\frac{2 \times 10^3 e^2 N_A^2}{\epsilon_o \epsilon RT} \right)^{1/2} a \sqrt{I} \right)}$$

Definido os parâmetros A e B como

$$A = \left(\frac{e^2 N_A}{2,302(8\pi\epsilon_o \epsilon RT)} \right) \left(\frac{2 \times 10^3 e^2 N_A^2}{\epsilon_o \epsilon RT} \right)^{1/2}$$

$$B = \left(\frac{2 \times 10^3 e^2 N_A^2}{\epsilon_o \epsilon RT} \right)^{1/2}$$

Obtém-se a equação de Debye-Hückel:

$$\log \gamma_{\pm} = -A|z_+z_-| \frac{\sqrt{I}}{(1 + Ba\sqrt{I})} \quad (23)$$

Nesta equação A e B são constantes para um dado solvente em uma temperatura específica. Para a água a 25 °C, os valores são:

$$A = 0,0509 \text{ mol}^{-1/2} \text{ kg}^{1/2}$$

$$B = 3,29 \times 10^9 \text{ m}^{-1} \text{ mol}^{-1/2} \text{ kg}^{1/2}$$

O termo a depende de cada íon, porém o produto Ba é frequentemente muito próximo de 1, podendo-se usar a equação de Debye-Hückel na forma simplificada abaixo:

$$\log \gamma_{\pm} = -A|z_+z_-| \frac{\sqrt{I}}{(1 + \sqrt{I})} \quad (24)$$

Para soluções muito diluídas o denominador da Eq. (24) torna-se muito pouco diferente de 1. Nestas condições, a equação fica na forma abaixo, conhecida como *lei-limite de Debye-Hückel*.

$$\log \gamma_{\pm} = -A|z_+z_-|\sqrt{I} \quad (25)$$

A lei-limite permite fazer as seguintes previsões quanto à atividade dos eletrólitos fortes, a grandes diluições:

a) o logaritmo do coeficiente de atividade iônica média de um eletrólito deve ser uma função linear da raiz quadrada da força iônica da solução, sendo o coeficiente angular da reta proporcional ao produto z_+z_- das cargas dos íons que constituem o eletrólito, mas independente da sua natureza química;

b) o logaritmo de γ_{\pm} é uma quantidade negativa, significando que γ_{\pm} é inferior à unidade, valor limite do qual se \rightarrow aproxima quando $m \rightarrow 0$.

c) o coeficiente refere-se a um eletrólito particular cujos íons possuem cargas z_+ e z_- , mas depende, entretanto, da força iônica I da solução que contém termos referentes a todas as espécies iônicas eventualmente presentes na solução.

O confronto entre estas previsões da teoria e os dados experimentais é apresentado no gráfico da Figura 3. As linhas pontilhadas foram traçadas conforme a lei-limite, enquanto as linhas cheias correspondem às medidas experimentais. A concordância é excelente, como se vê, pelo menos na região de concentrações inferiores a 0,01 m, para a qual a teoria é válida.

Para soluções mais concentradas (acima de 0,1m) é necessário modificar a Eq. 23 através da adição de um termo que faça aumentar o coeficiente de atividade com o aumento de I . Obtém-se então a equação:

$$\log \gamma_{\pm} = -A|z_+z_-| \frac{\sqrt{I}}{(1 + Ba\sqrt{I})} + CI \quad (26)$$

A Eq. (26) é conhecida como equação de Hückel e pode ser usada em concentrações da ordem de 1,0 m, sendo que parâmetro C deve ser determinado experimentalmente para cada eletrólito.

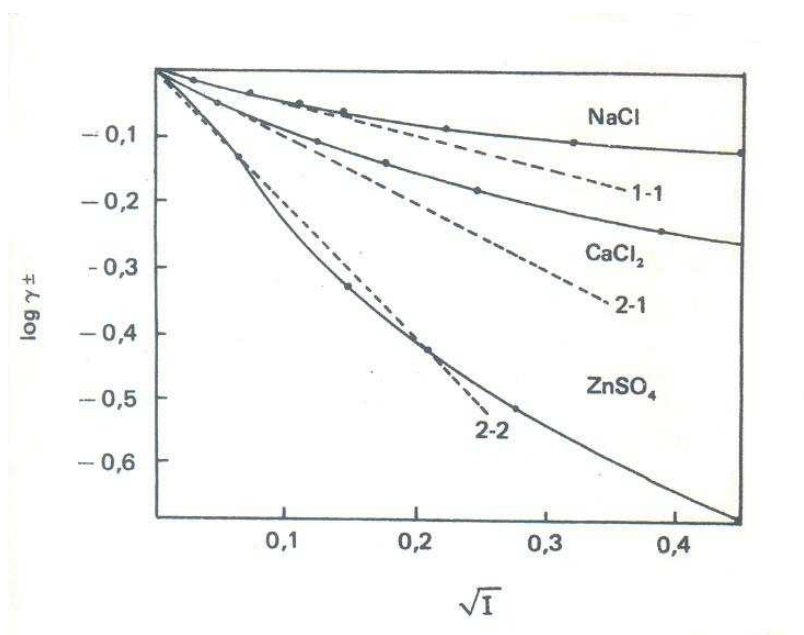


Figura 8.3: Verificação da Lei limite de Debye-Hückel (PILLA, 1980).

8.1.5 Exercícios

1. A partir da equação de Debye-Hückel (Eq. 24), calcule a atividade e a atividade média dos íons em soluções 0,1 m de a) KCl, b) H₂SO₄, c) CuSO₄, d) LaCl₃
2. a) Calcule a molalidade iônica média, m_{\pm} , em soluções 0,05 m de Ca(NO₃)₂, NaOH e MgSO₄.
b) Qual é a força iônica em cada uma das soluções do item a) ?
3. Mediante a lei limite de Debye-Hückel, calcular o valor de γ_{\pm} em soluções 10⁻⁴ e 10⁻³ M de HCl, CaCl₂ e ZnSO₄.
4. A 25 °C a constante de dissociação do ácido acético é 1,75 x 10⁻⁵. Através da lei limite, calcule o grau de dissociação em uma solução 0,1 m. Compare este valor com o valor aproximado obtido quando se despreza a interação iônica.
5. Para o cloreto de prata a 25 °C, $K_{ps} = 1,56 \times 10^{-10}$. Com os dados da tabela de coeficientes de atividades, faça uma estimativa da solubilidade do AgCl em soluções 0,01 m, 0,05 m, 0,1 m e 1,0 m de NaNO₃. Construa um gráfico de log s (s é solubilidade) versus $m^{1/2}$.
6. A 25 °C, $K_{ps} = 7 \times 10^{-9}$ para o MgF₂. Calcule a solubilidade em mols/Kg de água em a) água, b) 0,01 m de NaF e c) 0,01 m de Mg(NO₃)₂
7. Relacione as forças iônicas das soluções de a) MgCl₂, b) Al₂(SO₄)₃ e c) Fe₂(SO₄)₃ com as suas molalidades m.
8. Calcule a força iônica para uma solução: K₃[Fe(CN₆)] 0,040 m + KCl 0,030 m + NaBr 0,050 m.

9. Calcule a massa de a) $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ e, separadamente, de b) NaCl , que deve ser adicionada a uma solução de KNO_3 0,150 m, contendo 500g de solvente, para aumentar sua força iônica para 0,250.
10. Qual a molalidade de CuSO_4 que tem a mesma força iônica que KCl 1,00 m?
11. Expresse o coeficiente de atividade iônica médio em uma solução de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ em termos dos coeficientes de atividade dos íons individuais.
12. Estime o valor de γ_{\pm} para o NaCl em uma solução que tem 0,020m de NaCl e 0,035m de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$.
13. O valor de γ_{\pm} em uma solução 0,100m de CaCl_2 é 0,524, a 25 °C. Qual é o erro percentual no valor calculado a partir da lei limite de Debye-Hückel?

8.2 CÉLULAS ELETROQUÍMICAS

8.2.1 Introdução

Um sistema eletroquímico é formado quando pelo menos 2 eletrodos (metais ou condutores de elétrons) estão em contato com uma solução eletrolítica ou um outro meio que permita a condução iônica.

Neste arranjo mínimo é possível que ocorra uma reação global de oxirredução **espontânea** entre as espécies em solução e os eletrodos, sendo então o sistema classificado como **célula galvânica** ou pilha, ou pode-se forçar a ocorrência de uma reação de oxirredução **não-espontânea** através da imposição de um potencial elétrico, de uma fonte externa, sobre os eletrodos, neste caso o sistema é chamado de **célula eletrolítica**.

As pilhas e baterias que usamos no dia a dia são exemplos de células galvânicas, enquanto vários produtos como a soda cáustica, hipoclorito de sódio (água sanitária), alumínio, e outros, são produzidos através de eletrólise, empregando células eletrolíticas. Em ambos os tipos de células eletroquímicas, galvânica ou eletrolítica, o eletrodo em que acontece a reação de **oxidação** é

denominado de **anodo** (entrega elétrons ao circuito externo), enquanto o eletrodo em que acontece a **redução** é denominado de **catodo** (recebe elétrons do circuito externo).

As polaridades do anodo e catodo são, entretanto, diferentes para uma e outra célula. Nas células galvânicas o catodo é positivo e anodo é negativo, já nas células eletrolíticas ocorre o inverso, o catodo é negativo e anodo é positivo. A Figura 4 ilustra os conceitos de células galvânicas e eletrolíticas, bem como mostra a polaridade dos eletrodos.

Tratar-se-á primeiramente do estudo das células galvânicas e em item posterior será feito o estudo da eletrólise.

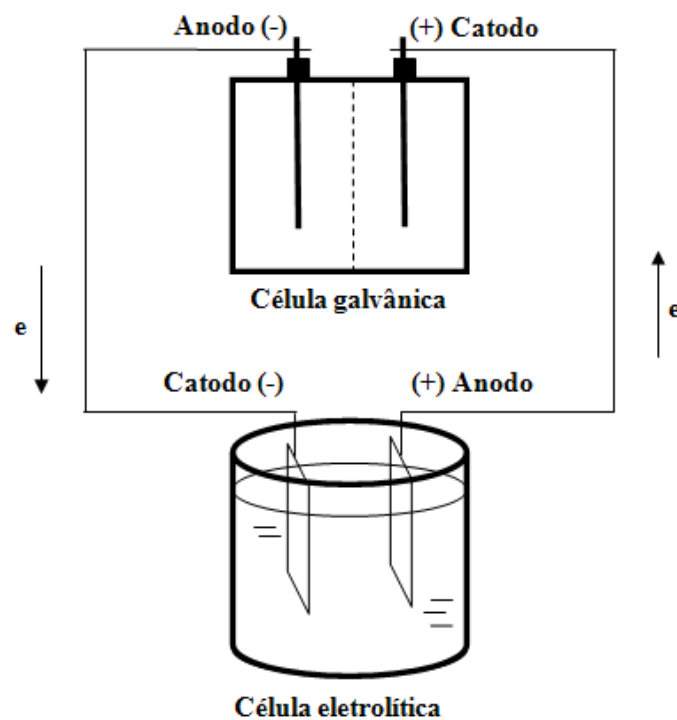


Figura 8.4: Célula galvânica e célula eletrolítica

8.2.2 Células galvânicas

São reatores heterogêneos que obedecem às seguintes especificações:

- ▶ Todas as fases são condutores elétricos
- ▶ Se as fases forem numeradas de (1) a (φ), na ordem (1) | (2) | | ($\varphi-1$) | (φ),

- então as fases terminais são condutores metálicos quimicamente idênticos
- ▶ Haverá pelo menos um condutor iônico entre as fases (2) e (φ-1)
 - ▶ Cada par de fases em contato possuirá pelo menos uma espécie eletricamente carregada (íon ou elétron) em comum, sendo as fases em contato abertas às espécies que lhes são comuns.

A célula galvânica apresenta uma diferença de potencial elétrico (E) ou força eletromotriz (fem) gerada pelas reações químicas que tendem a se realizar espontaneamente nas superfícies de contato entre as fases.

$$E = \psi^{(\varphi)} - \psi^{(1)}$$

Quando :

$$\psi^{(\varphi)} > \psi^{(1)}$$

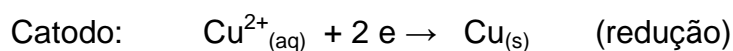
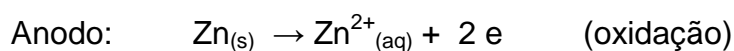
$\psi^{(\varphi)}$ é o terminal + (catodo)

$\psi^{(1)}$ é o terminal – (anodo)

Na Figura 8.5 tem-se um desenho esquemático de uma célula galvânica típica. O eletrodo de Cu é o terminal positivo (catodo) e o de Zn é o terminal negativo (anodo).

Entre as duas soluções eletrolíticas está colocado um tubo em U, contendo uma solução concentrada de um sal como o KCl ou NH₄Cl, chamado de ponte salina, que permite o contato iônico entre as soluções e uma eventual circulação de corrente elétrica caso uma carga seja conectada aos terminais da célula.

As seguintes reações, chamadas de semi-reações, ocorrem em cada eletrodo:



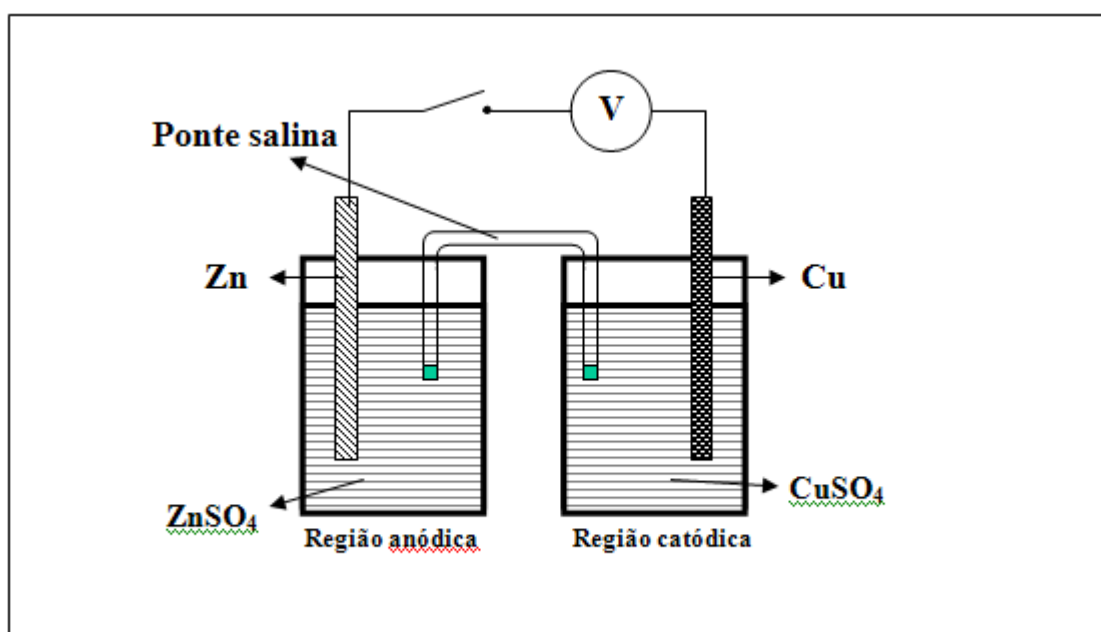
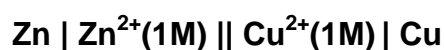
È usado uma convenção para representar, na forma de diagrama, uma célula galvânica. As fases são separadas por um traço vertical. As concentrações

dos eletrólitos são colocadas entre parêntesis. O catodo (pólo positivo) é escrito do lado direito e o anodo (pólo negativo) do lado esquerdo.

É aceitável se fazer uma representação mais simplificada colocando-se apenas as espécies oxidadas e reduzidas de cada eletrodo, separadas por um traço vertical, e usando 2 traços verticais para representar a ponte salina. No caso da célula de Daniell da Figura 5 a representação seria:



E na forma mais simplificada:



Célula de Daniell

Figura 8.5: Célula com eletrodos de Zn e Cu (célula de Daniell)

8.2.3 Célula reversível e trabalho elétrico máximo

A fem de uma célula galvânica é uma propriedade intensiva e o seu valor fica determinado pelas variáveis intensivas de estado do sistema: temperatura, pressão e variáveis de composição. A fem não depende, portanto, da forma nem das dimensões da célula:

$$E = E(T, P, \text{composição})$$

O valor de equilíbrio da fem é o valor do potencial elétrico quando não circula corrente pela célula e tem interesse termodinâmico porque pode ser relacionado com as variáveis de estado da célula. Para medi-lo, é preciso equilibrar a célula mediante uma fem externa, E_{ext} , cujo valor é determinado quando $i=0$ (corrente nula).

As células galvânicas podem ser reversíveis ou irreversíveis. Nas células reversíveis, a inversão do sentido da corrente provoca a exata inversão da reação química, ficando excluídos todos os processos estacionários irreversíveis como difusão, condução térmica, etc.

É evidente que, devido à segunda lei da termodinâmica, nenhuma célula galvânica real pode apresentar um comportamento totalmente reversível, já que todos os processos naturais são irreversíveis.

Uma célula reversível deve funcionar de maneira quase-estática, isto é, quase em equilíbrio. Para isto, a diferença entre E_{ext} e E deve ser infinitesimal. O trabalho elétrico produzido (trabalho útil) será dado por

$$\begin{aligned} dw'_r &= E_{ext} dq = (E + dE) dq = Edq + dEdq \\ dw'_r &= Edq \end{aligned} \tag{27}$$

Como q representa a carga recebida pelo meio externo, o trabalho produzido será positivo quando $dq > 0$, ou seja, quando a célula descarrega, e será negativo quando $dq < 0$, isto é, quando a célula é carregada.

Portanto, numa célula reversível, o trabalho produzido na descarga é exatamente igual ao consumido na recarga e tanto a célula como o meio externo recuperam o seu estado inicial.

O trabalho elétrico produzido por unidade de reação, numa célula que funcione reversivelmente, será dado pela integração da Eq. (27). Admitindo-se que as dimensões da célula sejam tais que uma unidade de reação não produza variação apreciável da composição, a fem da célula manter-se-á inalterável, podendo-se escrever:

$$w'_r = \int_0^{zF} Edq = zFE \quad (28)$$

onde z é o número de elétrons envolvidos na reação eletroquímica e F é a carga de um mol de elétrons, conhecida como constante de Faraday (ver item 2.2.1).

A condição de equilíbrio (ou de reversibilidade) em processos acompanhados de produção de trabalho útil, a T e P constantes, é dada por:

$$-dG_{T,P} = \bar{d}w'_r \quad \text{ou} \quad -\Delta G_{T,P} = w'_r \quad (29)$$

Combinando as Eqs. (28) e (29) chega-se a

$$\Delta G = -zFE \quad (30)$$

Esta pequena equação é o elo fundamental entre a eletroquímica e a termodinâmica. Ela estabelece uma relação entre a diferença de potencial elétrico gerada na célula e a diferença de potencial químico entre produtos e reagentes, por unidade de reação, como se observa abaixo:

$$E = \frac{-\Delta G}{zF} = \frac{\sum_i \nu_i \mu_{i(\text{reag.})} - \sum_i \nu_i \mu_{i(\text{Pr od.})}}{zF} \quad (31)$$

Quando todos os componentes ativos de uma célula se encontram em seus estados-padrão de atividade unitária, as equações (30) e (31) passam a ser

$$\Delta G^o = -zFE^o \quad (32)$$

$$E = \frac{-\Delta G^o}{zF} = \frac{\sum_i \nu_i \mu_i^o{}_{i(\text{reag.})} - \sum_i \nu_i \mu_i^o{}_{(\text{Pr od.})}}{zF} \quad (33)$$

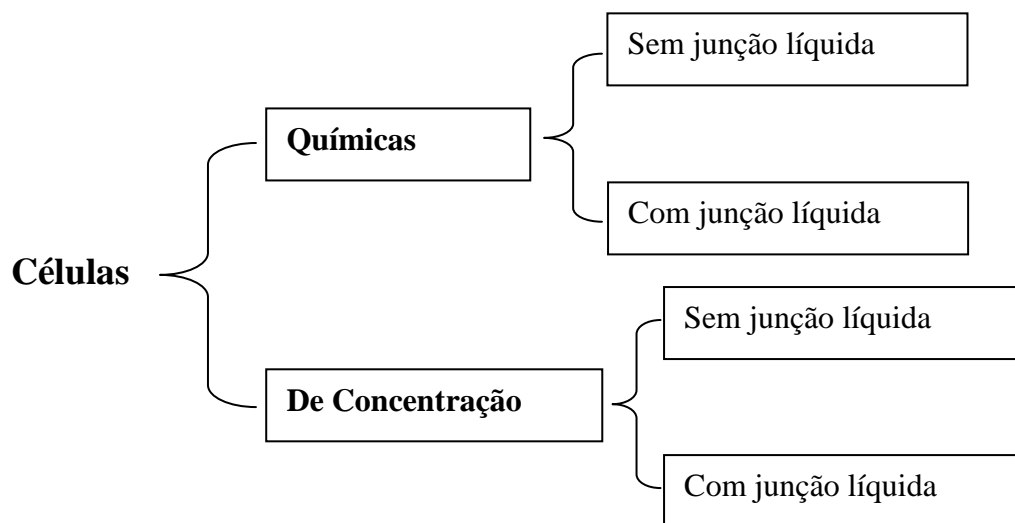
8.2.4 Tipos de células

A fem de uma célula tem origem sempre nos processos eletroquímicos que ocorrem na superfície de separação entre as fases. O resultado global pode ser uma transformação química da célula ou apenas uma variação de atividade (ou concentração) de certos componentes que se transferem indiretamente de fases em que sua concentração é maior para outras em que sua concentração é menor.

Por esta razão, as células galvânicas são classificadas em dois grandes grupos: **células químicas e células de concentração**.

Além disso, as células de ambos os grupos se subdividem em células com junção líquida e células sem junção líquida, conforme existir ou não contato entre soluções eletrolíticas na célula.

Classificação das células



Nas Figuras 8.6 e 8.7 têm-se exemplos de células químicas sem e com junção líquida, respectivamente. Já nas Figuras 8.8 e 8.9 são mostrados exemplos de células de concentração com e sem junção líquida, respectivamente.

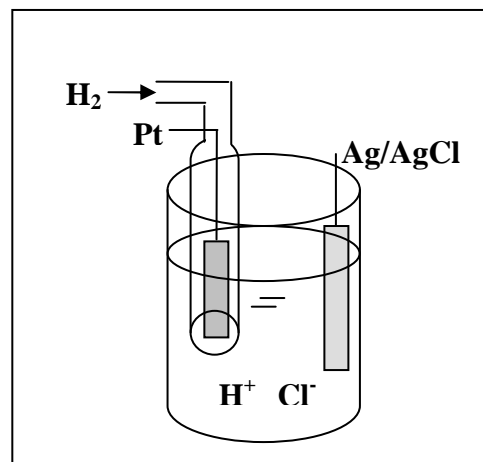
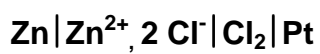
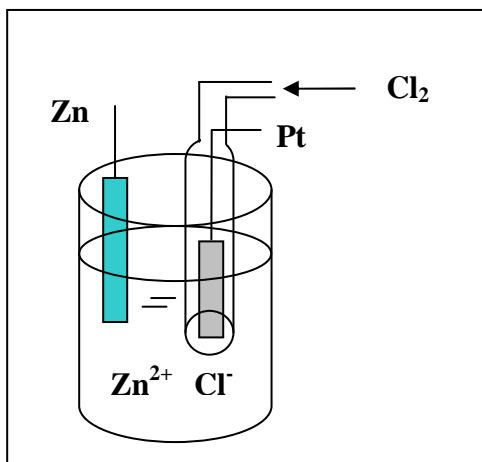


Figura 8.6: Células químicas **sem junção líquida**. Neste caso os eletrodos, quimicamente diferentes, compartilham a mesma solução eletrolítica.

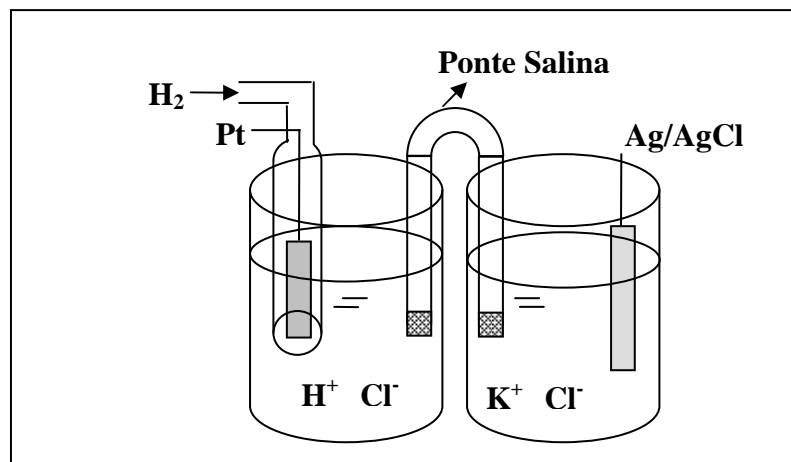


Figura 8.7: Célula química **com junção líquida**. Neste caso os eletrodos estão imersos em soluções eletrolíticas diferentes, unidas por uma ponte salina.

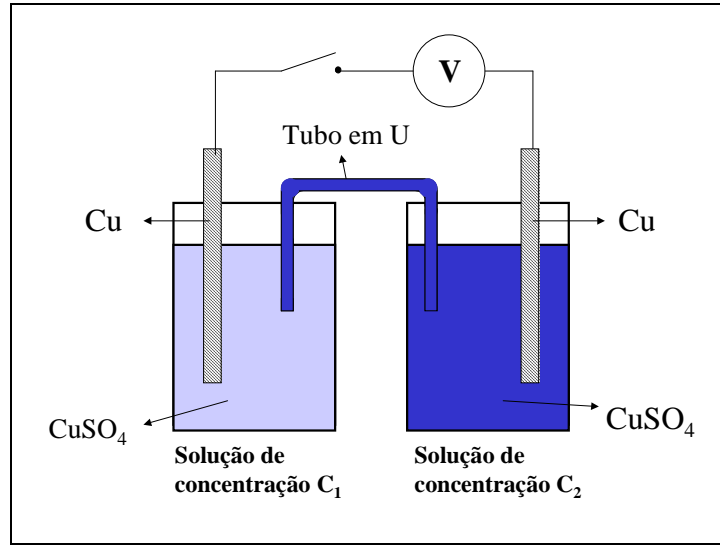


Figura 8.8: Célula de concentração **com junção líquida**. Eletrodos de mesma natureza química ($\text{Cu} | \text{Cu}^{2+}$) estão imersos em soluções eletrolíticas de mesma natureza química, porém com concentrações diferentes, unidas por um tubo em U cheio com a solução de CuSO_4 de maior concentração.

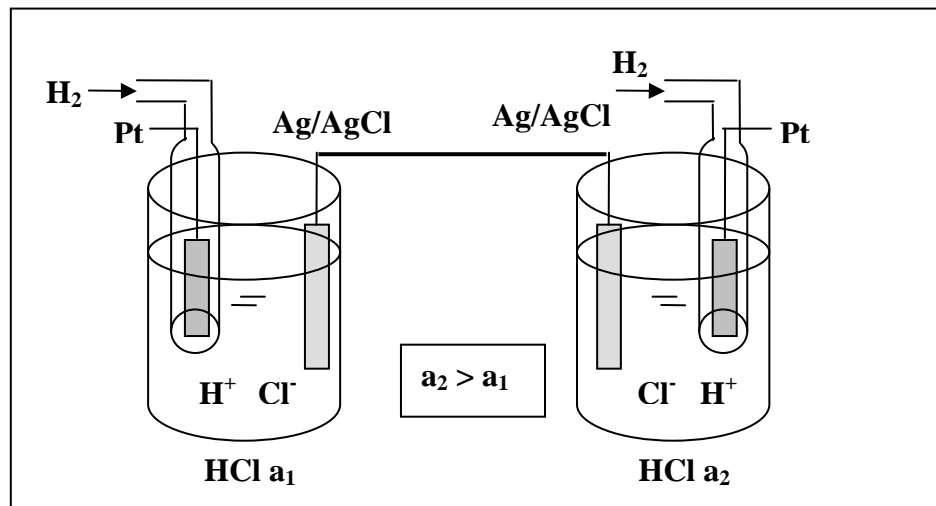


Figura 8.9 Célula de concentração **sem junção líquida**. Duas células químicas, com soluções eletrolíticas de mesma natureza química, porém com concentrações diferentes, estão conectadas em série. Observa-se que não existe contato direto entre as soluções eletrolíticas.

8.2.5 Potencial de junção líquida

A fem de uma célula resulta da diferença de potencial entre os eletrodos, porém em células que apresentam superfície de contato entre soluções eletrolíticas, ou seja, que tem junção líquida, aparece uma contribuição ao potencial da célula devido ao contato entre as fases líquidas, chamado de *potencial de junção líquida*.

Neste caso, o potencial total da célula é dado pela soma dos potenciais dos eletrodos ε_1 e ε_2 mais o potencial de junção ε_j , conforme é mostrado na Figura 8.10, onde se encontra um desenho esquemático de uma célula de Daniell com junção líquida.

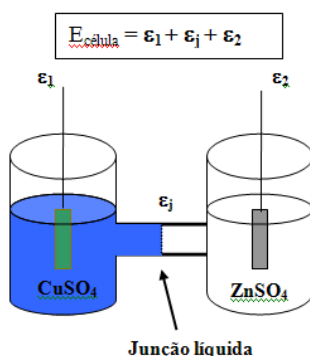


Figura 8.10: O potencial de junção líquida, ε_j , aparece na interface entre as soluções eletrolíticas dos compartimentos anódicos e catódicos.

Para se entender a origem do potencial de junção líquida, considere-se o exemplo da célula de Daniell da Figura 10 e o desenho da Figura 8.11, que ilustra a região interfacial entre as soluções de ZnSO_4 e CuSO_4 .

As duas soluções iônicas estão separadas por uma parede porosa, tal como um septo de vidro sinterizado que permite o contato entre as fases, mas evita uma difusão maciça dos íons.

Desconsiderando os íons SO_4^{2-} , que são comuns a ambas as fases, caso os íons Cu^{2+} se difundam com maior velocidade para a esquerda do que os íons Zn^{2+} para direita, a fase à esquerda irá se carregar positivamente, enquanto a fase à direita se carrega negativamente devido aos íons sulfato excedentes.

Gera-se, assim, uma diferença de potencial que tende a retardar os íons mais rápidos e acelerar os íons mais lentos até que, a uma dada diferença de

potencial, as velocidades de difusão dos íons tornam-se idênticas e o equilíbrio se estabelece.

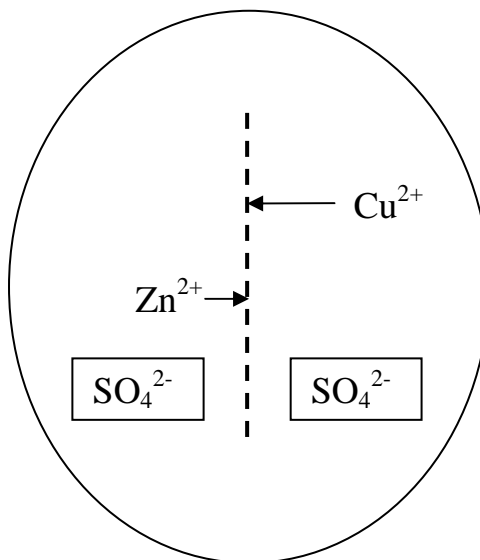


Figura 8.11: Região interfacial entre as soluções de ZnSO_4 e CuSO_4 .

O potencial de junção líquida não ultrapassa em geral 0,1 V e pode ser minimizado (até 1 a 3 mV) através do uso de uma **ponte salina**. Esta “ponte” é um tubo de vidro, geralmente no formato de “U”, o qual se preenche com uma solução saturada de um sal em que os *cátions e ânions tenham mobilidades iônicas semelhantes*. Por exemplo: KCl ou NH_4Cl .

8.2.6 Potencial de eletrodo

O potencial de eletrodo é, na verdade, o resultado de uma diferença de potencial entre as fases que o constituem, isto é,

$$\varepsilon = \psi(\text{sólido}) - \psi(\text{solução})$$

A origem deste potencial pode ser explicada através de considerações de natureza cinética. Seja um eletrodo constituído de um metal imerso na solução dos respectivos cátions, por exemplo, o cobre imerso em uma solução de CuSO_4 , conforme mostrado na Figura 8.12(a) (para maior clareza não são representados

no desenho os íons sulfato e nem as moléculas do solvente). Os metais, como se sabe, são constituídos de um retículo de íons positivos e de elétrons de valência dotados de certa liberdade.

A difusão de íons do sólido para a solução deixa elétrons excedentes no metal, enquanto a solução se carrega positivamente (Figura 8.12(b)). A diferença de potencial assim criada entre a solução e o metal tende a reduzir a velocidade da reação de oxidação, $M \rightarrow M^{z+} + e$, e acelerar a reação inversa de redução, $(M^{z+} + e \rightarrow M)$, estabelecendo o equilíbrio quando as duas velocidades forem iguais (Figura 8.12(c)).

O eletrodo adquire, então, um potencial de equilíbrio chamado de *potencial de eletrodo reversível*, que fica determinado pela dupla camada elétrica que se instala na interface eletrodo-solução.

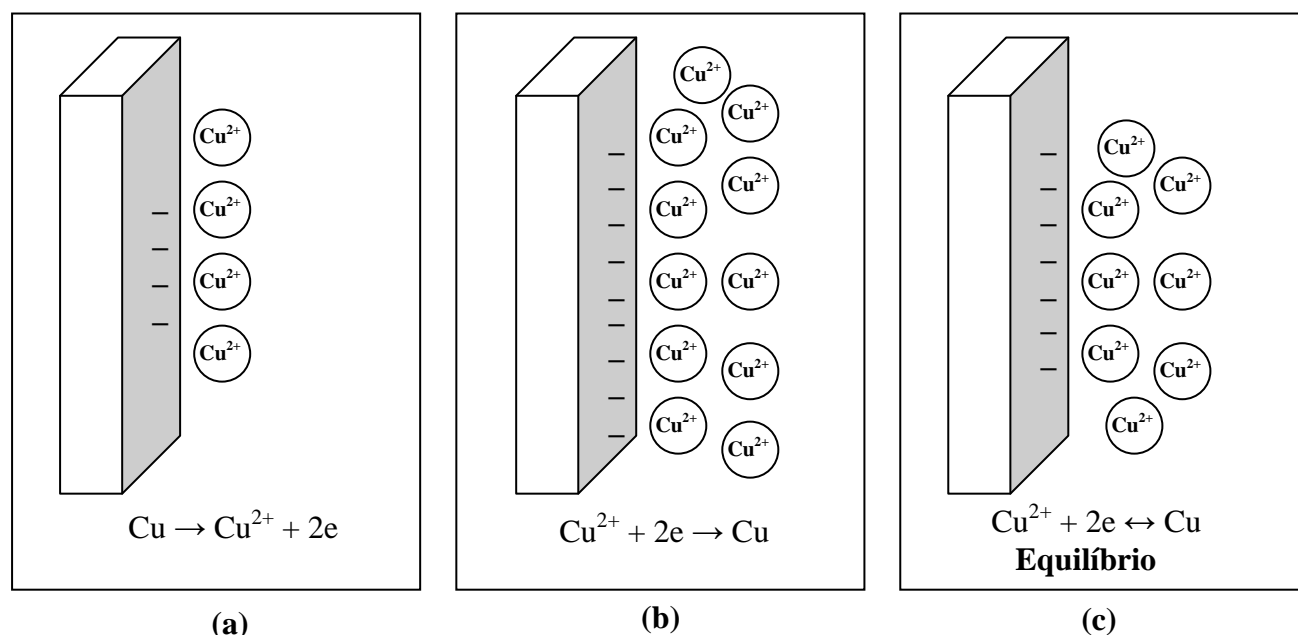


Figura 8.12: Interpretação cinética para o surgimento do potencial de eletrodo reversível.

8.2.7 Tipos de eletrodos

Todo eletrodo contém um estado oxidado e reduzido de uma espécie química e geralmente são classificados como:

a) 1ª Espécie:

- Metal em contato com solução contendo íon do metal: $M(s)|M^{Z+}(aq)$

Exemplos:



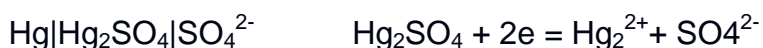
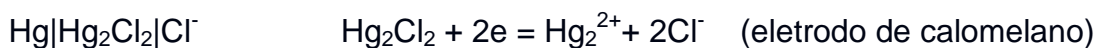
- Eletrodos de gás: $Pt|X_2(g)|X^+(aq)$ ou $Pt|X_2(g)|X^-(aq)$

Exemplos:



b) 2ª Espécie:

- Metal em contato com sal pouco solúvel do metal e imerso em solução contendo ânion do sal: $M(s)|MX(s)|X^-(aq)$.



c) 3ª Espécie:

Metal inerte (Pt, Au) em contato com uma solução contendo os estados reduzido e oxidado de uma espécie química: $Pt|M^{Z+}(aq) |M^{(Z+n)+}(aq)$.



8.2.8 Potencial de eletrodo padrão

Apesar da definição do potencial de eletrodo ser a diferença de potencial entre a fase sólida (metal) e solução eletrolítica, esta diferença de potencial não pode ser medida na prática. Na tentativa de se obter o valor desta diferença de potencial, um terminal do voltímetro deve estar conectado ao metal e o outro terminal deve estar imerso na solução, conforme é mostrado na Figura 8.13.

Entretanto, como o terminal do voltímetro deve ser um condutor eletrônico (metal) outra interface metal/solução é formada quando este terminal é imerso na solução. Logo, o que sempre vai se medir é uma diferença de potencial entre duas interfaces eletrodo/solução, não sendo possível medir de forma absoluta o potencial de uma única interface isoladamente.

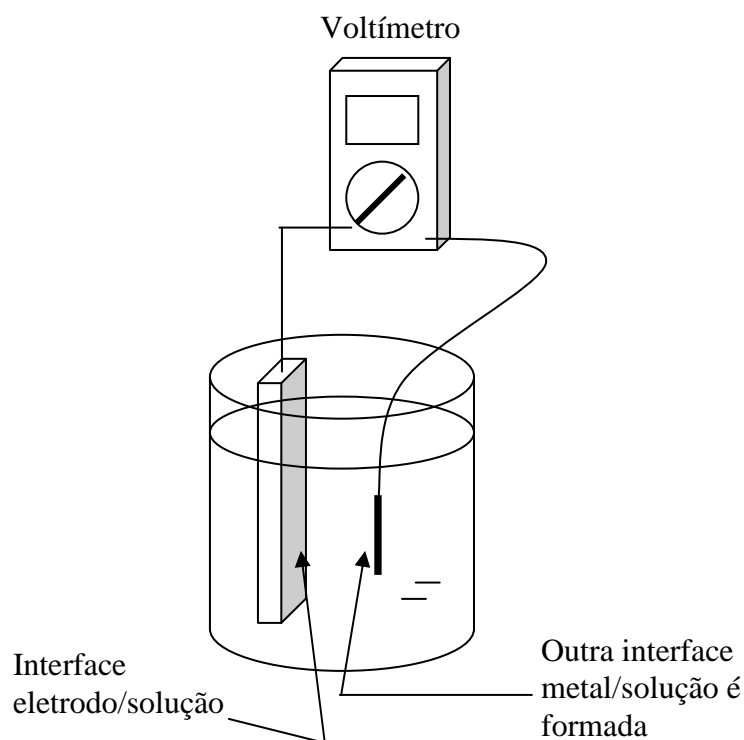


Figura 8.13: Ilustração da impossibilidade da medida do potencial de um eletrodo isoladamente.

Uma forma de contornar este problema é escolher um eletrodo padrão de referência e estipular um valor convencional para o seu potencial (por exemplo, zero). Dessa forma, os potenciais dos eletrodos poderiam ser obtidos através da medida da diferença de potencial entre o eletrodo em questão e o eletrodo padrão. Esta medida pode ser realizada experimentalmente arranjando os dois eletrodos de modo a comporem uma célula galvânica, cuidando-se sempre de minimizar possíveis potenciais de junção líquida no sistema.

Para se obter então os potenciais dos eletrodos dessa maneira, foi adotado internacionalmente o uso do Eletrodo Padrão de Hidrogênio (EPH), como eletrodo padrão de referência e o valor do seu potencial foi convencionalizado ser zero. Um EPH é constituído pelas partes mostradas na figura 14. Para um eletrodo de hidrogênio, $\text{Pt}|\text{H}_2|\text{H}^+$, ser um EPH é necessário que satisfaça as seguintes condições:

- A pressão de H_2 deve ser de 1,0 bar
- A atividade de H^+ deve ser igual a 1

Nestas condições, em qualquer temperatura, o potencial do EPH será considerado nulo ($\varepsilon^0=0$). Então, combinando-se o EPH com um eletrodo X qualquer, cujo potencial de eletrodo se deseja determinar, forma-se uma célula galvânica e mede-se a diferença de potencial entre os dois eletrodos,

$$E_{\text{célula}} = \varepsilon_{\text{EPH}} - \varepsilon_X \quad (34)$$

Neste caso, duas situações podem ocorrer:

- a) O potencial da célula é negativo ($E_{\text{célula}} < 0$). Como $\varepsilon_{\text{EPH}} = 0$, então $\varepsilon_X > 0$
- b) O potencial da célula é positivo ($E_{\text{célula}} > 0$). Como $\varepsilon_{\text{EPH}} = 0$, então $\varepsilon_X < 0$

Caso o eletrodo X esteja em seu estado padrão, ou seja, pressão de 1,0 bar e atividade do eletrólito unitária, então o valor obtido de ε_X será o seu *potencial de eletrodo padrão*, ε_X^0 , na escala de hidrogênio.

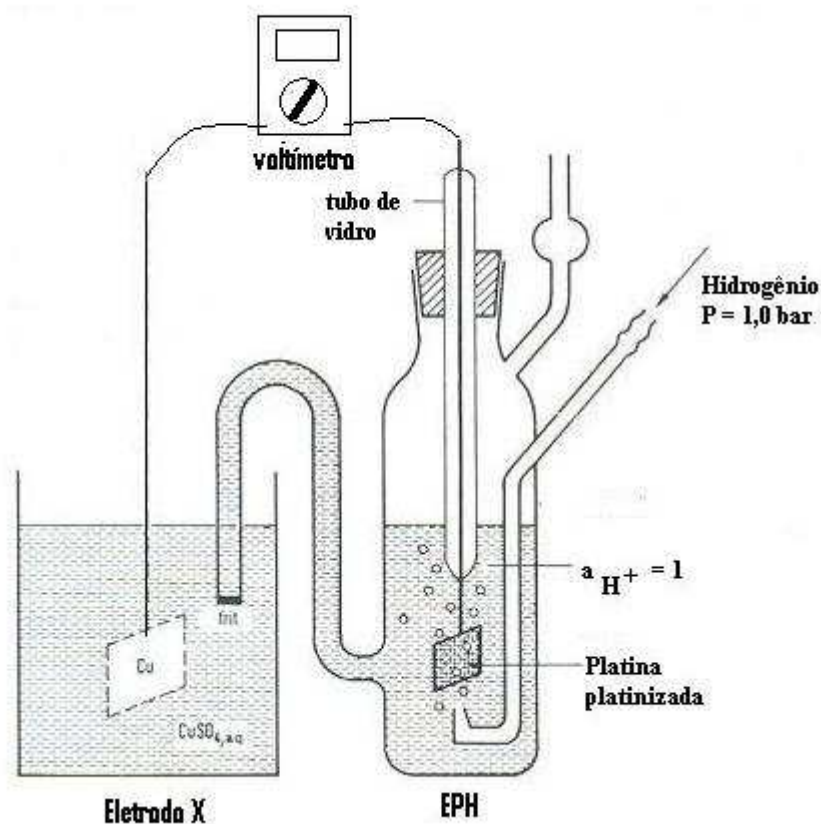


Figura 8.14: Medida de potencial de eletrodo em relação ao Eletrodo Padrão de Hidrogênio (EPH).

Os potenciais de eletrodo-padrão, na escala de hidrogênio, são geralmente listados em tabelas, nas quais se encontram valores dos potenciais de redução, tendo-se valores negativos e positivos em relação ao $\varepsilon_{EPH}=0$, conforme é mostrado na tabela 2.

É importante comentar que o uso do EPH como eletrodo de referência é bastante inconveniente na prática cotidiana em laboratório, por isso, são usados comumente eletrodos de referência secundários, mais fáceis de serem preparados e de se trabalhar nos experimentos eletroquímicos. Estes eletrodos são geralmente de 2ª espécie, como o de $Ag|AgCl|Cl^-$ e o de $Hg|Hg_2Cl_2|Cl^-$, que é conhecido também como eletrodo de calomelano.

Tabela 2 – Potencias de redução do eletrodo padrão na escala de hidrogênio, 25 °C. (ATKINS, 1999).

Meia-reação de redução	E^\ominus / V	Meia-reação de redução	E^\ominus / V
Muito oxidantes			
$H_4XeO_6 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow XeO_2 + 3H_2O$	+3,0	$Cu^{2+} + e^- \rightarrow Cu^+$	+0,16
$F_2 + 2e^- \rightarrow 2F^-$	+2,87	$Sn^{4+} + 2e^- \rightarrow Sn^{2+}$	+0,15
$O_3 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow O_2 + H_2O$	+2,07	$AgBr + e^- \rightarrow Ag + Br^-$	+0,07
$S_2O_8^{2-} + 2e^- \rightarrow 2SO_4^{2-}$	+2,05	$Ti^{4+} + e^- \rightarrow Ti^{3+}$	0,00
$Ag^{2+} + e^- \rightarrow Ag^+$	+1,98	$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$	0, por definição
$Co^{3+} + e^- \rightarrow Co^{2+}$	+1,81	$Fe^{3+} + 3e^- \rightarrow Fe$	-0,04
$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow 2H_2O$	+1,78	$O_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow HO_2^- + OH^-$	-0,08
$Au^+ + e^- \rightarrow Au$	+1,69	$Pb^{2+} + 2e^- \rightarrow Pb$	-0,13
$Pb^{4+} + 2e^- \rightarrow Pb^{2+}$	+1,67	$In^+ + e^- \rightarrow In$	-0,14
$2HClO + 2H^+ + 2e^- \rightarrow Cl_2 + 2H_2O$	+1,63	$Sn^{2+} + 2e^- \rightarrow Sn$	-0,14
$Ce^{4+} + e^- \rightarrow Ce^{3+}$	+1,61	$AgI + e^- \rightarrow Ag + I^-$	-0,15
$2HBrO + 2H^+ + 2e^- \rightarrow Br_2 + 2H_2O$	+1,60	$Ni^{2+} + 2e^- \rightarrow Ni$	-0,23
$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$	+1,51	$Co^{2+} + 2e^- \rightarrow Co$	-0,28
$Mn^{3+} + e^- \rightarrow Mn^{2+}$	+1,51	$In^{3+} + 3e^- \rightarrow In$	-0,34
$Au^{3+} + 3e^- \rightarrow Au$	+1,40	$Tl^+ + e^- \rightarrow Tl$	-0,34
$Cl_2 + 2e^- \rightarrow 2Cl^-$	+1,36	$PbSO_4 + 2e^- \rightarrow Pb + SO_4^{2-}$	-0,36
$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \rightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$	+1,33	$Ti^{3+} + e^- \rightarrow Ti^{2+}$	-0,37
$O_3 + H_2O + 2e^- \rightarrow O_2 + 2OH^-$	+1,24	$Cd^{2+} + 2e^- \rightarrow Cd$	-0,40
$O_3 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$	+1,23	$In^{2+} + e^- \rightarrow In^+$	-0,40
$ClO_4^- + 2H^+ + 2e^- \rightarrow ClO_3^- + H_2O$	+1,23	$Cr^{3+} + e^- \rightarrow Cr^{2+}$	-0,41
$MnO_2 + 4H^+ + 2e^- \rightarrow Mn^{2+} + 2H_2O$	+1,23	$Fe^{2+} + 2e^- \rightarrow Fe$	-0,44
$Br_2 + 2e^- \rightarrow 2Br^-$	+1,09	$In^{3+} + 2e^- \rightarrow In^+$	-0,44
$Pu^{4+} + e^- \rightarrow Pu^{3+}$	+0,97	$S + 2e^- \rightarrow S^{2-}$	-0,48
$NO_3^- + 4H^+ + 3e^- \rightarrow NO + 2H_2O$	+0,96	$In^{3+} + e^- \rightarrow In^{2+}$	-0,49
$2Hg^{2+} + 2e^- \rightarrow Hg_2^{2+}$	+0,92	$U^{4+} + e^- \rightarrow U^{3+}$	-0,61
$ClO^- + H_2O + 2e^- \rightarrow Cl^- + 2OH^-$	+0,89	$Cr^{3+} + 3e^- \rightarrow Cr$	-0,74
$Hg_2^{2+} + 2e^- \rightarrow Hg$	+0,86	$Zn^{2+} + 2e^- \rightarrow Zn$	-0,76
$NO_3^- + 2H^+ + e^- \rightarrow NO_2 + H_2O$	+0,80	$Cd(OH)_2 + 2e^- \rightarrow Cd + 2OH^-$	-0,81
$Ag^+ + e^- \rightarrow Ag$	+0,80	$2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^-$	-0,83
$Hg_2^{2+} + 2e^- \rightarrow 2Hg$	+0,79	$Cr^{2+} + 2e^- \rightarrow Cr$	-0,91
$Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2+}$	+0,77	$Mn^{2+} + 2e^- \rightarrow Mn$	-1,18
$BrO^- + H_2O + 2e^- \rightarrow Br^- + 2OH^-$	+0,76	$V^{2+} + 2e^- \rightarrow V$	-1,19
$Hg_2SO_4 + 2e^- \rightarrow 2Hg + SO_4^{2-}$	+0,62	$Ti^{2+} + 2e^- \rightarrow Ti$	-1,63
$MnO_4^{2-} + 2H_2O + 2e^- \rightarrow MnO_2 + 4OH^-$	+0,60	$Al^{3+} + 3e^- \rightarrow Al$	-1,66
$MnO_4^- + e^- \rightarrow MnO_4^{2-}$	+0,56	$U^{3+} + 3e^- \rightarrow U$	-1,79
$I_2 + 2e^- \rightarrow 2I^-$	+0,54	$Sc^{3+} + 3e^- \rightarrow Sc$	-2,09
$Cu^+ + e^- \rightarrow Cu$	+0,52	$Mg^{2+} + 2e^- \rightarrow Mg$	-2,36
$I_3^- + 2e^- \rightarrow 3I^-$	+0,53	$Ce^{3+} + 3e^- \rightarrow Ce$	-2,48
$NiOOH + H_2O + e^- \rightarrow Ni(OH)_2 + OH^-$	+0,49	$La^{3+} + 3e^- \rightarrow La$	-2,52
$Ag_2CrO_4 + 2e^- \rightarrow 2Ag + CrO_4^{2-}$	+0,45	$Na^+ + e^- \rightarrow Na$	-2,71
$O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$	+0,40	$Ca^{2+} + 2e^- \rightarrow Ca$	-2,87
$ClO_4^- + H_2O + 2e^- \rightarrow ClO_3^- + 2OH^-$	+0,36	$Sr^{2+} + 2e^- \rightarrow Sr$	-2,89
$[Fe(CN)_6]^{3-} + e^- \rightarrow [Fe(CN)_6]^{4-}$	+0,36	$Ba^{2+} + 2e^- \rightarrow Ba$	-2,91
$Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$	+0,34	$Ra^{2+} + 2e^- \rightarrow Ra$	-2,92
$Hg_2Cl_2 + 2e^- \rightarrow 2Hg + 2Cl^-$	+0,27	$Cs^+ + e^- \rightarrow Cs$	-2,92
$AgCl + e^- \rightarrow Ag + Cl^-$	+0,22	$Rb^+ + e^- \rightarrow Rb$	-2,93
$Bi^{3+} + 3e^- \rightarrow Bi$	+0,20	$K^+ + e^- \rightarrow K$	-2,93
		$Li^+ + e^- \rightarrow Li$	-3,05

8.2.9 Funções termodinâmicas e potencial da célula

As funções termodinâmicas de reação estão relacionadas entre si pela conhecida equação

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (35)$$

e podem ser calculadas em função da fem da célula correspondente e da taxa de variação da fem com a temperatura.

a) A energia livre de reação é dada simplesmente pela equação fundamental

$$\Delta G = -zFE \quad (30)$$

b) Para calcular a entropia de reação, é preciso lembrar que

$$\left[\frac{\partial(\Delta G)}{\partial T} \right]_p = -\Delta S \quad (36)$$

Esta equação pode ser combinada com a Eq. (30) para dar

$$\Delta S = zF \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p \quad (37)$$

A fem de uma célula pode aumentar ou diminuir quando sobe a temperatura. No primeiro caso, o coeficiente $(\partial E / \partial T)_p$ é positivo e $\Delta S > 0$; no segundo caso, o coeficiente é negativo e $\Delta S < 0$.

c) A entalpia de reação também pode ser expressa em função da fem, pois

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

$$\Delta H = -zFE + zFT \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p$$

$$\Delta H = zF \left[T \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p - E \right] \quad (38)$$

8.2.10 Equação de Nernst para as células e para os eletrodos

A fem de uma célula não depende apenas da natureza dos componentes, mas também das suas concentrações, ou melhor, das atividades dos componentes. W. Nernst (1880) obteve uma relação quantitativa entre a fem e as atividades dos componentes de uma célula.

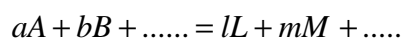
Para se chegar a equação de Nernst parte-se da Eq. (31) e introduz-se a relação entre o potencial químico e a atividade dada pela Eq. (1), conforme apresentado a seguir:

$$E = \frac{-\Delta G}{zF} = \frac{-\sum_i \nu_i \mu_i}{zF}$$

$$E = \frac{-\sum_i \nu_i \mu_i^o}{zF} - \frac{RT}{zF} \sum_i \nu_i \ln a_i$$

$$E = E^o - \frac{RT}{zF} \ln \prod_i a_i^{\nu_i}$$

Para uma reação química representada por :



$$E = E^o - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_L^l a_M^m}{a_A^a a_B^b} \dots \quad (\text{Eq. de Nernst}) \quad (39)$$

$$E = E^o - \frac{RT}{zF} \ln Q \quad E = E^o - \frac{0,05916}{z} \log Q \quad (40)$$

A Eq. (39) é a equação de Nernst para as células. O primeiro termo, E^o , é uma constante característica da célula, na temperatura considerada; é a fem da célula quando as atividades dos componentes forem todas iguais à unidade ($Q = 1$). O segundo termo é variável e depende das atividades dos componentes no caso considerado.

A mesma equação de Nernst é válida para o potencial dos eletrodos. Realmente, de acordo com a convenção estabelecida, o potencial de um eletrodo é o potencial de redução gerado pela reação de redução.



Tem-se, então, para o potencial de um eletrodo:

$$\varepsilon = \varepsilon^o - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{Red}}}{a_{\text{Ox}}} \quad (41)$$

$$\varepsilon = \varepsilon^o - \frac{0,05916}{z} \log \frac{a_{\text{Red}}}{a_{\text{Ox}}}$$

Exemplos de uso da equação de Nernst para eletrodos:

Eletrodos de 1ª espécie: $\text{Zn}^{2+} | \text{Zn}$ $\text{Zn}^{2+} + 2\text{e} = \text{Zn}$

$$\varepsilon = \varepsilon^o - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Zn}}}{a_{\text{Zn}^{2+}}} = \varepsilon^o - \frac{RT}{2F} \ln \frac{1}{a_{\text{Zn}^{2+}}} = \varepsilon^o + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Zn}^{2+}}$$

“Aumentando a atividade de Zn^{2+} aumenta o potencial do eletrodo”
(Zn^{2+} é REAGENTE)

Eletrodos de 2ª espécie: $\text{Cl}^- | \text{AgCl} | \text{Ag}$ $\text{AgCl} + \text{e} = \text{Ag} + \text{Cl}^-$

$$\varepsilon = \varepsilon^o - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Cl}^-} \cdot a_{\text{Ag}}}{a_{\text{AgCl}}} = \varepsilon^o - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{Cl}^-} \cdot 1}{1} = \varepsilon^o - \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Cl}^-}$$

“Aumentando a atividade de Cl^- diminui o potencial do eletrodo”
(Cl^- é PRODUTO)

Eletrodos de 3ª espécie: $\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+} | \text{Pt}$ $\text{Fe}^{3+} + \text{e} = \text{Fe}^{2+}$

$$\varepsilon = \varepsilon^o - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{Fe}^{2+}}}{a_{\text{Fe}^{3+}}}$$

“Aumentando a atividade de Fe^{3+} aumenta o potencial, aumentando a atividade de Fe^{2+} diminui o potencial do eletrodo”
(Fe^{3+} é REAGENTE e Fe^{2+} é PRODUTO)

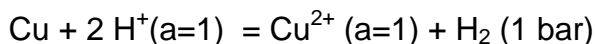
8.2.11 Aplicações da Equação de Nernst

a) Cálculo da espontaneidade de reações iônicas em solução

De acordo com a Eq. (30) o valor de ΔG fica determinado pela fem da célula correspondente e esta pode ser calculada pela Eq. de Nernst. Então, sempre que a equação de Nernst der $E > 0$ para a célula, tem-se $\Delta G < 0$ e a reação tende a avançar no sentido dos produtos. Ao contrário, se o cálculo der $E < 0$, então $\Delta G > 0$ e a reação tende a desenvolver-se no sentido dos reagentes.

Exemplo:

O cobre é “atacado” por uma solução ácida quando as atividades dos componentes da reação são unitárias?

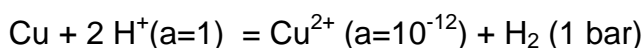


A célula correspondente a esta reação é: $\text{Cu} | \text{Cu}^{2+}(a=1) || \text{H}^+(a=1) | \text{H}_2(1 \text{ bar}) | \text{Pt}$

Nas condições padrões: $E^0 = \varepsilon_{\text{H}_2}^0 - \varepsilon_{\text{Cu}}^0 = 0,000 - 0,337 = -0,337$ $E < 0$ e $\Delta G > 0$

“Logo o Cu não se oxida a Cu^{2+} nestas condições”

Porém, se a concentração de Cu^{2+} for reduzida drasticamente, através, por exemplo, de complexação por cianeto, digamos para uma $a = 10^{-12}$, então:



$$E = E^0 - \frac{0,05916}{2} \log \frac{a_{\text{Cu}^{2+}}}{a_{\text{H}^+}^2}$$

$$E = -0,337 - \frac{0,05916}{2} \log \frac{10^{-12}}{1}$$

$$E = 0,01796 \text{ V}$$

“Sendo $E > 0$ o $\Delta G < 0$, logo nestas condições o cobre pode dissolver-se (oxidar-se) na solução ácida”

b) Cálculo da constante de equilíbrio químico

$$\Delta G^{\circ} = -zFE^{\circ}$$

$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln K$$

Para $E^{\circ} > 0$ $K > 1$ o equilíbrio está deslocado para os produtos

Para $E^{\circ} < 0$ $K < 1$ o equilíbrio está deslocado para os reagentes

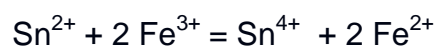
$$E^{\circ} = \frac{RT}{zF} \ln K \quad \text{ou} \quad E^{\circ} = \frac{0,05916}{z} \log K$$

$$K = 10^{\left(\frac{zE^{\circ}}{0,05916} \right)}$$

(42)

Exemplo:

Determinar a constante de equilíbrio da reação:



$$E^{\circ} = \varepsilon^{\circ}_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} - \varepsilon^{\circ}_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}} = 0,7704 - 0,154 = 0,6164 \text{ V}$$

$$K = 10^{\left(\frac{2 \times 0,6164}{0,05916} \right)} \approx 10^{21}$$

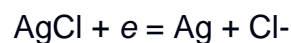
c) Determinação do produto de solubilidade (Kps)

Considere-se o equilíbrio de solubilidade de um sal pouco solúvel, como o AgCl



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

Constituindo-se uma célula com um eletrodo reversível ao cátion Ag^+ e de um eletrodo reversível ao ânion Cl^- , segundo o diagrama



Obtém-se o potencial da célula

$$E^{\circ} = \varepsilon^{\circ}_{\text{Ag}/\text{AgCl}} - \varepsilon^{\circ}_{\text{Ag}/\text{Ag}^+} = 0,2223 - 0,7992 = -0,5769 \text{ V}$$

Utilizando-se a Eq. (42), chega-se ao valor do K_{ps} .

$$K = 10^{\left(\frac{zE^{\circ}}{0,05916}\right)}$$

$$K_{ps} = 10^{\left(\frac{1 \times (-0,5769)}{0,05916}\right)} = 1,78 \times 10^{-10}$$

d) Determinação do coeficiente de atividade iônica média de um eletrólito

O coeficiente de atividade iônica média de um eletrólito, em solução aquosa de molalidade m , pode ser determinado em função da fem de uma célula adequada, na qual se forma o referido eletrólito como produto da reação da célula.

Considere-se, por exemplo, a determinação do γ_{\pm} do HCl. Neste caso, a seguinte célula deve ser montada:



Sendo as atividades de Ag, AgCl e H₂ unitárias, a equação de Nernst para a célula é:

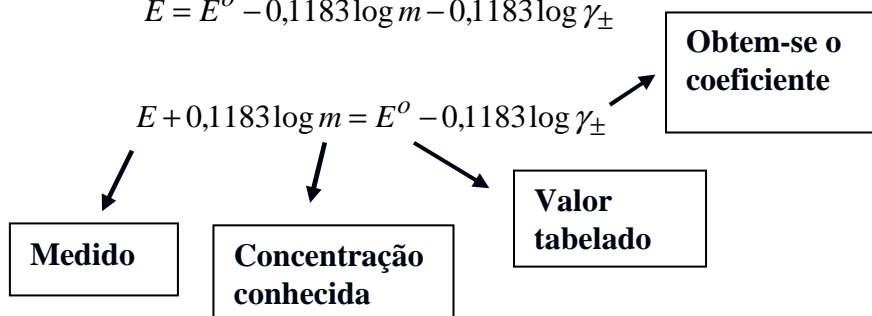
Sendo $a_+ \cdot a_- = a_{\pm}^2$, então

$$E = E^o - \frac{0,05916}{1} \log a_{\pm}^2$$

Como $a_{\pm} = m_{\pm} \cdot \gamma_{\pm}$ e $m_{\pm} = m$, tem-se:

$$E = E^o - \frac{0,05916}{1} \log a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{Cl}^-}$$

$$E = E^o - 0,1183 \log m - 0,1183 \log \gamma_{\pm}$$



Na Tabela 3 encontram-se os valores do γ_{\pm} do HCl, em diversas concentrações, obtidos através das medidas de fem.

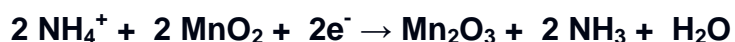
Tabela 3 – Coeficientes de atividade iônica média do HCl, obtidos de medidas de fem a 25 °C

m	E	$E + 0,1183 \log m$	γ_{\pm}
0,1238	0,34199	0,23466	0,788
0,05391	0,3822	0,23218	0,827
0,02563	0,41824	0,22999	0,863
0,013407	0,44974	0,22820	0,893
0,009138	0,46860	0,22735	0,908
0,005619	0,49257	0,22636	0,926
0,003215	0,52053	0,22562	0,939

8.2.12 Pilhas primárias e secundárias comerciais

a) Pilha seca ou pilha de Lê Clanche

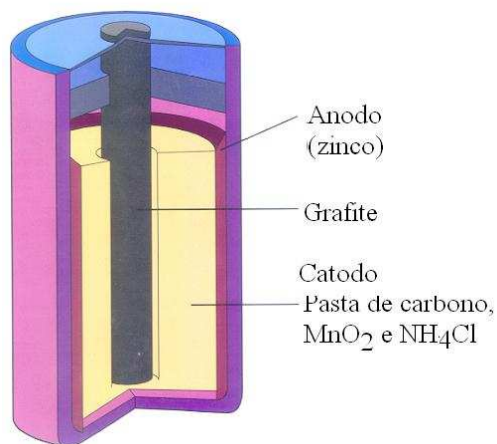
A pilha seca, a mais comum das pilhas, tem o cátodo composto de grafite, que serve como um suporte sólido para a reação de redução. Na pilha seca ácida, a reação de redução ocorre numa pasta úmida de NH_4Cl e MnO_2 :



Um cilindro de zinco serve como ânodo:

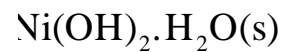
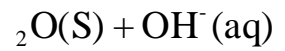
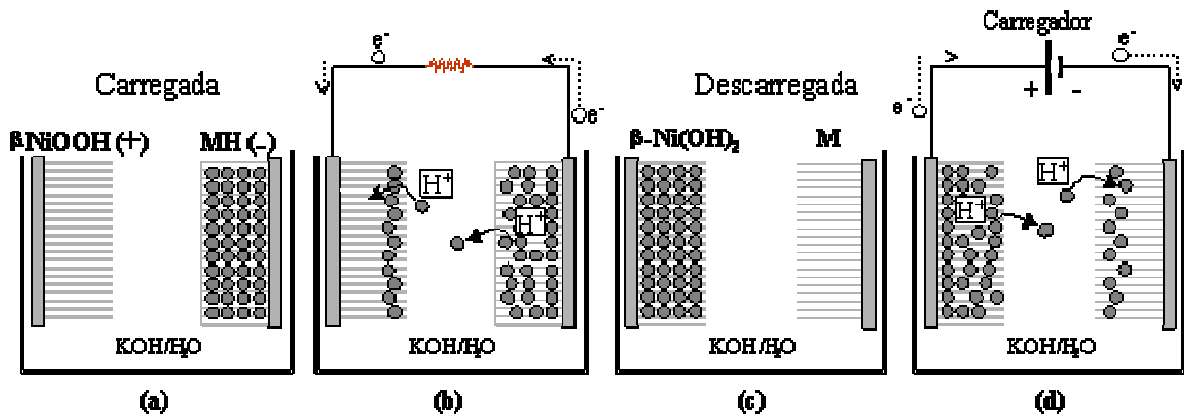


A fem desta pilha é de 1,5 volts.



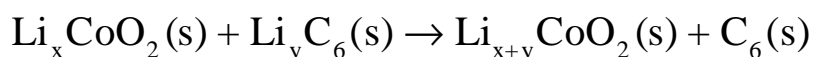
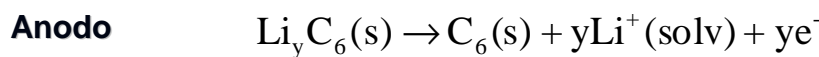
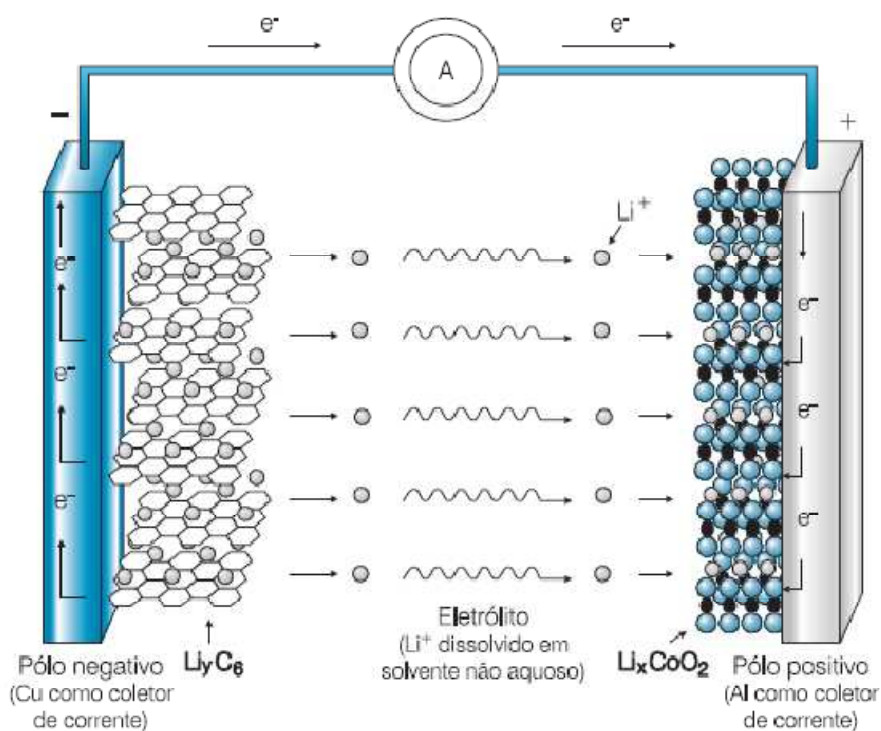
b) Pilha recarregável de níquel-metal hidreto (NiMH)

Muito utilizada em câmeras digitais, este tipo de pilha veio como uma alternativa às pilhas de Ni-Cd, pois o Cd é um elemento muito poluente. Apresenta fem de 1,2 V.



c) Bateria íon-lítio

São células recarregáveis de última geração, que apresentam elevada densidade de energia e uma vida útil relativamente longa, chegando a suportar cerca de 2000 ciclos de carga e descarga. São extensamente utilizadas em aparelhos celulares, notebooks e outros equipamentos eletrônicos portáteis. A fem varia entre 3,4 e 3,7 V.



8.2.13 Células a combustível

As células a combustível (CaC) são conversores eletroquímicos de energia semelhantes às pilhas ou baterias convencionais, porém diferem destas por serem células abertas, ou seja, os reagentes podem ser continuamente alimentados e os produtos de reação retirados.

Estas células utilizam como combustível o H_2 ou pequenas moléculas orgânicas, como o metanol e etanol, os quais são oxidados no anodo com a ajuda de eletrocatalisadores nanoparticulados. No catodo, ocorre a reação de redução do O_2 , também com utilização de eletrocatalisadores apropriados.

Na figura 15, tem-se um desenho esquemático de uma célula a combustível que utiliza solução de KOH como eletrólito. Este tipo de CaC é conhecida como *célula a combustível alcalina*, ou AFC (Alkaline Fuel Cell), e foi utilizada nos programas espaciais da NASA nas décadas de 60 e 70.

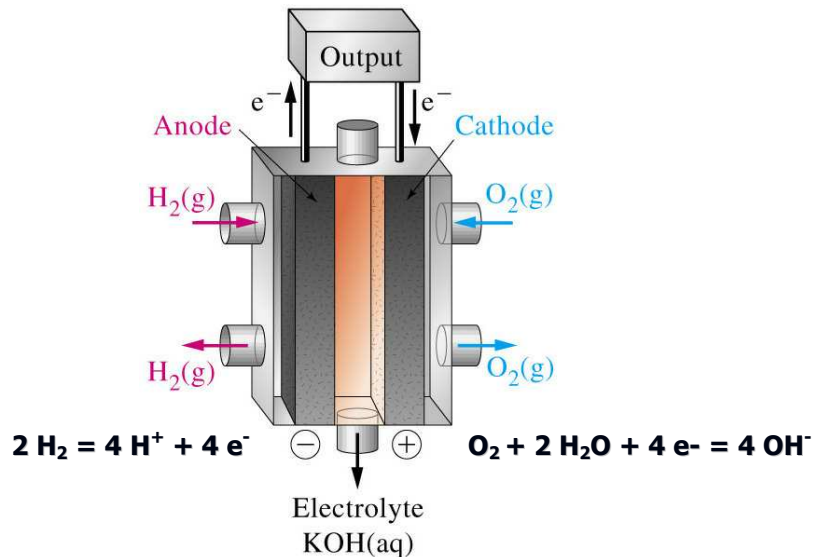


Figura 8.15: Representação esquemática de uma célula a combustível alcalina.

Atualmente, existem vários outros tipos de CaCs que diferem basicamente no tipo de eletrólito utilizado. Uma das tecnologias mais promissoras é a que utiliza uma membrana condutora de prótons como eletrólito.

As *células a combustível de membrana polimérica*, as PEMFC (Proton Exchange Membrane Fuel Cell), têm várias vantagens que as tornam muito interessante para aplicações portáteis e veiculares, podendo, no futuro, vir a substituir as atuais baterias de íon-lítio e também os motores de combustão interna, atualmente utilizados nos carros.

Na figura 16, tem-se um desenho esquemático de um conjunto eletrodos-membrana de uma PEMFC, onde é possível se observar os seus componentes principais.

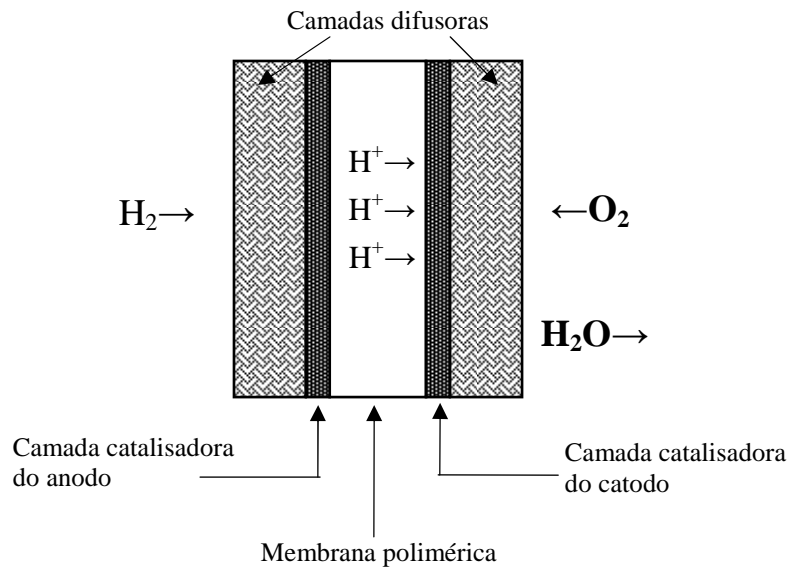


Figura 8.16: Componentes do conjunto eletrodos-membrana de uma PEMFC.

8.2.14 Exercícios

- 1- Desenhar esquematicamente uma célula galvânica e, conforme a célula desenhada, fazer sua representação segundo as regras adotadas.
- 2- O que se entende, do ponto de vista termodinâmico, por força eletromotriz (*fem*) de uma pilha?
- 3- O que vem a ser uma célula galvânica reversível?
- 4- Estabelecer a equação que é a relação fundamental entre a termodinâmica e a eletroquímica
- 5- Como podem ser classificadas as células galvânicas? Dê exemplos de cada tipo mencionado.

6- Qual a origem do potencial de junção líquida? Como este pode ser minimizado?

7- O que se entende por potencial de eletrodo? Como pode ser explicada a origem deste potencial?

8- Como são classificados os eletrodos?

Dê exemplos.

9- O que vem a ser uma célula de combustível? Qual a importância desse dispositivo como fonte alternativa de energia?

10- Fazer o diagrama, bem como mostrar as reações que ocorrem nos eletrodos, das seguintes células:

a) Pilha seca comum

b) Acumulador chumbo-ácido (bateria de automóvel)

11- Que se entende por potencial de eletrodo padrão? Qual o eletrodo padrão de referência? Dê exemplos de eletrodos de referência secundários usados no lugar do EPH.

12-. Escreva a equação de Nernst para alguns eletrodos da tabela 2.

13- Com os dados da tabela 2 calcular o potencial padrão da pilha:



a energia de Gibbs padrão e a entalpia padrão da reação da pilha a 25 °C.

14- Calcule a fem da célula $\text{Ag} | \text{Ag}^+ (a=0,01) || \text{Zn}^{2+}(a=0,1) | \text{Zn}$.

15- a) Calcule o potencial do eletrodo $\text{Ag} | \text{Ag}^+$, quando as atividades de Ag^+ forem 1,0; 0,1 e 0,01

b) Para o AgI o $K_{ps} = 1,0 \times 10^{-10}$, qual será o potencial do eletrodo $\text{Ag} | \text{Ag}^+$ em solução saturada de AgI?

c) Calcule o potencial padrão do eletrodo $\text{Ag}|\text{AgI}|\text{I}^-$

16- A fem, a 298 K da célula $\text{Pt}|\text{H}_2(1 \text{ atm})|\text{HCl}(0,01 \text{ m})|\text{AgCl}_{(s)}|\text{Ag}$ é dada pela equação:

$$E = -0,096 + 1,90 \times 10^{-3} t - 3,041 \times 10^{-6} t^2 \quad (t \text{ em K})$$

Calcular ΔG , ΔS e ΔH para a reação da célula.

17 – Para a célula $\text{Pt}|\text{H}_2(1 \text{ atm})|\text{HBr}(m)|\text{AgBr}_{(s)}|\text{Ag}$ foram obtidos os valores de potencial a

25 °C para cada valor de m, conforme a tabela abaixo:

M	0,01	0,02	0,05	0,10
E	0,3127	0,2786	0,2340	0,2005

Calcular:

- O potencial padrão da célula E°
- O coeficiente de atividade iônica média para uma solução 0,10 m de HBr

8.3 CÉLULAS ELETROLÍTICAS

8.3.1 Leis de Faraday da eletrólise

A eletrólise é uma reação química entre os íons ou moléculas contidos na solução eletrolítica e os elétrons fornecidos por um gerador externo de corrente. Em 1833, M. Faraday estabeleceu a relação entre a quantidade de eletricidade transportada durante a eletrólise e as massas dos produtos formados nos eletrodos.

O resultado foi expresso em duas leis conhecidas como leis de Faraday.

1. *A massa de um produto formado na eletrólise é proporcional à quantidade de eletricidade transportada. Portanto,*

$$m = kit \tag{42}$$

na qual o produto it , corrente x tempo, é a carga elétrica, q , utilizada durante a reação e k é uma constante de proporcionalidade que depende da natureza do produto formado.

2. As massas de diferentes produtos formados na eletrólise pelo transporte de uma determinada carga elétrica, guardam entre si a mesma proporção que as respectivas massas equivalentes. Portanto,

$$m_1 : m_2 : m_3 : \dots = Eq_1 : Eq_2 : Eq_3 : \dots \quad (43)$$

É bom lembrar que a massa equivalente de um elemento é a massa atômica dividida pela respectiva valência. No caso de um mol do elemento, o equivalente-grama é a massa molar dividida pela valência.

Para compreender melhor a segunda lei de Faraday, considere a montagem apresentada na Figura 17. Existem três células eletrolíticas, ligadas em série, contendo soluções de H_2SO_4 , $CuSO_4$ e $FeCl_3$, e eletrodos de Pt.

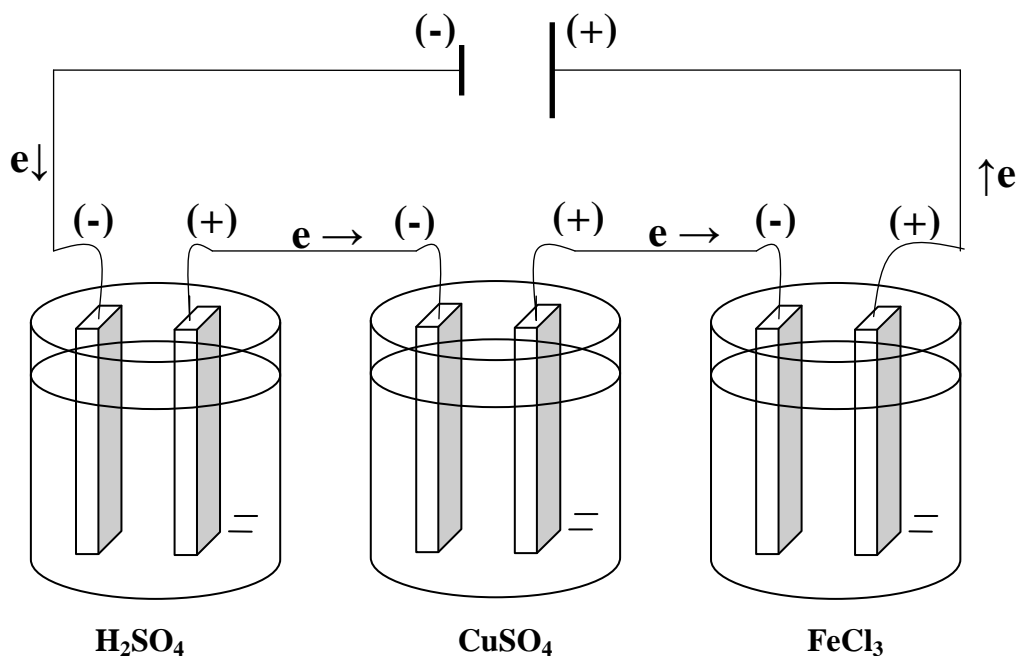


Figura 8.17: Células eletrolíticas ligas em série para verificação da segunda lei de Faraday

A mesma corrente percorre as três células e, num mesmo período de tempo, a mesma quantidade de eletricidade passa por elas.

Nestas condições, as massas de $H_2(g)$, $Cu(s)$ e $Fe(s)$ produzidos no catodo das células guardam entre si a seguinte proporção:

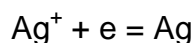
$$m_{H_2} : m_{Cu} : m_{Fe} = 1,008 : 31,77 : 18,615$$

Tal proporção é a mesma dos equivalentes-grama dos produtos, ou seja, 1,008/1; 63,54/2 e 55,84/3, para $H_2(g)$, $Cu(s)$ e $Fe(s)$, respectivamente.

Da mesma forma, as massas de $O_2(g)$ e $Cl_2(g)$ liberadas no anodo das três células guardam entre si a proporção:

$$m_{O_2} : m_{Cl_2} = 8,000 : 8,000 : 35,45$$

As leis de Faraday podem ser racionalizadas admitindo-se que as reações nos eletrodos são realizadas entre as espécies químicas e os elétrons. Neste caso, o elétron seria utilizado na estequiometria da reação, tal como ocorre com qualquer elemento ou substância. Para exemplificar, a redução de Ag^+ a Ag pode ser representada pela equação:



Então 1 mol de elétrons são necessários para reduzir 1 mol de Ag^+ . Caso fosse a redução de Cu^{2+} , então 2 mol de elétrons seriam necessários para produzir 1 mol de Cu , conforme a equação



Para a redução de Fe^{3+} , 3 mol de elétrons seriam consumidos para produzir 1 mol de Fe .

Conclui-se que para cada mol de elétrons que reage produz-se uma massa de produto igual ao seu equivalente-grama, ou seja, igual a sua massa molar dividida pela valência ou carga do íon. A carga elétrica de um mol de elétrons é obtida multiplicando a carga elementar do elétron pelo número de Avogadro (N_A). A nova constante obtida é denominada de constante de Faraday (F).

$$F = N_A e$$

$$F = (6,02214 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}) \times (1,602177 \times 10^{-19} \text{ C})$$

$$F = 96.485,3 \text{ C mol}^{-1}$$

Para produzir 1 mol de uma substância no eletrodo é necessário uma carga de zF , sendo z o número de elétrons da reação. Para se produzir n mol da mesma substância será necessário uma carga q , igual ao produto da corrente x tempo (it). Estabelece-se, então, a regra de três:

$$\begin{array}{l} 1 \text{ mol de X} \text{ ----- } zF \\ n \text{ mol de X} \text{ ----- } it \end{array}$$

$$n = \frac{it}{zF} \quad \text{e} \quad n = \frac{m}{M_X}$$

$$m = \frac{M_X}{zF} it \tag{44}$$

Comparando-se a Eq.(44) com a Eq.(42) da primeira lei de Faraday, verifica-se que a constante de proporcionalidade k é dada por

$$k = \frac{M_X}{zF}$$

Esta constante também é conhecida como *equivalente eletroquímico*, sendo dada pelo equivalente-grama (M/z) dividido por F .

8.3.2 Fatores que afetam os produtos da eletrólise

As reações que se processam nos eletrodos durante a eletrólise dependem *da natureza das espécies químicas, da sua concentração, da natureza do eletrodo e da temperatura.*

Para que se inicie a eletrólise é necessário que se aplique aos eletrodos um valor de potencial mínimo, chamado de potencial de descarga. Os íons com menor potencial de descarga terão prioridade para reagir no eletrodo, até que sua

concentração atinja um valor tal que possibilite que outro íon possa se descarregar.

Em solução aquosa os íons dos metais alcalinos, alcalinos terrosos e Al^{3+} , têm potenciais de descarga muito mais elevados do que do íon H_3O^+ , logo estes íons não se descarregam em meio aquoso, ocorrendo, sim, a redução de H_3O^+ produzindo $\text{H}_2(\text{g})$.

Os ânions oxigenados como NO_3^- , SO_4^{2-} , ClO_4^- também não se descarregam no anodo, ocorrendo então a descarga de OH^- produzindo $\text{O}_2(\text{g})$. Os íons Cl^- e I^- podem se descarregar, desde que suas concentrações sejam suficientemente elevadas.

Assim, na eletrólise em meio aquoso de sais como Na_2SO_4 , KNO_3 , KClO_4 ou de ácidos como H_2SO_4 e HNO_3 , ocorre na prática a eletrólise da H_2O , produzindo-se $\text{H}_2(\text{g})$ no catodo e $\text{O}_2(\text{g})$ no anodo. Já na eletrólise de soluções de NaCl ou HCl , ocorre a produção de $\text{H}_2(\text{g})$ no catodo, porém pode ocorrer a formação de $\text{Cl}_2(\text{g})$ no anodo, caso a concentração de Cl^- seja alta.

A natureza do eletrodo pode influenciar também no produto formado. Assim, sobre eletrodos de Pt , no anodo e no catodo, a eletrólise do CuSO_4 , em meio aquoso, produz Cu metálico no catodo e $\text{O}_2(\text{g})$ no anodo. Já sobre eletrodos de Cu , o produto obtido no anodo é o Cu^{2+} .

8.3.3 Mobilidade iônica e número de transporte

No fenômeno da eletrólise, duas manifestações devem ser distinguidas:

- a) a neutralização dos íons junto aos eletrodos, ou seja, a reação eletrolítica;
- b) a migração dos cátions e dos ânions em sentidos opostos, no seio da solução.

Quando um faraday de carga atravessa um plano normal ao fluxo da corrente, N_A cargas positivas são neutralizadas no catodo e N_A cargas negativas são neutralizadas no anodo. Todavia, a variação de concentração do eletrólito, nas zonas catódicas e anódicas, por efeito da eletrólise, não é mesma. J. W. Hittorf (1853) mostrou que este fato se deve a que as duas espécies iônicas, cátion e ânion, não participam igualmente do transporte da corrente.

Seja I a corrente que flui por uma seção da solução eletrolítica. Esta corrente é igual à soma da corrente positiva I_+ , transportada pelos cátions no sentido convencional, e da corrente negativa I_- , transportada pelos ânions no sentido oposto:

$$I = I_+ + I_-$$

O número de transporte (ou de transferência) de uma espécie iônica, num dado eletrólito, é a fração da corrente total transportada pelos íons correspondentes. Tem-se, então, como número de transporte do cátion e do ânion de um eletrólito, respectivamente:

$$t_+ = \frac{I_+}{I} \quad t_- = \frac{I_-}{I} \quad (45)$$

Sendo que:

$$\frac{t_+}{t_-} = \frac{I_+}{I_-} \quad t_+ + t_- = 1 \quad (46)$$

A explicação para esta contribuição diferenciada ao transporte da corrente na solução, está relacionada à diferença de velocidade de deslocamento dos íons, sob a ação do campo elétrico, pois, nas mesmas condições, quanto menor o raio (ou volume) do íon hidratado, tanto menor a resistência de viscosidade oferecida pelo solvente e tanto maior a sua velocidade.

A mobilidade de um íon é definida como a sua velocidade sob um gradiente de potencial de 1 V cm^{-1} . Assim,

$$v_+ = u_+ E \quad (47)$$

$$v_- = u_- E \quad (48)$$

A mobilidade iônica u é, então, uma constante de proporcionalidade entre a velocidade do íon e o campo elétrico aplicado E .

Pode-se estabelecer uma relação entre número de transporte e mobilidade iônica, como mostrado a seguir.

A corrente, por seção transversal de solução (densidade de corrente), transportada pelos íons positivos é igual ao produto da carga de cada íon (z_+e) pelo número de íons positivos que atravessam a seção transversal de solução por unidade de tempo, N_+ . Tem-se, então

$$I_+ = z_+ e N_+ \quad (49)$$

Porém, N_+ é igual ao produto do número total de íons positivos, por unidade de volume, n_+ , pela velocidade iônica dos cátions, v_+ , ou seja,

$$N_+ = n_+ v_+ \quad (50)$$

Introduzindo as Eq.(50) e Eq.(47) na Eq(49):

$$I_+ = z_+ e n_+ u_+ E \quad (51)$$

Por raciocínio análogo, obtém-se a expressão para a densidade de corrente dos íons negativos como:

$$I_- = z_- e n_- u_- E \quad (52)$$

Considerando a eletroneutralidade da solução, a carga total positiva deve ser igual à carga total negativa, logo:

$$n_+ z_+ e = n_- z_- e \quad (53)$$

Como $I = I_+ + I_-$, combinando-se as Eqs. (51), (52) e (53) encontra-se:

$$I = n_+ z_+ e E (u_+ + u_-) \quad (54)$$

Finalmente, levando-se em conta a definição de número de transporte da Eq. (45), obtém-se das Eqs.(51), (52) e (54) a relação desejada entre número de transporte e mobilidade iônica.

$$t_+ = \frac{u_+}{u_+ + u_-} \qquad t_- = \frac{u_-}{u_+ + u_-} \qquad (55)$$

Conclui-se da Eq. (55) que o número de transporte de um íon é proporcional a sua mobilidade iônica. Entretanto, o seu valor depende também da mobilidade do seu co-íon. Para exemplificar, o número de transporte do íon Na^+ em uma solução de NaCl não é exatamente o mesmo do que em uma solução de NaNO_3 .

8.3.3.1 Determinação do número de transporte

O número de transporte pode ser determinado experimentalmente através do a) método de Hittorf ou b) método da fronteira móvel, cujos arranjos experimentais aparecem ilustrados na Figura 18 (a) e (b), respectivamente.

O método de Hittorf se baseia na medida da concentração do eletrólito, na zona catódica ou anódica, após a passagem de corrente, por certo período de tempo. Considere-se, por exemplo, a determinação do número de transporte do Cu^{2+} em uma solução de CuSO_4 de concentração molar inicial igual a C_i , com número de mol n_i .

Caso a análise seja feita na zona anódica, após a passagem de uma carga q , pela célula de Hittorf (Figura 18 a), a concentração final obtida é C_f , com número de mol n_f . O número de mol total de Cu^{2+} produzido pela reação anódica, n_t , é dado por q/zF . O número de mol de Cu^{2+} , n_m , que migraram da zona anódica (eletrodo positivo) em direção a zona catódica (eletrodo negativo), pode ser obtido do seguinte balanço:

$$n_f = n_i - n_m + n_t$$

ou

$$n_m = n_i - n_f + n_t \qquad (56)$$

Como a corrente transportada pelos cátions, I_+ , é proporcional a n_m e a corrente total, I , é proporcional a n_t , tem-se que

$$t_+ = \frac{I_+}{I} = \frac{n_m}{n_t}$$

$$t_+ = \frac{n_i - n_f + n_t}{n_t} \quad (57)$$

O número de transporte do ânion t_- pode ser obtido através da relação $t_+ + t_- = 1$.

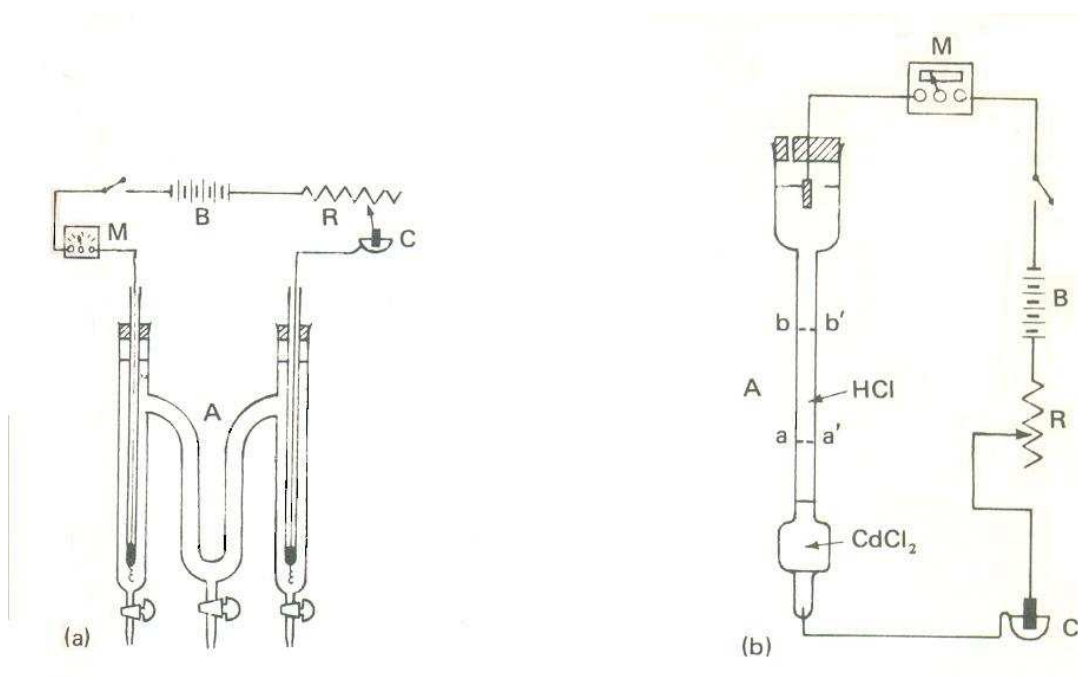


Figura 8.18: Montagens para a determinação do número de transporte: (a) método de Hittorf e (b) método da fronteira móvel (PILLA, 1980.)

Embora simples, o método de Hittorf não fornece resultados muito precisos, especialmente quando se opera com soluções diluídas. Por isto, ele tem sido substituído por um método mais direto, no qual se observa a migração dos íons mediante o deslocamento da fronteira entre duas soluções iônicas, conhecido como método da fronteira móvel.

Neste método, para determinar t_+ de um cátion M^+ , num eletrólito MA, é necessário usar um segundo eletrólito, $M'A$, chamado eletrólito indicador, que possui um ânion comum com o primeiro. Além disso, o íon indicador M' deve ter uma mobilidade iônica menor do que M^+ .

Considere-se o caso da determinação do número de transporte de H^+ numa solução de HCl, usando como indicador uma solução de $CdCl_2$. A célula eletrolítica é um tubo vertical (figura 18 b) e enchido cuidadosamente, primeiro com a solução de $CdCl_2$ e depois com a solução de HCl, de modo a deixar uma nítida superfície de separação entre elas.

Ao ligar-se o circuito, os íons H^+ junto à fronteira se deslocam para o alto, na direção do catodo, e são substituídos pelos íons Cd^{2+} , com que a fronteira também se desloca na mesma direção. Medindo o volume, V , percorrido pela fronteira móvel, durante a passagem de q coulombs pela célula, e sabendo a concentração molar C de HCl, é possível calcular o número de transporte de H^+ através de:

$$t_+ = \frac{I_+}{I} = \frac{n_m}{n_t} = \frac{VC}{\left(\frac{q}{z_+F}\right)} \quad (58)$$

Nesta equação, a unidade de volume deve ser em litro para ser compatível com a unidade de concentração molar ($mol L^{-1}$).

8.3.4 Aplicações industriais de processos eletrolíticos

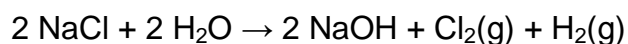
a) Produção de cloro-soda

A eletrólise de solução concentrada de NaCl (salmoura) produz gás cloro, no anodo, e gás hidrogênio no catodo. Separando-se adequadamente o compartimento catódico do anódico, obtém-se também NaOH (soda cáustica).

O cloro gasoso e hidróxido de sódio são largamente empregados em diversos processos industriais. Por exemplo, o cloro é utilizado na fabricação de plásticos (entre os quais o PVC – cloreto de polivinila), na produção de diversos

tipos de solventes e produtos químicos, como o hipoclorito de sódio (água sanitária), na indústria do papel e celulose, em estações de tratamento de água, etc.. Já o hidróxido de sódio é empregado na produção de outros produtos químicos, na indústria do petróleo, sabão, têxteis, alumínio, etc.

A reação total no eletrolisador cloro-soda convencional é dada por:

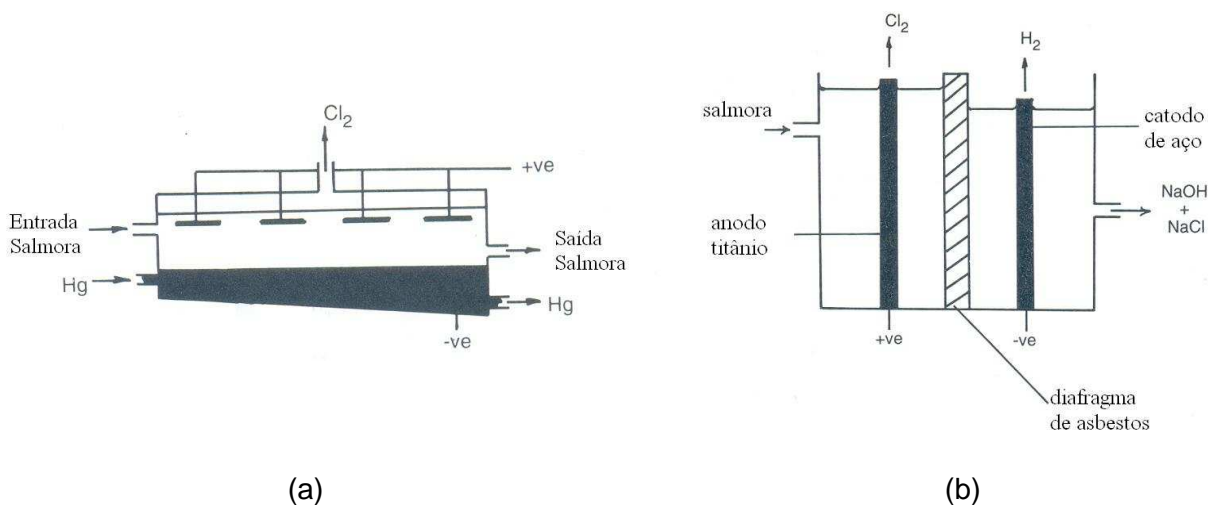


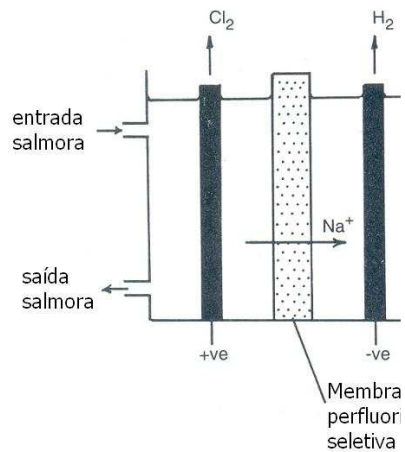
cujo potencial padrão é 2,15 V (versus EPH).

Existem três tipos básicos de células que podem compor os eletrolisadores de cloro-soda:

1. A célula de membrana, que utiliza uma membrana ionomérica carboxilada permeável ao íon sódio como separador dos compartimentos catódico e anódico.
2. A célula de diafragma, que emprega um separador de asbestos no lugar da membrana mencionada no caso anterior.
3. A célula de mercúrio, na qual os compartimentos não são separados; o produto da reação catódica é o sódio metálico que se amalgama com o mercúrio do catodo do eletrolisador e assim não se mistura com o cloro dissolvido no eletrólito.

Na Figura 19, tem-se um desenho esquemático dos três tipos de células.





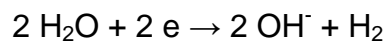
(c)

Figura 8.19: Desenhos esquemáticos de células eletrolíticas empregadas na produção de cloro-soda. (a) célula de mercúrio, (b) célula de diafragma e (c) célula de membrana (CROW, 1994).

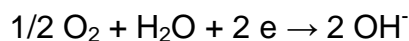
A reação anódica é a mesma nos vários tipos de células e pode ser escrita como:



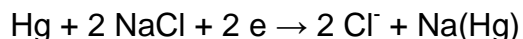
Já a reação catódica depende tanto do tipo de célula quanto da natureza do catodo empregado. Nas células de diafragma e de membrana com catodos convencionais a reação é:



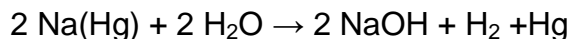
Enquanto que com catodos de oxigênio formados por eletrodos de difusão de gás a reação é:



Finalmente, na célula de mercúrio a reação catódica leva à formação de um amálgama de mercúrio e sódio:



que depois de removido do eletrolisador é hidrolisado para formar o hidróxido de sódio, tendo hidrogênio gasoso como subproduto:



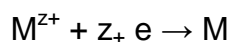
A partir da década de 80, os eletrolisadores com células de mercúrio passaram a ser substituídos pelas outras tecnologias, devido à toxicidade do metal. Atualmente, existe a tendência mundial do emprego das células de membrana à medida em que o tempo de vida útil dos sistemas já instalados for se esgotando.

b) Eletrodeposição de metais

A redução de íons metálicos tem sido explorada em diversos processos eletroquímicos práticos relacionados com a produção industrial de metais e com o tratamento de superfícies.

Os casos mais importantes são a extração de elementos metálicos a partir dos seus minérios naturais, a purificação deles após a redissolução e a decoração ou a proteção de peças metálicas quanto à corrosão, por recobrimento com elementos mais nobres.

A reação pode ser simbolizada por:



e pode-se verificar em meio aquoso, não aquoso ou em sais fundidos.

A eletrodeposição é o método mais importante para a produção de películas protetoras. As coberturas por eletrodeposição são de espessuras mais uniformes do que aquelas obtidas por outros métodos.

Os princípios fundamentais do processo são bem conhecidos. Na operação de eletrodeposição, a peça a ser tratada é considerada o catodo de uma célula eletrolítica que contém uma solução conhecida como *banho de deposição*. Esta

possui íons do metal que se deseja depositar sobre a peça. O anodo da célula pode ser do tipo solúvel, quando é feito do próprio metal que vai ser depositado, ou insolúvel, como no caso de grafite ou eletrodos de chumbo-antimônio.

O recobrimento por cromo, denominado de cromagem ou cromeação, é um dos processos de eletrodeposição mais utilizados. Na verdade, antes do banho de cromo, são realizados tratamentos de limpeza mecânica e química das peças, bem como banhos pré-liminares de cobre e níquel.

As peças revestidas por cromagem adquirem excelente resistência à corrosão e também, dependendo da espessura do depósito de cromo, apresentam dureza elevada. Por isso, a cromagem é muito utilizada no revestimento de ferramentas e peças móveis sujeitas a desgaste mecânico.

A espessura da camada de metal eletrodepositado pode ser calculada usando as leis de Faraday. Introduzindo na Eq. (44) a eficiência catódica do processo e substituindo a massa pelo produto da densidade pelo volume (ρV), tem-se

$$l = \frac{kJt(\varepsilon\%)}{\rho} \quad (59)$$

Onde:

- l = espessura do depósito
- k = equivalente eletroquímico
- J = densidade de corrente
- t = tempo de deposição
- ρ = densidade do metal a ser depositado
- $\varepsilon\%$ = eficiência catódica

Na tabela 4, encontram-se valores práticos que são utilizados na Eq. (59) para cálculo da espessura do depósito metálico. Utilizando as unidades da tabela, o valor da espessura é obtido em μm .

Tabela 4 – Parâmetros para cálculos em eletrodeposição metálica

Metal	Eficiência catódica (%)	Densidade de corrente (A/dm²)	Densidade do metal (g/cm³)	Equivalente eletroquímico (g/A.h)
Cobre (ácido)	98	3,25	8,9	1,186
Cádmio	96	2,80	8,6	2,097
Cromo	14	38,75	6,5	0,322
Níquel	95	3,87	8,8	1,095
Prata	99	2,80	10,5	4,025
Ouro	95	0,62	19,3	2,449

c) Produção de alumínio

Três etapas são essenciais para a produção do alumínio metálico:

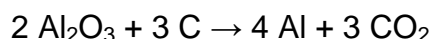
1. Mineração da bauxita
2. Remoção da alumina (Al₂O₃)
3. Redução a alumínio metálico

O minério natural, que contém cerca de 50% de alumina, é tratado com uma solução de soda cáustica sob pressão para dissolver este produto na forma de aluminato e eliminar impurezas insolúveis. O aluminato de sódio (NaAlO₂) é recristalizado em diversos ciclos, sendo o sólido depois calcinado a uma temperatura superior a 1200 °C, gerando um produto (Al₂O₃) com 99% de pureza.

A alumina é reduzida eletroquimicamente a alumínio utilizando como eletrólito a criolita fundida (Na₃AlF₆). O desenho esquemático do eletrolisador é apresentado na Figura 20.

Um tanque de aço é forrado com material isolante que é recoberto internamente com carbono, atuando como contato elétrico para o catodo de alumínio metálico fundido. Os anodos são formados por barras de carbono colocadas através da abertura superior que durante a operação é fechada por

uma crosta de criolita e alumina solidificadas. No interior do reator, a temperatura é da ordem de 950 °C. A reação global no eletrolisador é:



Teoricamente, a voltagem de operação de uma célula é cerca de 1,7 V, porém devido principalmente à resistência ôhmica do eletrólito e demais condutores o valor situa-se próximo a 4,5 V, com o eletrolisador funcionando em densidades de corrente de 0,5 – 1,0 A cm⁻². Percebe-se, então, que o processo consome uma considerável quantidade de energia elétrica e torna-se condição essencial, para instalação de uma fábrica de alumínio, a existência de uma usina de geração de energia elétrica em local o mais próximo possível da unidade de fabricação.

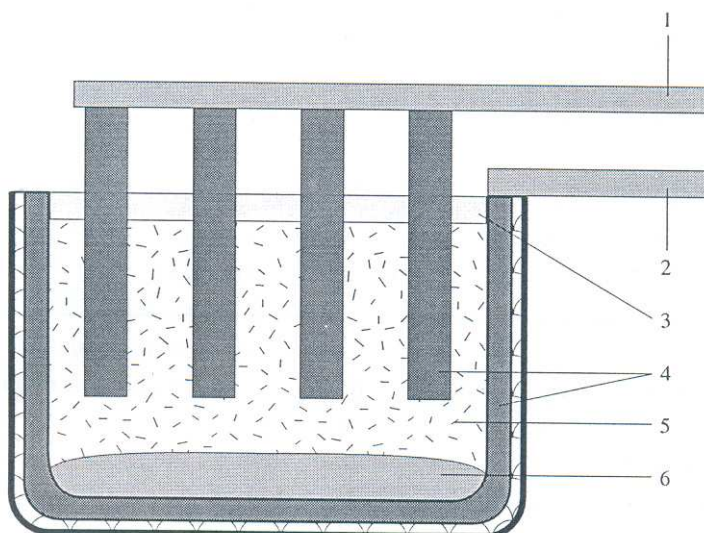


Figura 8.20: Esquema da célula empregada para produção industrial de alumínio: (1) distribuidor de corrente para o anodo; (2) distribuidor de corrente para o catodo; (3) crosta de criolita e alumina solidificadas; (4) grafite; (5) eletrólito – alumina dissolvida em criolita; (6) alumínio líquido produzido no catodo (TICIANELLI & GONZALEZ, 1998).

d) Outros processos eletroquímicos de interesse prático

Existe ainda um grande número de outros processos eletroquímicos de aplicação industrial além dos processos já referidos acima. Como exemplos, pode-se citar:

- Produção de adiponitrila ($\text{NC}(\text{CH}_2)_4\text{CN}$), importante intermediário na produção do Nylon 66.
- Produção dos metais em meio aquoso: cobre, cobalto, níquel, cádmio, cromo, manganês, gálio, tálio e índio.
- Produção de metais em sais fundidos: magnésio, titânio, nióbio, tântalo, lítio, berílio, boro, metais de terras raras, etc.
- A fluoração de substâncias orgânicas, que ocorre após a oxidação do fluoreto na presença da substância orgânica.
- A eletrodeposição de tintas.

8.3.5 Exercícios

- 1- Utilize a Eq. (59) e os dados da Tabela 4 para:
 - a) Calcular o tempo necessário para depositar uma camada de 20 μm de cobre sobre uma peça de aço.
 - b) Calcular a eficiência de um banho de níquel, que durou 24 min e obteve-se uma espessura de depósito igual a 17,5 μm .
 - c) Calcular a espessura final do depósito metálico numa cromagem decorativa, na qual primeiramente foi eletrodepositado uma camada de cobre, depois de níquel e, finalmente, de cromo. Os tempos de eletrodeposição foram 20 min, 32 min e 20 s, para cobre, níquel e cromo, respectivamente.

- 2- Qual o volume de O_2 liberado de uma solução de NaOH pela passagem, durante uma hora e vinte minutos, de uma corrente de 2,0 A?
- 3- Na determinação do número de transporte do íon Ag^+ pelo método de Hittorf, usou-se uma solução de nitrato de prata 0,01 M e eletrodos de prata. Em um coulômetro de prata, em série com a célula de Hittorf foram depositados 32,01 mg de prata. No fim da experiência, os 20,09 g de solução do compartimento anódico continham 39,66 mg de Ag, e os 27,12 g de solução do do compartimento catódico continham 11,14 mg de Ag. Calcular o número de transporte do íon Ag^+ . Considerar a densidade da solução igual a $1,0 \text{ g cm}^3$.
- 4- Pelo método da fronteira móvel, foi verificado que a superfície de separação entre as soluções – uma de NaCl 0,02 M e outra de $CdCl_2$ – contidas em tubo de $0,12 \text{ cm}^2$ de seção transversal, deslocou-se 6,0 cm, quando uma corrente de 0,00160 A atravessou esta solução durante 2070 s. Calcule o número de transporte do Na^+ .

CAPÍTULO 9 - CINÉTICA QUÍMICA

9 CINÉTICA QUÍMICA

9.1 INTRODUÇÃO

A Cinética Química tem como objetivos estudar a velocidade das reações químicas, os fatores que nela influenciam e a partir dos dados cinéticos estabelecer o mecanismo da reação, ou seja, as etapas intermediárias entre reagentes e produtos.

A velocidade de uma reação química varia por variação de pressão, da temperatura e da concentração das espécies químicas envolvidas.

Classificação das reações

- 1) Cineticamente homogêneas: são aquelas que se realizam em uma só fase.
- 2) Cineticamente heterogêneas: ocorrem, pelo menos em parte, em mais de uma fase.

9.2 VELOCIDADE DE UMA REAÇÃO QUÍMICA

É a taxa de variação de concentração de qualquer um dos reagentes com o decorrer do tempo ou a taxa de variação da concentração de qualquer um dos produtos com o decorrer do tempo

A medida que o tempo passa a concentração dos reagentes diminui e a concentração dos produtos aumenta, conforme observado no gráfico abaixo (Fig.9.1).

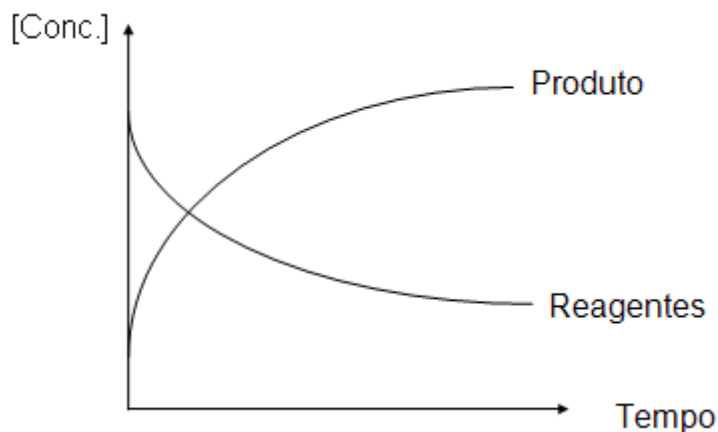


Figura 9.1: Concentração do produto e do reagente como uma função do tempo.

Para se acompanhar a evolução da reação, devemos determinar, dentro de um intervalo de tempo, a concentração de um dos participantes (átomos; moléculas; íons; radicais livres; etc.). Ocorre que, à medida que se determina a concentração, a reação está ocorrendo e, portanto, a concentração está se alterando.

O que se deve fazer é acompanhar a variação de alguma propriedade física ou físico-química do sistema reacionante, que vai assumindo valores diferentes à medida que a composição do sistema se altera, ou seja, à medida que a reação evolui.

Essas propriedades devem ter certos requisitos:

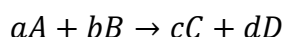
- 1) Devem ser relativamente fáceis de medir;
- 2) Devem variar significativamente dentro de um intervalo de tempo não muito longo.

Exemplos dessas propriedades:

- 1) Índice de refração;
- 2) Medida do desvio do ângulo de rotação da luz plano-polarizada (polarimetria);
- 3) Absorbância;
- 4) Condutividade térmica;
- 5) Condutividade elétrica;
- 6) pH;
- 7) Variação de volume (dilatometria);

9.3 AVANÇO DE UMA REAÇÃO (ϵ)

Consideremos a seguinte reação química:



a, b, c, d são os coeficientes estequiométricos

$$V = -\frac{1}{a} \cdot \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \cdot \frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{c} \cdot \frac{d[C]}{dt} = \frac{1}{d} \cdot \frac{d[D]}{dt}$$

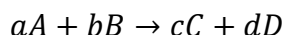
Podemos utilizar o conceito de grau de avanço ou simplesmente avanço da reação (ϵ).

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = -\frac{1}{a} \cdot \frac{dn_A}{dt} = -\frac{1}{b} \cdot \frac{dn_B}{dt} = \frac{1}{c} \cdot \frac{dn_C}{dt} = \frac{1}{d} \cdot \frac{dn_D}{dt}$$

A velocidade da reação é o termo restrito à quantidade:

$$\varepsilon = \frac{1}{\nu_i} \cdot \frac{dn_i}{dt} \quad \text{onde } \varepsilon = \frac{d\varepsilon}{dt}$$

Voltando a equação química escrita inicialmente, para recordar o significado de ε .



Depois de a reação ter se completado uma vez, como está escrita, ou seja, depois que \underline{a} mols de \underline{A} e \underline{b} mols de \underline{B} tenham sido consumidos para formar \underline{c} mols de \underline{C} e \underline{d} mols de \underline{D} , se diz que ocorreu uma (1) unidade de avanço da reação. Consideremos um avanço de $\underline{\varepsilon}$ unidades; então o número de mols de cada substância presente é, quanto aos produtos:

$$n_C = n_C^\circ + c\varepsilon$$

$$n_D = n_D^\circ + d\varepsilon$$

E quanto aos reagentes:

$$n_A = n_A^\circ - a\varepsilon$$

$$n_B = n_B^\circ - b\varepsilon$$

Onde $n_A^\circ, n_B^\circ, n_C^\circ$ e n_D° são os números de mols das substâncias antes da reação avançar $\underline{\varepsilon}$ unidades. Como os n° são constantes, diferenciando tem-se:

$$dn_C = c \cdot d\varepsilon \quad dn_A = -a \cdot d\varepsilon$$

$$dn_D = d \cdot d\varepsilon \quad dn_B = -b \cdot d\varepsilon$$

Ou ainda:

$$d\varepsilon = \frac{dn_C}{c}; \quad d\varepsilon = \frac{dn_D}{d}; \quad d\varepsilon = \frac{dn_A}{a}; \quad d\varepsilon = \frac{dn_B}{b}$$

De uma maneira geral:

$$d\varepsilon = \frac{dn_i}{\nu_i} \quad \text{e} \quad \frac{d\varepsilon}{dt} = \varepsilon$$

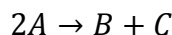
Velocidade da reação que será dada por:

$$\varepsilon = \frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{1}{\nu_i} \cdot \frac{dn_i}{dt}$$

Onde n_i é a quantidade (usualmente o número de mols) de substância X_i presente no sistema.

9.4 LEIS DE VELOCIDADE

Seja a reação:



Podemos expressar a velocidade em função dos reagentes ou dos produtos.

Usando-se os produtos:

$$\frac{d[B]}{dt} \text{ ou } \frac{d[C]}{dt}$$

Usando-se os reagentes:

$$-\frac{d[A]}{dt}$$

Pela estequiometria da reação, tem-se:

$\frac{d[B]}{dt} = \frac{d[C]}{dt}$, porque se forma 1 mol de B ao mesmo tempo em que se forma 1 mol de C.

$-\frac{d[A]}{dt} = 2 \frac{d[B]}{dt} = 2 \frac{d[C]}{dt}$, porque desaparecem 2 mols de A ao mesmo tempo em que se forma 1 mol de B e 1 mol de C.

A velocidade de desaparecimento de A é o dobro da velocidade de aparecimento de B e de C.

A velocidade de uma reação é função das concentrações de todas as substâncias participantes (reagentes e produtos), ou seja:

$$V = f([A], [B], [C]) \equiv -\frac{d[A]}{dt} = f([A], [B], [C]) \rightarrow \text{lei de velocidade}$$

A função f é do tipo:

$$V = k \cdot [A]^\alpha \cdot [B]^\beta \cdot [C]^\gamma \quad \text{ou} \quad -\frac{d[A]}{dt} = k \cdot [A]^\alpha \cdot [B]^\beta \cdot [C]^\gamma$$

Onde:

k → constante de velocidade da reação (ou velocidade específica). Aumenta com o aumento da temperatura.

α , β , γ → ordem de reação em relação às substâncias A, B e C, respectivamente.

$\alpha + \beta + \gamma$ → ordem total ou simplesmente ordem da reação.

OBS:

1) α , β e γ são determinadas experimentalmente em laboratório.

- 2) α , β e γ podem apresentar valores inteiros, fracionários, positivos, negativos ou valores nulos.
- 3) Salvo o caso de reações elementares, os valores de α , β e γ nada tem a ver com os coeficientes da equação química da reação estudada.

9.5 REAÇÕES DE ORDEM ZERO

A velocidade da reação não é afetada pela concentração, mas por outro fator limitante, como por exemplo, a superfície de um catalisador. Neste caso, k pode ser proporcional a concentração do catalisador.

$$\begin{aligned}
 -\frac{d[A]}{dt} &= k \\
 -\int_{[A]_0}^{[A]} d[A] &= k \int_0^t dt \\
 -([A] - [A]_0) &= kt \\
 -[A] + [A]_0 &= kt \\
 [A]_0 - [A] &= kt \\
 [A] &= [A]_0 - kt
 \end{aligned}$$

Esta equação mostra que a concentração é uma função linear do tempo (Fig. 9.2).

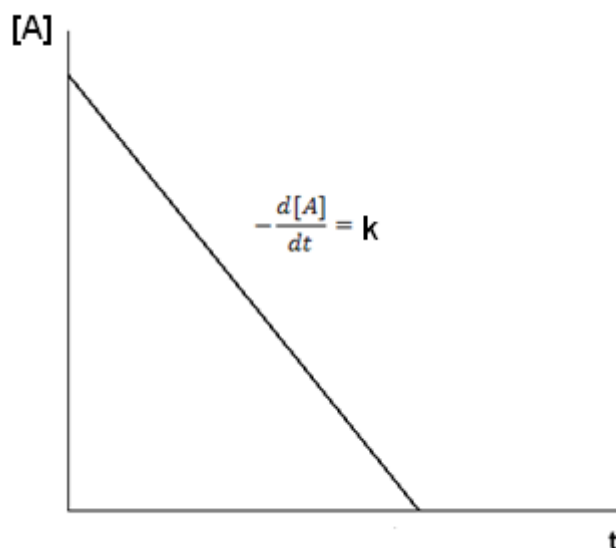


Figura 9.2: Gráfico linear para uma reação de ordem zero. (Inclinação = -k)

OBS: A constante de velocidade de ordem zero tem as unidades mol·L⁻¹·s⁻¹.

Meia-vida

Pode-se também comprovar a ordem de uma reação por meio da grandeza chamada meia-vida ($t_{1/2}$).

Meia-vida de uma reação é o tempo ($t_{1/2}$) necessário para que a concentração do reagente se reduza à metade do seu valor inicial, ou seja, se reduza a $[A]_0 / 2$. Então, tem-se:

$$[A] = \frac{[A]_0}{2} \therefore [A] = [A]_0 - kt$$

$$[A] - \frac{[A]_0}{2} = kt_{1/2}$$

$$\frac{[A]_0}{2} = kt_{1/2} \therefore t_{1/2} = \frac{[A]_0}{2k}$$

9.6 REAÇÕES DE 1ª ORDEM

Seja a reação: $A \rightarrow \text{Produtos}$.

Admitamos que ela seja de 1ª ordem e que sua velocidade dependa somente da concentração do reagente A.

A equação de velocidade para esta reação é:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]$$

$$-\frac{d[A]}{[A]} = kdt \therefore \frac{d[A]}{[A]} = -kdt$$

Integrando, temos:

$$\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]} = - \int_{t_0}^t kdt$$

$$\ln \frac{[A]}{[A]_0} = -kt \therefore \frac{[A]}{[A]_0} = e^{-kt}$$

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

Para uma reação de 1ª ordem, a concentração do reagente A decresce exponencialmente com o tempo, a uma taxa determinada pela constante k (Fig. 9.3).

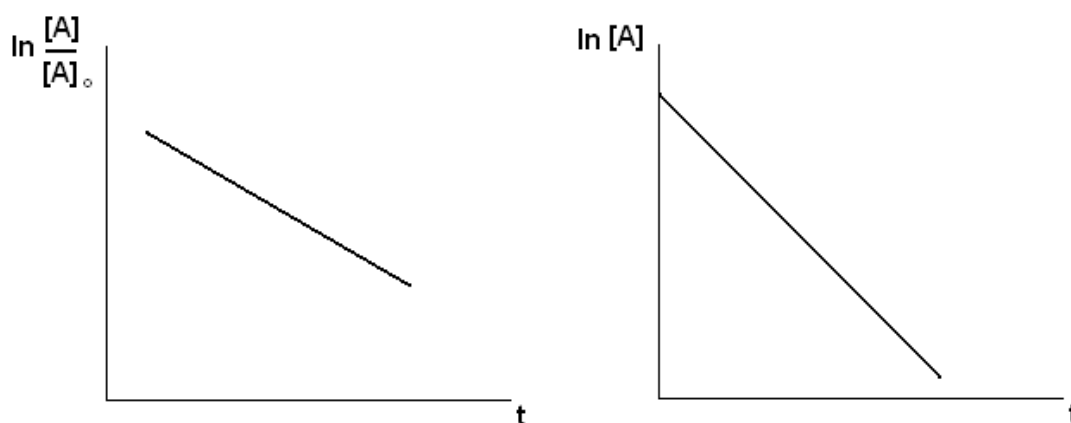


Figura 9.3: Gráficos lineares para uma reação de 1ª ordem

OBS: O coeficiente angular da reta com o sinal trocado fornecerá o valor da constante de velocidade (k).

Pode-se também comprovar que a reação é de 1ª ordem por meio da grandeza chamada meia-vida ($t_{1/2}$).

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

$$\ln \frac{[A]_0/2}{[A]_0} = -kt_{1/2} \therefore \ln \frac{1}{2} = -kt_{1/2}$$

$$\ln 2 = kt_{1/2} \therefore t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$$

$$t_{1/2} = \frac{0,693}{k} \therefore k = \frac{0,693}{t_{1/2}}$$

Esta expressão nos mostra que nem a constante de velocidade (k) e nem a meia-vida ($t_{1/2}$) de uma reação de 1ª ordem dependem da concentração inicial, ou seja, o tempo para a concentração inicial de um reagente reduzir, por exemplo, de 20 mols/L para 10 mols/L ou de 0,1 mols/L para 0,05 mols/L é o mesmo.

Tempo de relaxação

Nos métodos de relaxação se mede o chamado tempo de relaxação, que é o tempo que gasta uma reação para cobrir uma certa fração do seu caminho ou de sua trajetória em direção ao equilíbrio.

O tempo de relaxação é igual ao inverso da constante de velocidade de 1ª ordem:

$$\tau = \frac{1}{k}$$

Então tem-se:

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

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

Desintegração radioativa (processo de 1ª ordem)

Os fenômenos de desintegração nuclear são estatísticos. A probabilidade de que se desintegram dN átomos de um total de N átomos em um intervalo de tempo dt é diretamente proporcional a dt e tem-se:

$$-\frac{dN}{N} = \lambda dt$$

$$N = N_0 \cdot e^{-\lambda t}$$

Onde:

N_0 = número de átomos instáveis no tempo $t = 0$, ou seja, ao se iniciar a desintegração.

λ = constante de desintegração radioativa.

9.7 REAÇÕES DE 2ª ORDEM

Uma reação é de 2ª ordem se sua velocidade é proporcional ao quadrado da concentração de um reagente ou é proporcional ao produto das concentrações de dois reagentes.

1º Tipo: Seja a reação: $A \rightarrow \text{Produtos}$ (Fig. 9.4)

Neste caso, a velocidade é proporcional ao quadrado da concentração de A e a lei de velocidade será:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]^2$$

$$-\frac{d[A]}{[A]^2} = k dt$$

Se a concentração é $[A]_0$ em $t = 0$ e $[A]$ em um tempo t , integrando, tem-se:

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

$$\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = kt$$

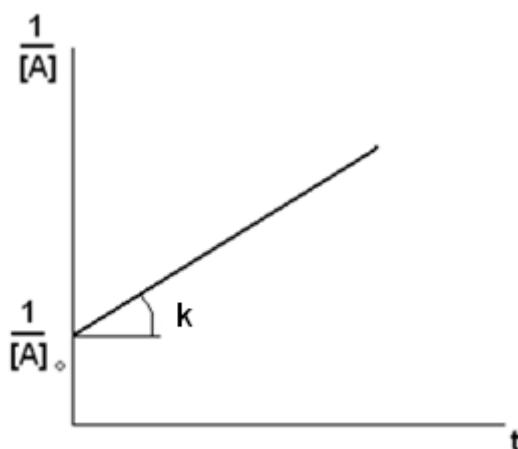


Figura 9.4: Gráfico linear para uma reação de 2ª ordem

OBS: O coeficiente angular da reta interpolatriz obtida será igual a constante de velocidade da reação.

Meia-vida: quando $t = t_{1/2}$, $[A] = [A]_0 / 2$

$$\frac{1}{[A]} = kt + \frac{1}{[A]_0}$$

$$\frac{1}{[A]_0/2} - \frac{1}{[A]_0} = kt_{1/2} \therefore \frac{2}{[A]_0} - \frac{1}{[A]_0} = kt_{1/2} \therefore \frac{1}{[A]_0} = kt_{1/2}$$

$$t_{1/2} = \frac{1}{k[A]_0}$$

A meia-vida para uma reação de 2ª ordem do tipo $A \rightarrow \text{Produtos}$ é inversamente proporcional a concentração inicial.

OBS: Se a concentração inicial for duplicada, o tempo necessário para a reação de metade de A será reduzido à metade.

2º Tipo: Seja a reação: $A + rB \rightarrow \text{Produtos}$

Vamos admitir que:

a) A reação é de 1ª ordem em relação a A.

b) A reação é de 1ª ordem em relação a B.

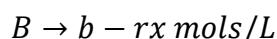
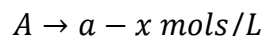
Portanto, a reação é de 2ª ordem global, então podemos escrever:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A][B]$$

$$-\frac{d[B]}{dt} = rk[A][B]$$

Para resolvermos esta equação, devemos expressá-la em termos de uma só incógnita.

Admitindo-se que a concentração molar de A seja a e que a de B seja b, isso antes da reação se iniciar. Decorrido um certo tempo t, consideremos que x mols de A tenham reagido; assim tem-se:



Assim, a quantidade que reagirá em um intervalo de tempo dt , será:

$$dx = k(a - x)(b - rx)dt$$

$$\frac{dx}{dt} = k(a - x)(b - rx)$$

Esta equação envolve somente a incógnita x .

$$\frac{dx}{(a - x)(b - rx)} = kdt$$

Usando o método das frações parciais, para o primeiro membro da equação, tem-se:

$$\frac{1}{b - ar} \left[\frac{1}{a - x} - \frac{1}{(b/r) - x} \right] dx = kdt$$

Integrando, tem-se:

$$\frac{1}{b - ar} \left[-\ln(a - x) + \ln\left(\frac{b}{r} - x\right) \right] = kt + C$$

No tempo $t = 0$, não reagiu nenhum mol de A ou de B, então $x = 0$ e tem-se o valor de C (constante de integração).

$$C = \frac{1}{b - ar} \left(-\ln a + \ln \frac{b}{r} \right)$$

Subtraindo na equação anterior e rearranjando, tem-se:

$$\frac{1}{b - ar} \left\{ \ln\left(\frac{a}{a - x}\right) - \ln\left[\frac{b/r}{b/r - x}\right] \right\} = kt$$

Nessa expressão a , b e r são conhecidos. Para diferentes valores de t (t_1 , t_2 , t_3 , ...) tem-se diferentes valores de x (x_1, x_2 , x_3 , ...), o que implica em diferentes valores para o 1º membro da equação acima. O plote do 1º membro da equação

vs t, será uma reta com coeficiente angular igual a constante de velocidade da reação, k.

9.8 REAÇÕES DE 3ª ORDEM

Seja a reação: $A \rightarrow \text{Produtos}$ (Fig. 9.5)

Lei de velocidade de 3ª ordem:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]^3$$

ou, para uma reação do tipo $A + B \rightarrow \text{Produtos}$, podemos escrever:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]^2[B] \quad \text{ou} \quad -\frac{d[A]}{dt} = k[A][B]^2$$

Para a reação $A \rightarrow \text{Produtos}$, e considerando que a mesma seja de 3ª ordem, tem-se:

$$\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]^3} = k \int_0^t dt$$

$$\int_{[A]_0}^{[A]} [A]^{-3} d[A] = k \int_0^t dt$$

$$\frac{1}{2} \left[\frac{1}{[A]^2} - \frac{1}{([A]_0)^2} \right] = kt$$

$$\frac{1}{[A]^2} = \frac{1}{([A]_0)^2} + 2kt$$

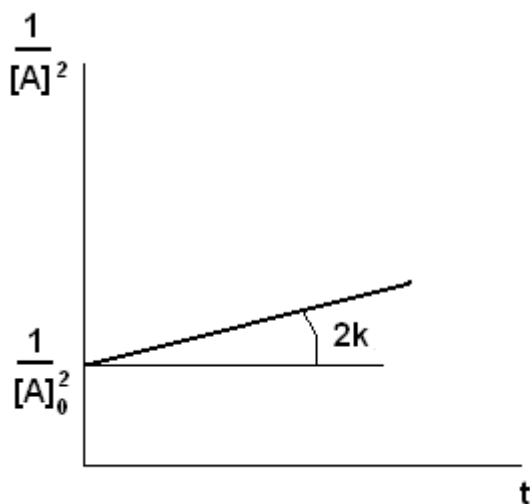


Figura 9.5: Gráfico linear para uma reação de 3ª ordem.

OBS: Quando n tem qualquer valor, exceto 1 , temos:

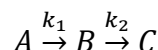
$$\int_{[A]_0}^{[A]} [A]^{-n} d[A] = k \int_0^t dt$$

Que dará:

$$\frac{1}{n-1} \left[\frac{1}{[A]^{n-1}} - \frac{1}{([A]_0)^{n-1}} \right] = kt$$

9.9 REAÇÕES CONSECUTIVAS

A partir de certo reagente A, obtém-se um produto B e este por sua vez dá origem a um produto C final.



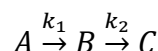
Ex: polimerização, desintegração de núcleos pesados e instáveis.

Vamos admitir que:

- 1) A concentração de A ($[A]$) no tempo $t = 0$ (início da reação) é $[A]_0$ e que $[B]$ e $[C] = 0$ (nada ainda está formado de B ou de C).
- 2) Todas as reações são irreversíveis e seguem uma cinética de 1ª ordem.

Decorrido um tempo t qualquer, quais os valores das concentrações de A, B e C?

Reação:



Para achar a concentração de A:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_1[A]$$

$$[A] = [A]_0 \cdot e^{-k_1 t}$$

Para achar o valor de B, devemos observar que na etapa $A \rightarrow B$, B é produto e na etapa $B \rightarrow C$, B é reagente:

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1[A] - k_2[B]$$

Devemos fazer uma mudança de variável para resolver a equação.

Seja:

$$R = [B]e^{k_1 t} \quad \text{ou} \quad [B] = R e^{-k_1 t}$$

$$\frac{d[B]}{dt} = R(-k_1)e^{-k_1 t} + e^{-k_1 t} \cdot \frac{dR}{dt}$$

$$\frac{d[B]}{dt} = -k_1 R e^{-k_1 t} + e^{-k_1 t} \cdot \frac{dR}{dt}$$

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1[A] - k_2[B]$$

$$-k_1 R e^{-k_1 t} + e^{-k_1 t} \cdot \frac{dR}{dt} = k_1[A]_0 e^{-k_1 t} - k_2 R e^{-k_1 t}$$

$$-k_1 R + \frac{dR}{dt} = k_1[A]_0 - k_2 R$$

$$\frac{dR}{dt} = k_1[A]_0 - k_2 R + k_1 R$$

$$\frac{dR}{dt} = k_1[A]_0 + R(k_1 - k_2)$$

Integrando, tem-se:

$$\int \frac{dR}{k_1[A]_0 + R(k_1 - k_2)} = \int dt$$

$$\frac{1}{k_1 - k_2} \ln[k_1[A]_0 + (k_1 - k_2)R] = t + C'$$

$$R = [B]e^{k_1 t}$$

$$\frac{1}{k_1 - k_2} \ln[k_1[A]_0 + (k_1 - k_2)[B]e^{k_1 t}] = t + C'$$

$$\ln[k_1[A]_0 + (k_1 - k_2)[B]e^{k_1 t}] = t(k_1 - k_2) + C''$$

Usando o conceito de logaritmo, tem-se:

$$k_1[A]_0 + (k_1 - k_2)[B]e^{k_1 t} = e^{t(k_1 - k_2) + C''}$$

$$k_1[A]_0 + (k_1 - k_2)[B]e^{k_1 t} = e^{t(k_1 - k_2)} \cdot e^{C''}$$

$$k_1[A]_0 + (k_1 - k_2)[B]e^{k_1 t} = e^{t(k_1 - k_2)} \cdot C''$$

No tempo $t = 0$, $[B] = 0$, então ficamos com:

$$k_1[A]_0 + (k_1 - k_2)[B] = C''$$

Como $[B] = 0$, temos:

$$k_1[A]_0 = C''$$

$$k_1[A]_0 + (k_1 - k_2)[B]e^{k_1 t} = e^{t(k_1 - k_2)} \cdot C''$$

$$[B] = \frac{e^{t(k_1 - k_2)} \cdot C'' - k_1[A]_0}{(k_1 - k_2)e^{k_1 t}}$$

$$[B] = \frac{e^{t(k_1 - k_2)} \cdot k_1[A]_0 - k_1[A]_0}{(k_1 - k_2)e^{k_1 t}}$$

$$[B] = \frac{k_1[A]_0(e^{t(k_1 - k_2)} - 1)}{(k_1 - k_2)e^{k_1 t}}$$

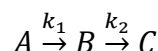
$$[B] = \frac{k_1[A]_0}{(k_2 - k_1)} \cdot (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t})$$

Para qualquer tempo: $[A] + [B] + [C] = [A]_0$

Portanto ,

$$[C] = \left\{ 1 + \frac{(k_1 e^{-k_2 t}) - (k_2 e^{-k_1 t})}{k_2 - k_1} \right\} [A]_0$$

Considerando novamente a reação, analisaremos dois casos:



1º Caso: $k_2 > k_1$ (Fig. 9.6)

$$[B] = \frac{k_1[A]_0}{(k_2 - k_1)} \cdot (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t})$$

Colocando-se $e^{-k_1 t}$ em evidência, tem-se:

$$[B] = \frac{k_1}{(k_2 - k_1)} [A]_0 e^{-k_1 t} \cdot (1 - e^{-k_2 t + k_1 t})$$

Mas $[A]_0 e^{-k_1 t} = [A]$, então:

$$[B] = \frac{k_1}{(k_2 - k_1)} [A] \cdot (1 - e^{-(k_2 - k_1)t})$$

Nesta reação existe uma situação limite, que é aquela em que a variável t é muito grande. Nessa situação limite, o termo $e^{-(k_2 - k_1)t} \rightarrow 0$ (tende a zero) e escrevemos:

$$\left(\frac{[B]}{[A]} \right)_{lim} = \frac{k_1}{k_2 - k_1}$$

Isto significa (em termos de uma reação química), que depois de um certo tempo t , as concentrações de B e de A se emparelham. A diferença entre as duas concentrações é dada pelo fator constante $\frac{k_1}{k_2 - k_1}$.

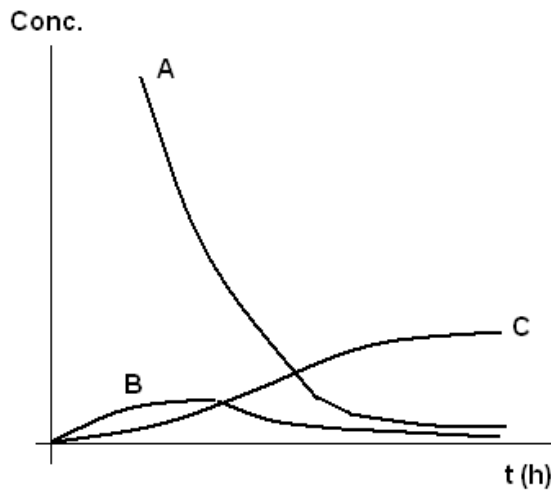


Figura 9.6: Concentrações das substâncias A, B e C para reações consecutivas quando $k_2 > k_1$

OBS: A situação limite também é chamada de uma situação de equilíbrio transiente ou equilíbrio secular.

Quando $t = 0$; $[B] = 0$.

No fim da reação (irreversível), como $[A] = 0$, a $[B] = 0$.

Se $[B] = 0$ no início e no fim da reação, então deve passar por um valor máximo ou mínimo. A figura 9.8 mostra que passa por um máximo. Então $t = t_{\text{máx}}$.

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1[A] - k_2[B] = 0 \therefore k_1[A] = k_2[B]$$

$$[B] = \frac{k_1}{k_2 - k_1} [A] (1 - e^{-k_2 t + k_1 t})$$

$$t_{\text{máx}} = \frac{\ln(k_2/k_1)}{k_2 - k_1}.$$

2º Caso: $k_1 > k_2$ (Fig. 9.7)

$$[B] = \frac{k_1}{k_2 - k_1} [A]_0 (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t})$$

$$[B] = \frac{k_1 [A]_0}{k_1 - k_2} (e^{-k_2 t} - e^{-k_1 t})$$

Colocando-se $e^{-k_2 t}$ em evidência, tem-se:

$$[B] = \frac{k_1}{k_1 - k_2} [A]_0 e^{-k_2 t} (1 - e^{-k_1 t + k_2 t})$$

$$[B] = \frac{k_1}{k_1 - k_2} [A]_0 e^{-k_2 t} (1 - e^{-(k_1 - k_2)t})$$

Quando t for muito grande o termo $e^{-(k_1 - k_2)t} \rightarrow 0$ (tende a zero) e escrevemos:

$$[B] = \frac{k_1}{k_1 - k_2} [A]_0 e^{-k_2 t}$$

Neste caso, na situação limite, não é atingido o equilíbrio secular ou transiente, pois não se estabelece uma relação constante entre as concentrações de B e de A para tempos altos de reação.

A velocidade da reação (inclusive se $k_1 \gg k_2$) será $[B] = [A]_0 e^{-k_2 t}$ e terá uma velocidade bem lenta, determinada por k_2 .

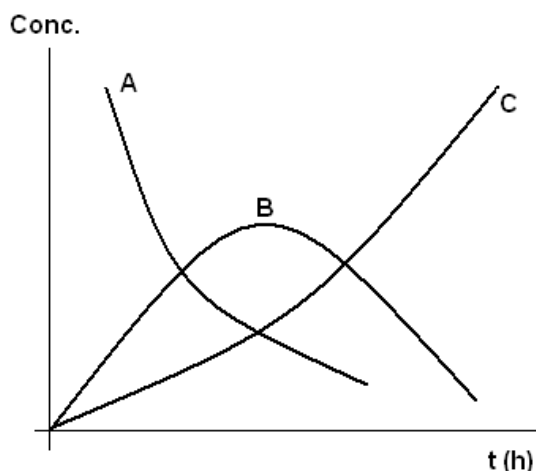
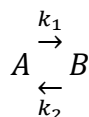


Figura 9.7: Concentrações das substâncias A, B e C para reações consecutivas quando $k_1 > k_2$

9.10 REAÇÕES REVERSÍVEIS DE 1ª ORDEM



$$\frac{d[A]}{dt} = -k_1[A] + k_2[B]$$

Para qualquer tempo,

$$[A] + [B] = [A]_0$$

Se, inicialmente, somente A estiver presente, tem-se:

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_1[A] + k_2([A]_0 - [A]) = -k_1[A] + k_2[A]_0 - k_2[A]$$

$$\frac{d[A]}{dt} = k_2[A]_0 - (k_1 + k_2)[A]$$

$$\frac{d[A]}{dt} = -(k_1 + k_2) \left([A] - \frac{k_2}{k_1 + k_2} [A]_0 \right)$$

$$\frac{d[A]}{dt} = -(k_1 + k_2)([A] - [A]_{eq.})$$

Onde:

$$\frac{[B]_{eq.}}{[A]_{eq.}} = \frac{[A]_0 - [A]_{eq.}}{[A]_{eq.}} = \frac{k_1}{k_2} = K \rightarrow \text{cte de equilíbrio}$$

A expressão para a constante de equilíbrio em termos das constantes de velocidade para as reações direta e inversa pode ser usada para eliminar k_2 da equação $\frac{d[A]}{dt} = -k_1[A] + k_2[B]$.

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_1[A] + k_2[B] \quad K = \frac{k_1}{k_2} \therefore k_2 = \frac{k_1}{K}$$

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_1[A] + \frac{k_1}{K}[B]$$

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_1[A] \left(1 - \frac{[B]}{[A]K} \right)$$

OBS: Quando $K = [B] / [A]$, a reação está em equilíbrio e a velocidade é zero.

Integrando a equação abaixo, tem-se:

$$\begin{aligned} \frac{d[A]}{dt} &= -(k_1 + k_2)([A] - [A]_{eq.}) \\ - \int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{[A] - [A]_{eq.}} &= (k_1 + k_2) \int_0^t dt \\ \ln \frac{[A]_0 - [A]_{eq.}}{[A] - [A]_{eq.}} &= (k_1 + k_2)t \end{aligned}$$

Escrevendo a equação abaixo na forma exponencial, tem-se:

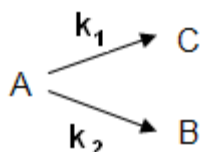
$$\begin{aligned} \ln \frac{[A]_0 - [A]_{eq.}}{[A] - [A]_{eq.}} &= (k_1 + k_2)t \\ [A] &= \frac{k_2[A]_0}{k_1 + k_2} \left(1 + \frac{k_1}{k_2} e^{-(k_1 + k_2)t} \right) \end{aligned}$$

Como $[B] = [A]_0 - [A]$, tem-se:

$$[B] = \frac{k_1[A]_0}{k_1 + k_2} (1 - e^{-(k_1+k_2)t})$$

9.11 REAÇÕES PARALELAS DE 1ª ORDEM

Nessas reações, um reagente pode formar dois produtos que são cineticamente acessíveis e termodinamicamente possíveis.



$$-\frac{d[A]}{dt} = k_1[A] + k_2[A] = (k_1 + k_2)[A]$$

Como o desaparecimento de A é um processo de 1ª ordem, tem-se:

$$[A] = [A]_0 e^{-(k_1+k_2)t}$$

A equação de velocidade para a espécie B será:

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1[A] = k_1[A]_0 e^{-(k_1+k_2)t}$$

Integrando, tem-se:

$$[B] = \frac{-k_1[A]_0}{k_1 + k_2} e^{-(k_1+k_2)t} + C$$

Se $[B] = 0$ em $t = 0$, tem-se:

$$C = \frac{k_1[A]_0}{k_1 + k_2} \quad e \quad [B] = \frac{k_1[A]_0}{k_1 + k_2} [1 - e^{-(k_1+k_2)t}]$$

OBS:

- 1) A fração de A que é convertida em B em um tempo infinito é $\frac{k_1}{k_1+k_2}$
- 2) A soma de $[A]$, $[B]$ e $[C]$ deve ser igual à concentração total de A inicial, $[A]_0$. Conseqüentemente, se $[C]_0 = 0$, tem-se:

$$[A]_0 = [A] + [B] + [C]$$

$$[C] = [A]_0 - [A] - [B]$$

$$[C] = \frac{k_2[A]_0}{k_1 + k_2} [1 - e^{-(k_1+k_2)t}].$$

9.12 ETAPA DETERMINANTE DA VELOCIDADE

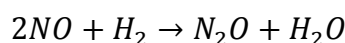
Se uma reação se realiza em diversas etapas, o caso mais geral é aquele em que todas as etapas têm velocidades com valores mais ou menos próximos. Neste caso geral, a velocidade global da reação vem determinada pelas velocidades de todas as etapas.

Etapa determinante da velocidade ou princípio do estrangulamento, consiste em se admitir que uma das etapas da reação seja bem lenta comparada às outras etapas.

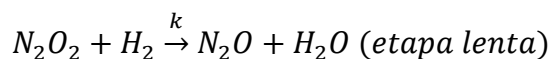
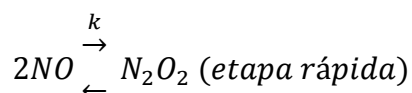
OBS:

- 1) No caso geral, a lei de ação das massas é aplicada a todas as etapas elementares.
- 2) No caso particular, esta lei só é aplicada à etapa lenta sugerida no mecanismo.
- 3) As etapas anteriores à lenta são reações elementares em equilíbrio.

Aplicando a aproximação para a reação:



1º mecanismo:



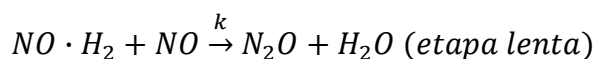
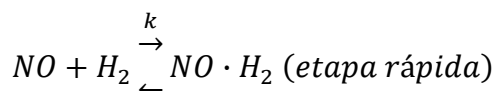
$$\frac{dN_2O}{dt} = k[N_2O_2][H_2]$$

$$K = \frac{[N_2O_2]}{[NO]^2} \therefore [N_2O_2] = K[NO]^2$$

$$\frac{dN_2O}{dt} = k \cdot K[NO]^2[H_2]$$

$$\frac{dN_2O}{dt} = k'[NO]^2[H_2]$$

2º mecanismo:



$$\frac{dN_2O}{dt} = k[NO \cdot H_2][NO]$$

$$K = \frac{[NO \cdot H_2]}{[NO][H_2]} \therefore [NO \cdot H_2] = K[NO][H_2]$$

$$\frac{dN_2O}{dt} = k \cdot K[NO][H_2][NO]$$

$$\frac{dN_2O}{dt} = k'[NO]^2[H_2]$$

onde k é a constante real e k' é a constante aparente.

9.13 APROXIMAÇÃO DO ESTADO ESTACIONÁRIO

Esta aproximação é muito mais geral que a aproximação vista anteriormente, que foi a de se adotar uma certa etapa do mecanismo como etapa determinante da velocidade.

Esta aproximação consiste em admitir que logo no início de uma reação, a concentração do intermediário cresce rapidamente, porém logo depois praticamente varia muito pouco com o tempo, pois decresce lentamente.

A aproximação consiste em se fazer $\frac{d[i]}{dt} = 0$ ($i \rightarrow$ intermediário).

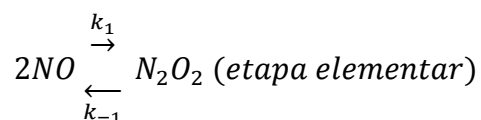
Trata-se de uma aproximação já que ao fim da reação o intermediário deve ter sido consumido.

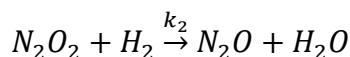
Admitindo que a aproximação não ocorra, ou seja, a concentração de i varia rapidamente com o tempo, duas situações podem ocorrer:

- 1) $[i]$ diminui rapidamente \rightarrow a reação terminaria antes de atingir o equilíbrio (na prática não acontece).
- 2) $[i]$ aumenta rapidamente \rightarrow a reação seria explosiva (geralmente não acontece).

Assim, se $[i]$ não aumenta nem diminui rapidamente com o tempo é porque varia lentamente com o tempo e como aproximação se diz que não varia e escreve-se $\frac{d[i]}{dt} = 0$.

Aplicando a aproximação do estado estacionário ao mecanismo:





Não estamos admitindo que a 2ª etapa do mecanismo seja lenta, isto é, seja a etapa determinante da velocidade.

Estamos admitindo que as velocidades das duas sejam da mesma ordem de grandeza. Assim, a Lei de Ação das massas pode ser aplicada às duas etapas.

Vejam como ficam as concentrações de NO, N₂O₂ e N₂O, com o decorrer do tempo:

$$1- \frac{d[NO]}{dt} = -k_1[NO]^2 + k_{-1}[N_2O_2].$$

$$2- \frac{d[N_2O_2]}{dt} = k_1[NO]^2 - k_{-1}[N_2O_2] - k_2[N_2O_2][H_2].$$

$$3- \frac{d[N_2O]}{dt} = k_2[N_2O_2][H_2].$$

O intermediário é o N₂O₂ e $\frac{d[i]}{dt} = 0$, então:

$$\frac{d[N_2O_2]}{dt} = 0$$

$$\frac{d[N_2O_2]}{dt} = k_1[NO]^2 - k_{-1}[N_2O_2] - k_2[N_2O_2][H_2]$$

$$k_{-1}[N_2O_2] + k_2[N_2O_2][H_2] = k_1[NO]^2$$

$$[N_2O_2](k_{-1} + k_2[H_2]) = k_1[NO]^2$$

$$[N_2O_2] = \frac{k_1[NO]^2}{k_{-1} + k_2[H_2]}$$

Substituindo-se na 3ª equação, tem-se:

$$\frac{d[N_2O]}{dt} = \frac{k_2 \cdot k_1[NO]^2 \cdot [H_2]}{k_{-1} + k_2[H_2]}$$

Para esta expressão geral, vejamos duas situações particulares chamadas extremas ou limites:

a) Se [H₂] for muito grande, k₂[H₂] >>k₋₁ e k₋₁ será desprezado em relação à k₂[H₂] e a expressão geral será:

$$\frac{d[N_2O]}{dt} = k_1[NO]^2$$

b) Se [H₂] for muito pequena, k₋₁ >> k₂[H₂] e a expressão geral será:

$$\frac{d[N_2O]}{dt} = k_2 \cdot \frac{k_1[NO]^2}{k_{-1}} \cdot [H_2]$$

E como $k_1/k_{-1} = K$ (constante de equilíbrio), tem-se:

$$\frac{d[N_2O]}{dt} = k_2 \cdot K[NO]^2[H_2]$$

Essa expressão é igual à obtida anteriormente em que foi aplicada a aproximação da etapa lenta (determinante da velocidade) ao mecanismo proposto.

OBS: estas duas expressões obtidas para situações extremas, pelo menos em princípio, nos dão oportunidade de experimentalmente trabalharmos com valores altos e pequenos de $[H_2]$ e verificarmos se as leis de velocidade obtidas experimentalmente concordam com os valores obtidos agora. Se tal acontecer, trata-se de uma forte indicação de que o provável mecanismo da reação envolve o intermediário N_2O_2 proposto. Para o 2º mecanismo, que envolve o intermediário $NO \cdot H_2$, se fosse aplicada a hipótese do estado estacionário e em seguida fosse discutida uma situação extrema ou limite, se obteria uma expressão assim:

$$\frac{d[N_2O]}{dt} = k_1[NO][H_2] \rightarrow \text{para } [NO] \text{ muito grande}$$

$$\frac{d[N_2O]}{dt} = k \cdot K[NO]^2[H_2] \rightarrow \text{para } [NO] \text{ muito pequeno}$$

9.14 DECOMPOSIÇÃO UNIMOLECULAR – MECANISMO DE LINDEMANN

Segundo a teoria das colisões, para que ocorra uma reação:

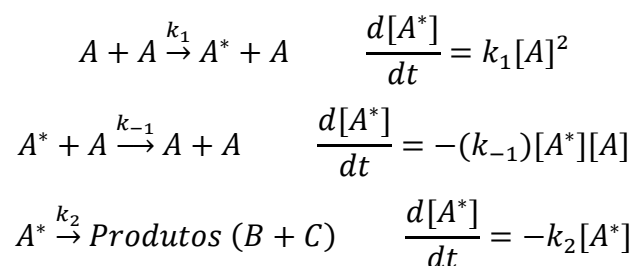
- 1) As moléculas devem colidir entre si.
- 2) Quando elas colidirem, a energia cinética total envolvida na colisão deve ser maior do que certa energia, chamada energia de ativação (E_a).
- 3) Esta teoria diz que a velocidade de uma reação é diretamente proporcional às freqüências de colisões e estas, por sua vez, diretamente proporcionais às concentrações das substâncias reagentes. Assim, para uma reação elementar do tipo $A + B \rightarrow \text{Produtos}$, a velocidade \underline{v} deverá ser proporcional a $[A] \cdot [B]$; se a reação for uma decomposição

unimolecular (só um tipo de molécula), então a velocidade deverá ser proporcional a $[A] \cdot [A] = [A]^2$ e a reação será de 2ª ordem.

Entre 1915 e 1935, foram estudadas experimentalmente várias reações de decomposição unimolecular em fase gasosa e foi encontrado que todas elas apresentavam, em um grande intervalo de pressão, uma cinética de 1ª ordem. Assim a reação $A \rightarrow B + C$, apresentava o resultado $-\frac{d[A]}{dt} = k_{exp}[A]$, onde k_{exp} não é uma verdadeira constante de velocidade.

Diante deste resultado, de desconfiou que a ativação das moléculas, necessária para que a reação ocorra, não poderia se por meio de colisões, pois se assim fosse, a cinética seria de 2ª ordem. Inicialmente foi proposto que as moléculas seriam ativadas devido à absorção de radiação. Porém, esta hipótese não resistiu ao primeiro teste: as reações foram realizadas no escuro e apresentaram cinética de 1ª ordem. Além disso, certas moléculas praticamente absorvem pouca radiação em qualquer uma das regiões do espectro.

Lindemann e Hinshelwood propuseram um mecanismo pelo qual, por meio de colisões, se pode chegar a uma cinética de 1ª ordem para as decomposições unimoleculares gasosas. Para uma reação global $A \rightarrow B + C$, eles propuseram o seguinte mecanismo:



Ou seja: colisões entre duas moléculas podem originar uma molécula ativada A^* (com excesso de energia em relação à média) e uma outra molécula com baixa energia. Por sua vez, esta molécula ativada pode ter dois destinos:

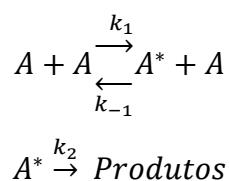
- 1) ainda por colisões sucessivas pode sofrer uma desativação.
- 2) sofrer uma decomposição dando origem aos produtos.

Deve ser observado que quando ocorre uma colisão que produz uma molécula ativada, toda a energia cinética do conjunto se transforma em energia interna do sistema (especialmente energia vibracional); um aumento na amplitude

das vibrações dos átomos levará a um rompimento de ligação (a energia cinética se localiza em uma ligação, ocorrendo a ruptura).

A ideia mais importante implícita no mecanismo de Lindemann, é que uma molécula ativada não necessariamente deverá se decompor imediatamente; ela pode permanecer ativada durante um certo tempo sem se decompor (é o tempo em que a energia irá se localizar em uma ligação onde ocorrerá a ruptura), e neste intervalo de tempo surge a possibilidade de que a molécula ativada colida com outras e venha a se desativar, sem dar origem aos produtos.

Mecanismo:



Vamos aplicar a A^* (espécie ativada) a aproximação do estado estacionário.

$$\frac{d[A^*]}{dt} = k_1[A]^2 - (k_{-1})[A^*][A] - k_2[A^*]$$

Fazendo-se $\frac{d[A^*]}{dt} = 0$,

$$(k_{-1})[A^*][A] + k_2[A^*] = k_1[A]^2$$

$$[A^*](k_{-1}[A] + k_2) = k_1[A]^2$$

$$[A^*] = \frac{k_1[A]^2}{k_{-1}[A] + k_2}$$

Para a formação dos produtos, tem-se:

$$\frac{d[P]}{dt} = \frac{k_2 k_1 [A]^2}{k_{-1}[A] + k_2}$$

Dois casos são possíveis de serem analisados:

- 1) $(k_{-1})[A^*][A] \ll k_2[A^*] \rightarrow$ a velocidade de desativação da molécula ativada é muito menor que a velocidade de decomposição da molécula ativada.

$$(k_{-1})[A^*][A] \ll k_2[A^*] \quad (\div [A^*])$$

$$(k_{-1})[A] \ll k_2$$

$$\frac{d[P]}{dt} = \frac{k_2 k_1 [A]^2}{k_{-1}[A] + k_2}$$

$$\frac{d[P]}{dt} = \frac{k_2 k_1 [A]^2}{k_2}$$

$$\frac{d[P]}{dt} = k_1[A]^2 \rightarrow \text{reação de 2ª ordem}$$

Explicação:

Se a velocidade de desativação da molécula ativada é muito menor que a sua velocidade de decomposição em produtos, então a velocidade global da reação virá determinada pela etapa mais lenta, ou seja, pela etapa de desativação, que é um processo bimolecular, envolvendo uma colisão entre A e A^* , levando, portanto, a uma cinética de 2ª ordem.

2) $(k_{-1})[A^*] \gg k_2[A^*] \rightarrow$ a velocidade de desativação é muito maior do que a de decomposição da molécula ativada.

$$\frac{d[P]}{dt} = \frac{k_2 k_1 [A]^2}{k_{-1}[A] + k_2}$$

Desprezando k_2 , tem-se:

$$\frac{d[P]}{dt} = \frac{k_2 k_1 [A]^2}{k_{-1}[A]}$$

$$\frac{d[P]}{dt} = \frac{k_2 k_1 [A]}{k_{-1}} \quad \frac{k_1}{k_{-1}} = K_{eq.}$$

$$\frac{d[P]}{dt} = k_2 \cdot K_{eq.}[A]$$

$$\frac{d[P]}{dt} = k_{exp.}[A] \quad \text{ou} \quad k_{ap.}[A]$$

Nestas condições, a reação é de 1ª ordem.

Explicação:

Se a velocidade de decomposição da molécula ativada é pequena em relação à velocidade de desativação, a velocidade global da reação virá determinada pela etapa mais lenta, ou seja, no caso, pela velocidade da reação de decomposição. Como esta reação é unimolecular, irá levar a uma cinética de 1ª ordem.

Conclusão:

O destino mais freqüente ou comum de uma molécula ativada é se desativar por colisões com outras moléculas, do que se decompor, já que a molécula pode existir ativada, durante certo e relativamente longo tempo sem se decompor, pois

só quando toda a energia que primeiro se distribuiu em todas as ligações se localizar em uma certa ligação é que ocorrerá a ruptura.

9.15 EQUAÇÃO DE ARRHENIUS

Como regra geral e com poucas exceções, quando a temperatura aumenta, a velocidade de uma reação aumenta, e na realidade, quem varia com a temperatura é a constante de velocidade (k).

Baseado na variação da constante de velocidade com a temperatura, e em dados experimentais, Arrhenius propôs a seguinte expressão para relacionar k com a temperatura.

$$k = Ae^{-E_a/RT}$$

k = constante de velocidade.

A = constante chamada fator de frequência ou fator pré-exponencial; tem a mesma unidade da constante de velocidade.

E_a = energia de ativação.

R = constante dos gases.

T = temperatura absoluta.

OBS:

- 1) O fator de frequência (A) depende da temperatura; porém, se o intervalo de temperatura em que se trabalha é pequeno, A pode ser considerado constante.
- 2) A energia de ativação (E_a) de uma reação pode ser vista como a energia que deve ser adicionada aos reagentes, a fim de que ocorra a reação.

$$k = Ae^{-E_a/RT}$$

Logaritmando a expressão acima, tem-se:

$$\ln k = \ln A - E_a/RT$$

Diferenciando com respeito à temperatura, tem-se:

$$E_a = RT^2 \cdot \frac{d \ln k}{dT}$$

Essa expressão determina a energia de ativação a partir do coeficiente angular da tangente à curva de $\ln k \times 1/T$, em qualquer temperatura, quando a dependência não for linear (Fig.9.8).

$$\ln k = \ln A - E_a/RT$$

$$\ln \frac{k}{A} = -E_a/RT$$

ou

$$2,303 \log \frac{k}{A} = -E_a/RT \therefore \log \frac{k}{A} = -E_a/2,303RT$$

$$\log k = \log A - E_a/2,303RT$$

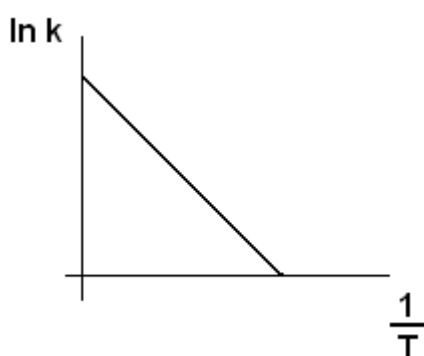


Figura 9.8: Gráfico de Arrhenius de $\ln k$ vs $1/T$ e a respectiva reta interpolatriz.

O coeficiente linear da reta (ordenada à origem) será dado por $\ln A$, ou seja, se pode determinar o valor do fator de frequência A .

O coeficiente angular é igual a $-\frac{E_a}{R}$.

Conhecendo-se o coeficiente angular da reta, se obtém o valor da energia de ativação da reação (E_a).

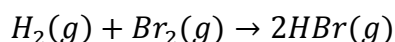
A determinação da ordem de uma reação e a determinação de sua energia de ativação são duas etapas das mais importantes na investigação cinética de uma reação. Qualitativamente, se pode explicar a equação empírica de Arrhenius, admitindo-se, que no caso de uma reação entre duas moléculas, a velocidade da reação depende da frequência de colisão entre as mesmas, que será simbolizada por Z ; se admitirmos ainda mais, que nem todas as colisões são efetivas

(resultam em produtos), mas somente aquelas com uma energia superior a um valor crítico, simbolizado por E^* , tem-se que: a fração (do total \underline{Z}) de colisões efetivas vem determinada pelo fator de Boltzmann: $e^{-\frac{E^*}{RT}}$.

Assim, a velocidade da reação virá determinada por $ze^{-\frac{E^*}{RT}}$, onde se pode fazer a identificação de \underline{Z} com o \underline{A} (de Arrhenius) e de E^* com a energia de ativação E_a .

9.16 REAÇÕES EM CADEIA

Consideremos a reação,



Essa equação foi estudada experimentalmente por Bodenstein em 1906, que encontrou a seguinte lei de velocidade para a mesma:

$$\frac{d[HBr]}{dt} = \frac{k[H_2][Br_2]^{1/2}}{1 + m \frac{[HBr]}{[Br_2]}}$$

onde k e m são constantes.

Christianssen, Herzfeld e Polanyi propuzeram um mecanismo, que é aceito até hoje para explicar esta lei de velocidade, obtida experimentalmente.

Este mecanismo proposto é um mecanismo de uma reação em cadeia, isto é um mecanismo em que uma espécie ativa é gerada e depois disto a reação se auto-sustenta, ou seja, prossegue sem qualquer intervenção.

As etapas elementares propostas são:

- 1) $Br_2(g) \xrightarrow{k_1} \bullet Br(g) + \bullet Br(g)$ (iniciação da cadeia)
- 2) $\bullet Br(g) + H_2(g) \xrightarrow{k_2} HBr(g) + \bullet H(g)$ (propagação da cadeia)
- 3) $\bullet H(g) + Br_2(g) \xrightarrow{k_3} HBr(g) + \bullet Br(g)$ (propagação da cadeia)
- 4) $HBr(g) + \bullet H(g) \xrightarrow{k_4} \bullet Br(g) + H_2(g)$ (inibição da cadeia)
- 5) $\bullet Br(g) + \bullet Br(g) \xrightarrow{k_5} Br_2(g)$ (término da cadeia)

$$\frac{d[HBr]}{dt} = k_2[Br][H_2] + k_3[H][Br_2] - k_4[HBr][H]$$

Aplicando a hipótese do estado estacionário às espécies ativas \underline{H} e \underline{Br} , que devem estar em baixas concentrações, tem-se:

$$\frac{d[Br]}{dt} = 2k_1[Br_2] - k_2[Br][H_2] + k_3[H][Br_2] + k_4[HBr][H] - 2k_5[Br]^2$$

$$\frac{d[H]}{dt} = k_2[Br][H_2] - k_3[H][Br_2] - k_4[HBr][H]$$

Pela hipótese do estado estacionário:

$$\frac{d[Br]}{dt} = 0 \quad e \quad \frac{d[H]}{dt} = 0$$

Então, ao final, tem-se:

$$\frac{d[HBr]}{dt} = \frac{k[H_2][Br_2]^{1/2}}{1 + m \frac{[HBr]}{[Br_2]}}$$

Exercícios

1. A 25^oC, o tempo de meia-vida para a decomposição do N₂O₅ é de 5,7 horas e é independente da pressão inicial do N₂O₅. Calcular:

a) a constante de velocidade;

b) o tempo necessário para a decomposição de 90% da substância.

2. A meia-vida para a reação química de 1^a ordem A → B é 10 minutos. Qual a percentagem remanescente de A após 1 hora?

3. Acetato de metila é hidrolisado com HCl aproximadamente 1 M, a 25^oC. Alíquotas de igual volume foram removidas em intervalos e tituladas com solução de NaOH. Calcular a constante de velocidade de primeira ordem a partir dos seguintes dados experimentais:

t (seg)	339	1242	2745	4546	∞
V (cm ³)	26,34	27,80	29,70	31,81	39,81

4. Qual a ordem cinética de que se aproxima a corrida de 3.000 m de um atleta? Justifique.

5. O cobre 64 emite uma partícula β . A meia-vida é 12,8 horas. Quando se recebeu uma amostra desse isótopo radioativo, essa possuía uma certa atividade inicial (desintegrações por minuto). Para realizar uma determinada experiência, necessita-se de uma atividade que não pode ser inferior a 2% da atividade inicial. De quanto tempo se dispõe para completar a experiência?

6. A constante de velocidade de decomposição do azoisopropano, a 270°C é $2,06 \times 10^{-3} \text{ seg}^{-1}$. Sabendo-se que este é um processo de 1ª ordem, calcular:

- a) a percentagem da amostra original decomposta ao fim de 25 segundos;
- b) o tempo necessário para que 95% da amostra se decomponham.

7. A decomposição do peróxido de benzoíla em éter dietílico (reação de 1ª ordem) a 333 K é 75,2% completa em 10 minutos. Calcule a constante de velocidade da reação.

8. A meia-vida do nitrometano, CH_3NO_2 , a 500 K é 650 segundos. Sabendo-se que esta reação é de primeira ordem, calcular:

- a) o valor de k.
- b) o tempo necessário para a concentração do nitrometano cair de 0,05 M para 0,0125 M.
- c) a concentração do nitrometano uma hora após o tempo gasto no item b.

9. Qual a razão entre $t_{1/2}$ e $t_{1/3}$ para uma reação de primeira ordem?

10. A composição de uma reação em fase líquida $2\text{A} \longrightarrow \text{B}$ foi acompanhada por método espectrofotométrico com os seguintes resultados:

tempo(min.)	0	10	20	30	40	∞
[B] (M)	0	0,089	0,153	0,200	0,230	0,312

Determine a ordem da reação e a constante de velocidade

Dado: $[\text{A}]_0 = 0,624 \text{ M}$.

11. A reação de decomposição térmica $2\text{AsH}_3(\text{g}) \longrightarrow 2\text{As}(\text{s}) + 3\text{H}_2(\text{g})$, foi estudada encontrando-se que a pressão total do sistema variava com o tempo, a 350°C , de acordo com a tabela abaixo:

tempo(h)	0	4,33	16,00	25,50	37,66	44,75
Ptotal(Pa)	39,20	40,30	43,65	45,35	48,05	48,85

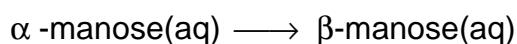
Determine a ordem da reação e o valor da constante de velocidade.

12. Uma certa reação é de 1^a ordem. Decorridos 540 segundos a concentração do reagente diminui de 32,5%.

a) Calcule a constante de velocidade da reação.

b) Qual o tempo necessário para que se decomponha 25% do reagente?

13. Use os seguintes dados para confirmar se a reação abaixo é de primeira ordem:



S é proporcional a $[\beta\text{-manose}]$ medida em um sacarímetro. Determine também o valor de k.

T(s)	0	900	2700	4500	6300	8100	10500	12900	15600	18000	∞
s	3.55	3.90	4.85	5.70	6.25	6.95	7.80	8.65	9.50	10.15	19.30

14. Considere que a reação $\text{A}(\text{g}) \longrightarrow n\text{B}(\text{g})$ é de primeira ordem. Encontre uma equação para a pressão total do sistema em função do tempo.

15. Para a reação $\text{A} + 2\text{B} \longrightarrow \text{produtos}$, a velocidade da reação cai à metade quando a concentração de A é dobrada. Qual a ordem da reação em relação a espécie A.

16. Use os seguintes dados de tempo de meia-vida para a decomposição do $\text{N}_2\text{O}(\text{g})$ a 1.030K para determinar a ordem da reação e a constante de velocidade.

$t_{1/2}$ (s)	212	255	470	860
$P(N_2O)_0$ /torr	360	290	139	52.5

17. A constante de velocidade para a decomposição de primeira ordem do N_2O_5 na reação $2N_2O_5 \longrightarrow 4NO_2 + O_2$ é $k = 3,38 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ a 25°C . Qual a meia vida do N_2O_5 ? Qual será a pressão parcial do N_2O_5 , inicialmente a 500 Torr, (a) 100 s, (b) 100 min. após o início da reação?

18. A reação $2A \longrightarrow P$ apresenta uma lei de velocidade de segunda ordem com $k = 3,50 \times 10^{-4} \text{ M}^{-1} \cdot \text{S}^{-1}$. Calcule o tempo necessário para que a concentração de A varie de 0,260 mol/L para 0,011 mol/L.

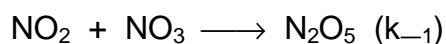
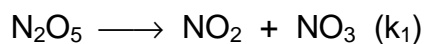
19. Durante a reação em fase gasosa $A \longrightarrow B + C + D$, a pressão total varia de acordo com a tabela abaixo. Prove que esta reação é de primeira ordem e calcule k na temperatura do experimento, 298 K.

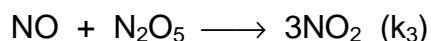
t/min	0	6.5	13.0	19.9
P/Pa	41.490	54.387	65.050	74.915

20. Peróxido de hidrogênio dissocia-se em solução aquosa de acordo com a seguinte reação: $2H_2O_2 \longrightarrow 2H_2O + O_2$. A cinética desta reação foi acompanhada através da titulação de amostras de mesmo volume ($2 \times 10^{-6} \text{ m}^3$) com permanganato de potássio 0,0015 mol/L, conforme tabela abaixo. Determine a ordem desta reação e calcule sua constante de velocidade.

t/min	0	5	10	15	20	30	40
V $KMnO_4$ (cm^3)	23.6	18.1	14.8	12.1	9.4	5.8	3.7

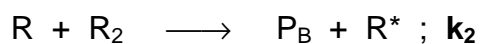
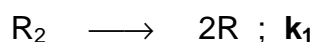
21. Considere que a decomposição térmica do N_2O_5 gasosos ocorre segundo o mecanismo abaixo.





Aplicando a hipótese do estado estacionário, encontre a expressão da velocidade correspondente a esse mecanismo em função da $[\text{N}_2\text{O}_5]$.

22. Considere o mecanismo abaixo, proposto para a decomposição térmica de R_2 , onde R_2 , P_A e P_B são hidrocarbonetos estáveis. R e R^* são radicais livres. Encontre a equação da velocidade de decomposição da espécie R_2 , em função da concentração de R_2 .

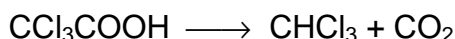


23. Para estudar a dissociação do ácido oxálico em ácido sulfúrico concentrado a 323K, preparou-se solução 1/40 mol/L de ácido oxálico em ácido sulfúrico 99,5%. Alíquotas foram coletadas em diferentes tempos e os volumes de solução de KMnO_4 necessários à titulação de 10 mL de $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ são apresentados na tabela abaixo.

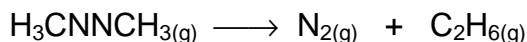
Tempo / min	0	120	240	420	600	900	1440
V KMnO_4 / mL	11,45	9,63	8,11	6,22	4,79	2,97	1,44

Determine a ordem da reação e o valor da constante de velocidade.

24. A equação de velocidade para a reação dada abaixo é de primeira ordem com $k = 6,7 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ a 25°C e $k = 1,33 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ a 45°C . Determine a energia de ativação para esta reação.



25. Considere os seguintes dados para a decomposição do azometano:

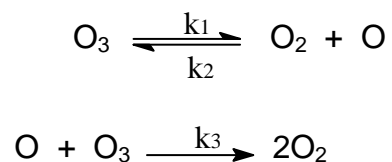


T = 298,4 ^o C						
t/(s)	0	600	1.200	1.980	2.760	3.900
P/(torr)	430,8	371,8	313,6	251,9	205,2	155,1

T = 320,4 ^o C							
t/(s)	0	180	360	540	720	1.020	1.500
P/(torr)	212,3	161,7	130,3	102,0	80,6	55,5	31,5

Determine os parâmetros de Arrhenius para esta reação.

26. O seguinte mecanismo para a decomposição térmica do ozônio tem sido proposto:



Pelo método do estado estacionário, obtenha uma expressão para a velocidade de decomposição, em termos das três constantes de velocidade e das concentrações de O₂ e O₃.

27. Se uma reação de primeira ordem tem uma energia de ativação de 104.600 J/mol e um fator pré-exponencial de 5x10¹³ seg⁻¹, a que temperatura esta reação terá uma meia-vida de 30 dias.

BIBLIOGRAFIA

BIBLIOGRAFIA

1. ATKINS, P. W. **Físico-Química. Vol. 1.** 6^a Ed. Rio de Janeiro: L. T. C. Editora S.A., 1999. 252 p.
2. ATKINS, P. W. **Físico-Química. Vol. 2.** 6^a Ed. Rio de Janeiro: L. T. C. Editora S.A., 1999. 382 p.
3. ATKINS, P. W. **Físico-Química. Vol. 3.** 6^a Ed. Rio de Janeiro: L. T. C. Editora S.A., 1999. 159 p.
4. BUENO, W. A. & DEGRÈVE, L. **Manual de Laboratório de Físico-Química.** São Paulo: McGraw-Hill do Brasil, 1980. 283 p.
5. CASTELLAN, G. **Fundamentos de Físico-Química.** Rio de Janeiro: L. T. C. Editora S.A., 1986. 482 p.
6. CHAGAS, A. P. **Termodinâmica Química.** Campinas: Editora da Unicamp, 1999. 409 p.
7. CROW, D. R. **Principles and Applications of Electrochemistry.** 4^a Ed. Glasgow: Blackie Academic & Professional, 1994. 282 p.
8. FAWCWTT, W. R. **Liquids, Solutions and Interfaces.** New York: Oxford University Press, 2004, 639 p.
9. FORMOSINHO, S. J. & VARANDAS, A. J. C. **Estrutura e Reactividade Molecular.** Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1985. 13 p.
10. JENKINS, H. D. B. **Chemical Thermodynamics at a Glance.** United Kingdom: Blackwell Publishing Ltd, 2008, 202.
11. LEVESNSPIEL, O. **Engenharia das Reações Químicas. Vol. 1. Cinética Química Aplicada.** São Paulo: Edgard Blucher Ltda, 1974. 211 p.
12. MACEDO, H. **Físico-Química I.** Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1981. 627p.
13. METZ, C. R. **Físico-Química.** São Paulo: McGraw-Hill do Brasil, 1979. 626p.
14. MOORE, W. J. **Físico-Química. Vol. 1.** São Paulo: Edgard Blucher Ltda, 1976. 383 p.
15. MOORE, W. J. **Físico-Química. Vol. 2.** São Paulo: Edgard Blucher Ltda, 1976. 481 p.
16. PILLA, Luiz. **Físico-Química. Vol. 1.** Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 1980. 451 p.

17. PILLA, Luiz. **Físico-Química. Vol. 2.** Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 1980. 457 p.

18. PILLING, M. J. & SEAKINS, P. W. **Reaction Kinetics.** Oxford University Press, 1995. 305 p.

19. RANGEL, R. N. **Práticas de Físico-Química. Vol. 1.** Editora Edgard Blucher Ltda, São Paulo, 1988. 177 p.

20. RANGEL, R. N. **Práticas de Físico-Química. Vol. 2.** Editora Edgard Blucher Ltda, São Paulo, 1988. 157 p.

21. SOUZA, A. A. & FARIAS, R. F. **Cinética Química – Teoria e Prática.** Campinas: Editora Átomo, 2008. 88 p.

22. TICIANELLI, E. A. & GONZALEZ, E. R. **Eletroquímica.** São Paulo: EDUSP, 1998. 225 p.

23. Universidade Mackenzie. Disponível em:
<http://quimicamackenzie.wordpress.com>. Acessado em: fevereiro de 2011