

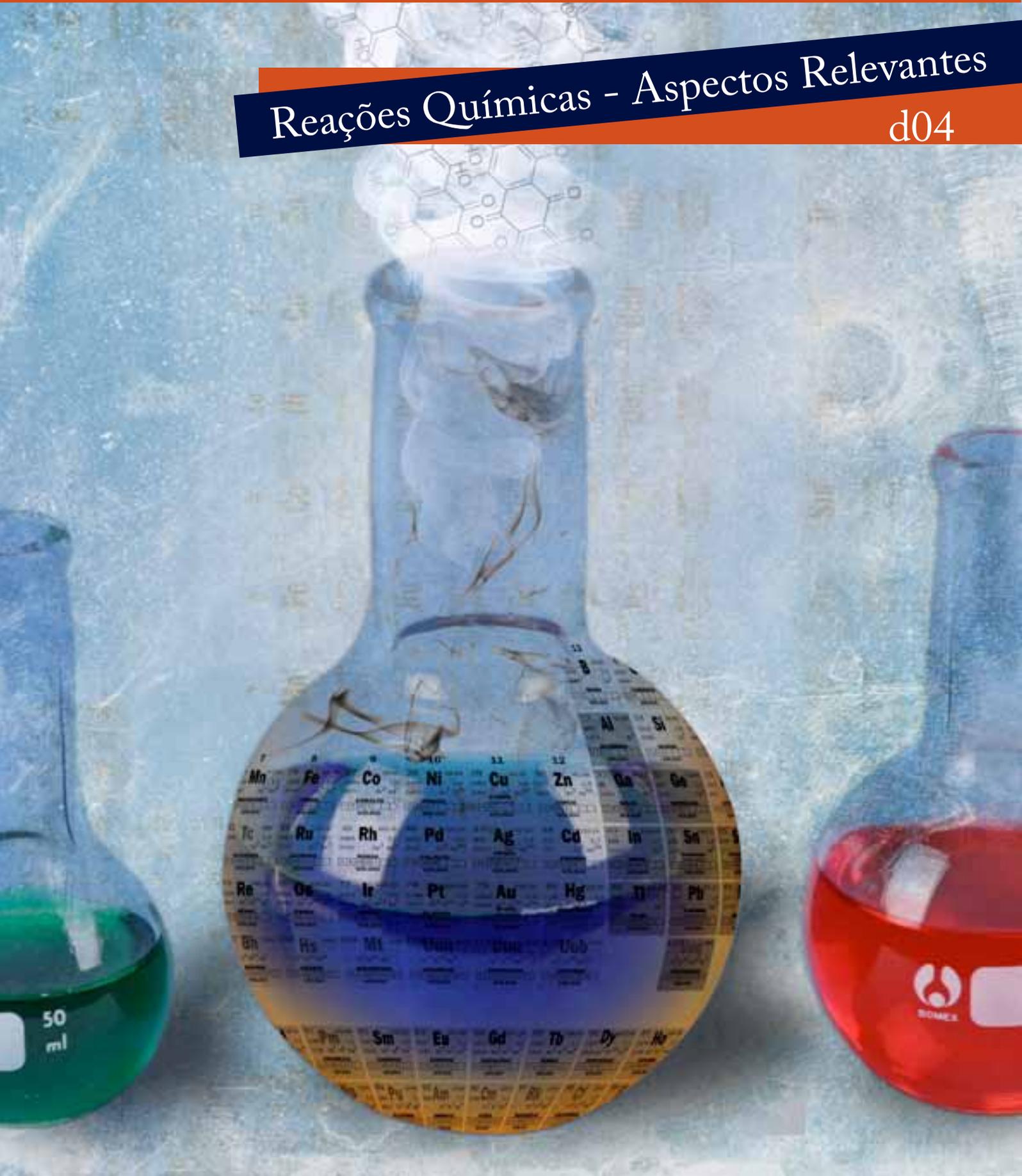
Rede São Paulo de

# Formação Docente

Cursos de Especialização para o quadro do Magistério da SEESP  
Ensino Fundamental II e Ensino Médio

Reações Químicas - Aspectos Relevantes

d04



Rede São Paulo de

# *Formação Docente*

Cursos de Especialização para o quadro do Magistério da SEESP  
Ensino Fundamental II e Ensino Médio

São Paulo  
2012

# Sumário

|  |    |
|--|----|
| Introdução .....   | 1  |
| As transformações .....  | 2  |
| Tipos de Reações Químicas .....  | 7  |
| Reação Química em Solução Aquosa .....                                 | 11 |
| Estequiometria e Balanceamento das Equações das Reações Químicas ..... | 16 |
| Energia e suas Relações com as Mudanças Químicas.....                  | 33 |
| Cinética Química .....   | 42 |

# Introdução

A forma mais comum de definir química é: ciência que trata das substâncias da natureza, dos elementos que a constituem, de suas características, de suas propriedades combinatórias, de processos de obtenção, de suas aplicações e de sua identificação.

A Ciência Química pode ser pensada como uma atividade/estudo de uma pessoa que quer entender a matéria, a sua composição e as suas transformações. Isso pode ser realizado de duas formas: 1) utilizar conhecimentos químicos já estabelecidos para o entendimento do processo ou, 2) estudando um processo inédito, a pessoa propõe executar uma nova reação para a transformação, gerando um novo conhecimento químico. Em ambos os casos a pessoa estará “fazendo química”.

Essa disciplina abordará os tópicos: 1) *Transformações da matéria*, 2) *Tipos de reações e reatividade*, 3) *Reação química em solução aquosa*, precipitação, ácido-base e óxido-redução, 3) *Estequiometria e balanceamento das equações das reações químicas*, 4) *Por que ocorrem as reações químicas?* Termoquímica, termodinâmica e espontaneidade das reações, 5) *Energia e suas relações com as mudanças químicas*, 6) *Cinética química*. Energia de ativação, leis de velocidades das reações, e fatores que influem nas velocidades das reações.

# As transformações



A matéria que nos rodeia está em constante mudança, sofrendo inúmeras transformações. A madeira e o carvão que queimam, um copo que parte, a água que evapora ou solidifica, o gelo das calotas polares que funde, o ferro que enferruja, os foguetes que explodem, os seres mortos que apodrecem. Tudo isto são exemplos de transformações que ocorrem todos os dias. Toda matéria se transforma continuamente. As transformações são uma constante manifestação da natureza.

As transformações são usualmente classificadas em três categorias, muito embora a separação entre elas seja bastante tênue:

1. Transformações físicas: quando muda a forma, o tamanho, o movimento ou o estado de agregação da matéria. A energia envolvida é geralmente pequena. A identidade da matéria é mantida numa transformação desse tipo. No caso de um copo de vidro que é quebrado, os cacos de vidros são formados por matéria com a mesma composição da que formava inicialmente o copo, ou seja, mesma natureza da matéria..

2

2. Transformações químicas: quando se obtém uma nova substância com propriedades diferentes das substâncias iniciais. Um exemplo típico de reação química que ocorre em nosso cotidiano é a combustão da mistura de gás de cozinha (constituído principalmente por butano, formado por átomos de carbono e hidrogênio) e oxigênio do ar, usado em fogões domésticos. Os produtos gasosos da reação, geralmente dióxido de carbono e água, embora tenham propriedades diferentes das dos reagentes, são formados pelos mesmos átomos de carbono, hidrogênio e oxigênio presentes inicialmente nos reagentes. A energia absorvida ou liberada é maior que no caso das mudanças físicas.
3. Transformações nucleares: quando se modifica a constituição de um núcleo atômico. Nesse caso, é freqüente que um elemento se transforme em outro, num processo conhecido como “transmutação nuclear”. Um exemplo típico deste tipo de transformação é a desintegração natural do urânio-238, que emite uma partícula alfa (núcleo de um átomo de hélio), transmutando-se num núcleo de tório-234. A quantidade de energia envolvida é enorme, milhares de vezes maior que as das transformações químicas.
4. As transformações espontâneas acontecem em uma direção determinada. Por exemplo:
  - ★ Quando uma pedra cai, toda a energia cinética se transforma em calor e a temperatura do lugar em que caiu a pedra se eleva ligeiramente. No entanto, não poderíamos imaginar que aquecendo o lugar onde se encontra uma pedra esta se elevaria até certa altura.
  - ★ Um pedaço de ferro em contato com a atmosfera acaba enferrujando. Nunca foi visto que, de maneira natural, a ferrugem se decomponha em um metal brilhante e oxigênio gasoso.

Diante disso, concluímos que existe uma direção para as transformações espontâneas ocorrerem. Depois de muitas observações chegou-se à conclusão de que as transformações só ocorrem espontaneamente quando em um **sistema fechado (GLOSSÁRIO)**, quando se passa de um estado mais ordenado para outro menos ordenado.

## 1.1 Transformações físicas versus transformações químicas.

O conceito de reversibilidade ([Box 1](#)) é um parâmetro tradicionalmente utilizado para a diferenciação entre fenômeno físico e fenômeno químico. Fenômenos físicos são aqueles que

envolvem transformações reversíveis, consideradas superficiais e pouco profundas. Fenômenos químicos relacionam-se as transformações irreversíveis, mais definitivas e profundas.

No entanto, a reversibilidade não é um critério científico de distinção dos diferentes fenômenos. Dobrar uma barra de ferro ou quebrar um vidro, por exemplo, são atos que não implicam em constituição de novas substâncias e tampouco são reversíveis. Por outro lado, a reação química de formação do HI tem sua reversão com a variação da temperatura facilmente observada, já que é uma reação endotérmica.



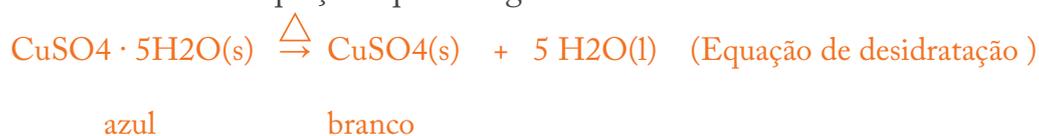
Distinguir as transformações físicas das transformações químicas através da variação de propriedades macroscópicas das substâncias também pode acarretar problemas. A vaporização da água e a dissolução de açúcar em água apresentam grandes diferenças nas propriedades macroscópicas com relação às suas situações iniciais. No entanto, as mudanças de fase e as dissoluções não são usualmente classificadas como fenômenos químicos.

Mesmo do ponto de vista energético, os limites entre os fenômenos classificados comumente como físicos e químicos não são nada rígidos. Por exemplo, no processo de desidratação do sulfato de cobre, em que ocorre a mudança da cor azul intenso para branca, classificamos o fenômeno como físico ou químico?

O aquecimento do sulfato de cobre pentaidratado faz com que a água ligada no sulfato de cobre se evapore, desidratando o sal. Forma-se assim, o sulfato de cobre anidro branco. Inicialmente poder-se-ia pensar que estava ocorrendo um fenômeno puramente físico, que envolveria apenas a vaporização de água contida no cristal úmido.

Ao se pingar algumas gotas de água no sal desidratado (sulfato de cobre de cobre anidro, coloração branca), este novamente absorve a água, e retoma a coloração azul, característica do hidrato. Sabendo-se que o hidrato é um cristal no qual a água está quimicamente ligada com o  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{SO}_4^{2-}$  numa proporção definida, fica evidente que a transformação que ocorre é também de natureza química!. Um processo que aparentemente era de natureza puramente física (evaporação da água contida no sulfato de cobre úmido), na realidade apresenta também

natureza química (quando a água se evapora do sulfato de cobre anidro, são rompidas ligações químicas no cristal). Podemos representar os processos de **desidratação e hidratação** do sulfato de cobre usando as equações que se seguem:



Portanto, conclui-se que o processo de desidratação e hidratação do sulfato de cobre envolve tanto um fenômeno químico (a quebra/regeneração das ligações químicas formadas pela água na estrutura do cristal), seguido de um fenômeno físico (evaporação/condensação da água liberada da estrutura do cristal).

De maneira geral trabalhamos com processos tradicionalmente classificados tanto como químicos quanto como físicos, muitas vezes acontecendo conjuntamente. Na reação do hidróxido de sódio sólido com ácido clorídrico aquoso há **dissolução, reação e hidratação** de íons. Em outros processos também ocorrem, paralelamente, mudanças de fase.

Assim sendo, torna-se muito mais importante compreender a multiplicidade de fenômenos com que trabalhamos, sabendo reconhecê-los, descrevê-los e explicá-los com base em modelos científicos, ao invés de se ater a classificações puramente mecânicas.

## 1.2 As transformações químicas

Nas transformações químicas, também denominadas **Reações Químicas**, um ou mais dos materiais que compõem o estado inicial do sistema – os reagentes, são transformados e aparecem no estado final como novos materiais – os produtos.

Como evidência da ocorrência de uma transformação química, devemos procurar observar mudanças de cor, desprendimento de gás, produção ou absorção de energia (calor, luz, som, eletricidade, etc.). Porém, a ausência dessas evidências não garante que não tenha ocorrido transformação, mas sugere a necessidade de se procurar “sinais indiretos” que possam conduzir a uma resposta mais confiável.

Em síntese, uma transformação é evidenciada pelas diferenças entre o estado inicial e o estado final. Durante uma observação é importante anotar dados que possam contribuir para o entendimento, mas, também, a estabelecer os limites em que essas conclusões são válidas. A forma mais comum de definir química é como uma ciência que trata das substâncias da natureza, dos elementos que a constituem, de suas características, de suas propriedades combinatórias, de processos de obtenção, de suas aplicações e de sua identificação.

# Tipos de Reações Químicas



Tradicionalmente, as reações químicas podem ser classificadas de acordo com o número de reagentes e produtos em cada lado da equação química que representa a reação:

- ★ reações de síntese, composição, combinação ou adição
- ★ reações de análise ou decomposição
- ★ reações de simples troca ou deslocamento
- ★ reações de dupla troca ou metátese;;;

Outra sistemática classifica as reações em dois tipos:

- ★ reações de oxirredução ou reações redox
- ★ as demais reações

Algumas reações de síntese, algumas de decomposição, todas de simples troca e nenhuma de dupla troca são reações de oxirredução

Um tipo de reação que não encontra paralelo nas classificações acima é a chamada reação de isomerização.

Ainda existem uma série de reações que são estudadas em Química Orgânica, ou seja, subclasses de reações, tais como : Reações de Halogenação, Reações de Hidrogenação, Reações de Substituição Nucleofílica etc.

## 2.1 Reconhecendo o tipo de reação

Muito mais importante que saber classificar o tipo de reação é entender como e porque elas ocorrem.

No entanto, o estudo de reações químicas também visa dar subsídios que propiciem obter uma percepção do que acontece quando produtos químicos são colocados para reagir, favorecendo determinar os resultados das reações.

Existem tantas reações singulares na química que minorizar todas elas seria uma tarefa tola. É mais proveitoso tentar usar um padrão de reconhecimento para determinar a categoria geral de uma reação, como **metátese** ou **reação de oxirredução**.

## 2.2 Alguns padrões simples de reatividade química

Através de três tipos simples de reações, de **combinação**, de **decomposição** e de **combustão**, que são bastante frequentes, veremos como é possível prever os produtos de alguma reações conhecendo apenas seus reagentes. O segredo de prever os produtos formados em determinada combinação dos reagentes é reconhecer padrões de reatividade para uma classe de substância.

### a) Reações de combinação e decomposição

As reações de combinação e de decomposição resumem dois tipos de reações simples. Em uma **reação de combinação** duas ou mais substâncias reagem para formar um produto. Existem vários exemplos de tais reações, especialmente aquelas nas quais os elementos se

combinam para formar compostos. Por exemplo, magnésio metálico queima-se ao ar com uma claridade ofuscante para produzir óxido de magnésio. Essa reação é usada para produzir chama brilhante nos sinalizadores luminosos.



Observação: é importante assistir os vídeos indicados a seguir, pois constituem uma ferramenta didática para auxiliar no aprendizado dos conceitos químicos envolvidos

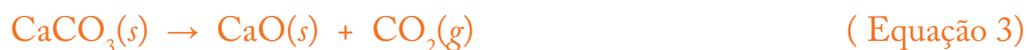
[http://www.youtube.com/results?search\\_query=oxido+de+magn%C3%A9sio&aq=f](http://www.youtube.com/results?search_query=oxido+de+magn%C3%A9sio&aq=f)

Quando uma reação de combinação ocorre entre um **metal** e um **não-metal**, como na (Equação 2) o produto é um sólido iônico. A fórmula de composto iônico pode ser determinada a partir das cargas dos íons envolvidos.



Quando magnésio reage com oxigênio, por exemplo, o magnésio perde elétrons e forma o íon magnésio,  $\text{Mg}^{2+}$ . O oxigênio ganha elétrons e forma o íon óxido,  $\text{O}^{2-}$ . O produto da reação é o  $\text{MgO}$ . Portanto, você deve ser capaz de reconhecer se uma reação é de combinação e prever os produtos de uma reação de combinação na qual os reagentes são um metal e um não-metal.

Em reação de **decomposição** uma substância pode submeter-se a reação produzindo duas ou mais substâncias. Muitos compostos sofrem reações de decomposição quando aquecidos. Por exemplo, muitos carbonatos metálicos decompõem-se para formar óxidos metálicos e dióxido de carbono quando aquecidos:



A decomposição do  $\text{CaCO}_3$  é um importante processo comercial. Calcário e conchas do mar, constituídos basicamente de  $\text{CaCO}_3$ , são aquecidos para preparar  $\text{CaO}$ , o qual é conhecido como cal virgem, ou cal viva. O  $\text{CaO}$  é amplamente utilizado na fabricação do vidro, no processo de obtenção do ferro a partir de seu minério e para preparação da argamassa usada na construção civil, após sua reação com a água (forma-se a cal hidratada, hidróxido de cálcio, que é vendido em sacos em lojas de material de construção).

A decomposição da azida de sódio ( $\text{NaN}_3$ ) libera  $\text{N}_2(\text{g})$  rapidamente. Essa reação é usada para encher os airbags de segurança nos automóveis:



### b) Reações de combustão<sup>3</sup>

As reações de combustão são reações rápidas que produzem uma chama. A maioria das reações de combustão que observamos envolve  $\text{O}_2$  do ar como reagente. A equação 5 ilustra uma classe geral de reações envolvendo queima ou combustão de hidrocarbonetos



Quando hidrocarbonetos sofrem combustão ao ar, eles reagem com  $\text{O}_2$  para formar  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ . O número de moléculas de  $\text{O}_2$  necessárias na reação e o número de moléculas de  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$  formadas dependem da composição de hidrocarboneto, o qual atua como combustível da reação. A combustão do propano, gás de cozinha é descrita pela seguinte equação:



A combustão de derivados de hidrocarbonetos contendo oxigênio, como  $\text{CH}_3\text{OH}$ , também produz  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ . A regra simples de que hidrocarbonetos e seus derivados análogos que contem oxigênio formam  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$  quando se queimam resume o comportamento de aproximadamente 3 milhões de compostos.

3. Quando existe uma quantidade insuficiente de  $\text{O}_2$  presente, monóxido de carbono ( $\text{CO}$ ) será formado com  $\text{CO}_2$ . Se a quantidade de  $\text{O}_2$  é extremamente restrita, partículas finas de carbono, chamadas fuligem, serão produzidas. A combustão completa produz  $\text{CO}_2$ . A menos que se especifique o contrário, trataremos combustão como combustão completa.

# Reação Química em Solução Aquosa



Uma das propriedades mais importantes da água é a sua capacidade de dissolver uma grande variedade de substâncias. Muitas das reações químicas que acontecem em nossos organismos ou ao nosso redor ocorrem devido às substâncias dissolvidas na água. ([Box 2](#))

Tipos principais de processos que ocorrem em solução aquosa: reações de precipitação, de ácido-base e de oxirredução.

## 3.1 Reações de precipitação

Reações de precipitação são aquelas que formam um produto insolúvel em solução. Por exemplo, misturando duas soluções límpidas, uma contendo nitrato de chumbo ( $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ) e a outra, iodeto de potássio (KI), observa-se a formação de um produto amarelo insolúvel.

Podemos representar a formação do precipitado através da equação molecular usando as fórmulas completas.



Observação: Assista os vídeos indicados a seguir, pois constituem uma ferramenta didática e importante para o aprendizado de conceitos químicos envolvidos.

[http://www.youtube.com/results?search\\_query=precipita%C3%A7%C3%A3o+iodeto+de+chumbo&aq=f](http://www.youtube.com/results?search_query=precipita%C3%A7%C3%A3o+iodeto+de+chumbo&aq=f)

Em solução aquosa os sais nitrato de chumbo e iodeto de potássio comportam-se como eletrólitos fortes (Glossário). Portanto, eles estão totalmente dissociados em seus íons solvatados, representados pelo emprego do símbolo (aq) após a fórmula do íon. Desse modo, a equação pode ser escrita como equação iônica completa:



Quando as soluções são misturadas temos evidência apenas da formação do precipitado amarelo de  $\text{PbI}_2$ . A reação em meio aquoso com formação do precipitado, indica que a reação ocorreu apenas entre os íons  $\text{Pb}^{2+}(\text{aq})$  e  $\text{I}^-(\text{aq})$ . Os demais íons já existiam nas soluções de origem e, não foi observada a formação do sal  $\text{KNO}_3$ . Os íons  $\text{K}^+(\text{aq})$  e  $\text{NO}_3^-(\text{aq})$  permanecem dissolvidos em solução, sendo conhecidos como “íons espectadores”.

Podemos escrever a equação iônica simplificada que inclui apenas os íons participantes:



A soma das cargas dos íons deve ser a mesma em ambos os lados de uma equação iônica simplificada e balanceada.

As reações de precipitação ocorrem quando certos pares de íons de cargas contrárias se atraem tão fortemente que formam um sólido iônico insolúvel. Para determinar se certas combinações de íons formam compostos insolúveis deve-se levar em consideração algumas diretrizes ou regras que dizem respeito às solubilidades de compostos iônicos comuns.

Reações de precipitação obedecem a esse padrão de comportamento, assim como muitas reações ácido-base.

## 3.2 Reações ácido-base

As soluções aquosas compostas por substâncias moleculares não são iônicas. Quando um composto molecular se dissolve em água, normalmente as moléculas ficam intactas; em outras palavras, não são eletrólitos. Entretanto, existem algumas substâncias moleculares que quando se dissolvem em água formam íons em soluções aquosas. As mais importantes delas são os ácidos. Podem, então, existir reações que ocorrem em soluções com materiais ácidos. Nesses casos, destacam-se as reações ácido-bases, mais conhecidas como reações de neutralização. Por exemplo, a reação entre ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) e hidróxido de potássio (KOH):

Reação global:



Nessa reação não há a formação de precipitado, mas, sim, de nitrato de potássio ( $\text{KNO}_3$ ), um sal iônico, portanto solúvel, e água. O produto básico que direciona a reação é a molécula de água, pouco dissociada. A reação global pode ser representada simplesmente pela equação:



após a remoção dos íons espectadores  $\text{K}^+(aq)$  e  $\text{NO}_3^-(aq)$ , que permanecem inalterados em solução.

## 3.3 Reações de Oxidação e Redução

Como citado no início do texto, muitas reações classificadas como de síntese, de decomposição e de simples troca apresentam características que as identificam como de oxirredução. As reações de oxirredução (redox) estão entre as reações químicas mais comuns e mais importantes. Elas estão envolvidas em uma grande variedade de processos importantes incluindo a ferrugem do ferro, a fabricação e ação de alvejantes e a respiração dos animais. O conceito de **oxidação** (Glossário) passou por algumas modificações e, atualmente, refere-se a perda de

elétrons. Contrariamente, a **redução** (Glossário) refere-se ao ganho de elétrons. Sabe-se que oxidação e redução ocorrem juntas na mesma reação química. Quando os elétrons são transferidos do átomo oxidado para o átomo reduzido se estabelece o processo redox.

Um exemplo simples de reação redox é a que ocorre quando zinco metálico é adicionado a um **ácido forte** (Glossário), por exemplo, o ácido clorídrico. Os elétrons são transferidos dos átomos de zinco (o zinco é oxidado) para os íons de hidrogênio (o hidrogênio é reduzido). A equação que representa a reação que ocorre é:



Aqui, os átomos de zinco são oxidados a íons  $\text{Zn}^{2+}$ :



enquanto íons  $\text{H}^+$  são reduzidos a moléculas de  $\text{H}_2$ :



A determinação de que uma reação é de oxirredução é feita conhecendo-se os **números de oxidação** (Glossário) de todas as espécies envolvidas na reação. Esse procedimento mostra quais elementos (se houver algum) têm seus estados de oxidação alterados. Por exemplo, na equação 13:



Podemos ver que houve variações dos estados de oxidação das espécies participantes da reação: o do zinco variou de 0 para +2, o do hidrogênio de +1 para 0. Na reação ocorre evidente transferência de elétrons.

Em outras reações os estados de oxidação variam, mas não podemos dizer que alguma substância literalmente ganhou ou perdeu elétrons. Por exemplo, a combustão do gás hidrogênio:



O hidrogênio foi oxidado do estado de oxidação 0 ao +1, e o oxigênio foi reduzido do estado de oxidação 0 para -2. Conseqüentemente, é uma reação de oxirredução. Entretanto, a água não é uma substância classificada como iônica, de forma que não existe transferência completa de elétrons do hidrogênio conforme a água é formada. Usar os números de oxidação é uma forma conveniente de fazer uma contabilidade, mas não é totalmente adequado igualar o estado de oxidação de um átomo a sua carga real em um composto químico. Muitas reações redox em meio aquoso são consideravelmente complexas. A variação do número de oxidação não aparece na equação final.

# Estequiometria e Balanceamento das Equações das Reações Químicas



Uma reação química é uma transformação da matéria na qual ocorrem mudanças qualitativas na composição química das substâncias reagentes, resultando em um ou mais produtos.

Um aspecto importante sobre uma reação química é a conservação da massa e o número de espécies químicas microscópicas (átomos e íons) presentes antes e depois da ocorrência da reação. Ao conjunto das características e relações quantitativas dos números de espécies químicas presentes numa reação dá-se o nome de estequiometria.

## 4.1 Estequiometria

A palavra estequiometria (do grego *stoicheon*, “elemento” e *metron*, medida) foi introduzida por **Richter em 1792 (GLOSSÁRIO)**, referindo-se às medidas dos elementos químicos nas

substâncias. A estequiometria é uma ferramenta essencial na química e está baseada nas leis ponderais, principalmente na **lei da conservação da massa e na lei das proporções fixas ou definidas**. A lei da conservação das massas (LAVOISIER, (1789)) ([Box 3](#)) pode ser enunciada como “a soma das massas dos reagentes é sempre igual à soma das massas dos produtos”. Já a lei das proporções fixas (PROUST, (1794)) ([Box 4](#)) pode ser enunciada como “uma substância, qualquer que seja sua origem, apresenta sempre a mesma composição em massa”.

### 4.1.1 Equações químicas

Nossa abordagem começa examinando como fórmulas e equações químicas são usadas para representar o rearranjo dos átomos que ocorre nas reações químicas.

As reações químicas são representadas de forma concisa pelas **equações químicas**. Por exemplo, quando o hidrogênio ( $H_2$ ) entra em combustão, reage com o oxigênio ( $O_2$ ) do ar para formar água ( $H_2O$ ).

Escrevemos a equação química para essa reação como:



Interpretamos o sinal + como ‘reage com’ e a seta como ‘produz’. A esquerda da seta estão as fórmulas das substâncias de partida e a direita as fórmulas das substâncias produzidas, os produtos. Os números diante das fórmulas são os coeficientes.

## 4.2 Balanceamento da equação química

Uma vez que os átomos não são criados nem destruídos em uma reação, a equação química deve ter número igual de átomos de cada lado da seta. Quando essa condição é satisfeita, diz-se que a equação está balanceada.

Para ilustrar o processo de balanceamento de equações, consideremos a reação que ocorre quando metano ( $CH_4$ ), principal componente do gás natural queima-se ao ar para produzir o gás dióxido de carbono ( $CO_2$ ) e vapor de água ( $H_2O$ ). Esses dois produtos contêm átomos de oxigênio, significando que oxigênio é reagente. A equação não balanceada é;



Geralmente é melhor balancear primeiro os elementos que aparecem em menor número nas fórmulas químicas de cada lado da equação. No exemplo, tanto C como H aparecem em apenas um reagente e, separadamente, em um produto cada um, portanto começamos examinando o  $\text{CH}_4$ . Vamos considerar primeiro o carbono e depois o hidrogênio.

Uma molécula de  $\text{CH}_4$  contém o mesmo número (um) de C que uma de  $\text{CO}_2$ . Portanto os coeficientes para essas substâncias devem ser os mesmos e escolhemos 1 para começar o processo de balanceamento. Entretanto, o reagente  $\text{CH}_4$  contém mais átomos de H (quatro) que o produto  $\text{H}_2\text{O}$  (dois). Colocando coeficiente 2 diante de  $\text{H}_2\text{O}$ , existirão quatro átomos de hidrogênio.



Nessa etapa, os produtos terão mais átomos de oxigênio ( quatro- dois do  $\text{CO}_2$  e dois da  $\text{H}_2\text{O}$ ). Se colocarmos o coeficiente 2 diante de  $\text{O}_2$ , completaremos o balanceamento, fazendo o número de átomos de O ser igual em ambos os lados da equação:



O método adotado para balancear a equação é, em grande parte, de tentativa-e-erro. Balanceamos cada tipo de átomo sucessivamente fazendo os ajustes dos coeficientes necessários. Esse método funciona para a maioria das equações químicas. Informações adicionais são incluídas nas fórmulas em equações balanceadas para indicar o estado físico de cada reagente e produtos. Usamos os símbolos (s), (l), (g), e (aq) para sólido, líquido, gás e soluções aquosas, respectivamente. Portanto a equação 4 pode ser escrita



Algumas vezes as condições (como temperatura ou pressão) sob as quais a reação ocorre aparecem acima ou abaixo da seta da reação. O símbolo  $\Delta$  (delta) é, em geral, colocado acima da seta para indicar o uso de aquecimento. Por exemplo, a conversão de calcário em cal ocorre a  $800^\circ\text{C}$  pode ser representada por:

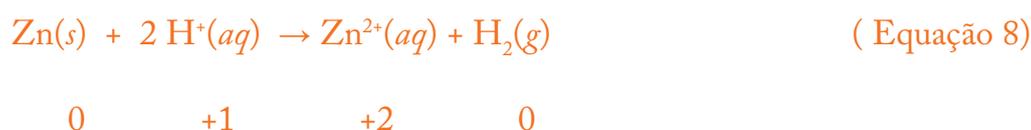


Algumas vezes, um catalisador, substância que aumenta a velocidade de uma reação, é adicionado. Por exemplo, pentóxido de vanádio,  $V_2O_5$ , é um catalisador usado numa das etapas da produção industrial do ácido sulfúrico. A presença do catalisador é indicada escrevendo a sua fórmula sobre a flecha da reação:



### 4.2.1 Balanceamento das equações de reações de oxirredução

Quando balanceamos uma reação química, devemos obedecer a lei de conservação da massa. À medida que balanceamos uma reação redox, existe uma exigência adicional: os elétrons recebidos e doados devem estar balanceados. Em muitas reações químicas simples, como a da equação 8, o balanceamento de elétrons é manipulado automaticamente; podemos balancear a equação citada sem considerar explicitamente a transferência de elétrons.



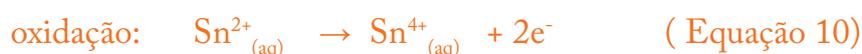
Entretanto, muitas reações de oxidorredução são mais complexas que a da equação citada e não podem ser balanceadas facilmente sem levar em conta o número de elétrons doados e recebidos durante o processo reacional.

Procedimento sistemático para balanceamento das equações redox:

**Semi-reações** - Apesar de a oxidação e a redução terem de ocorrer simultaneamente, em geral é conveniente considerá-las processos separados. Por exemplo:



Pode ser considerada como consistindo de dois processos (semi-reações):



No processo de oxidação os elétrons são mostrados como produtos, enquanto na redução são mostrados como reagentes. Na reação redox como um todo o número de elétrons perdidos numa semi-reação de oxidação deve ser igual aos ganhos na semi-reação de redução. Quando essas condições são satisfeitas, e cada semi-reação estiver balanceada, os elétrons de cada lado cancelam-se quando as duas semi-reações forem somadas para fornecer a equação de oxirredução total balanceada.

## Balanceamento de equações de reações de oxirredução - Método do número de oxidação

5. Atribua números de oxidação a todos os átomos.
6. Note quais os átomos que perdem e quais os que ganham elétrons. Determine quantos elétrons são ganhos e quantos são perdidos.
7. Se mais de um átomo em uma fórmula ganha ou perde elétrons, determine o ganho ou perda total por fórmula unitária.
8. Iguale o ganho de elétrons do agente oxidante com a perda do agente redutor colocando um coeficiente apropriado antes da fórmula de cada um (no lado esquerdo da equação).
9. Balanceie os átomos que ganharam ou perderam elétrons adicionando coeficientes apropriados à direita.
10. Balanceie todos os outros átomos, exceto O e H.
11. Balanceie a carga (soma de todas as cargas iônicas) de maneira que seja a mesma de ambos os lados, adicionando ou  $H^+$  ou  $OH^-$ .
  - ★ se a reação ocorre em solução ácida, adicionar íons  $H^+$  ao lado deficiente em cargas positivas.
  - ★ se a reação ocorre em solução básica, adicionar íons  $OH^-$  ao lado deficiente em cargas negativas.
12. Balanceie os átomos de O adicionando  $H_2O$  ao lado apropriado. Verifique se os átomos de H estão balanceados.

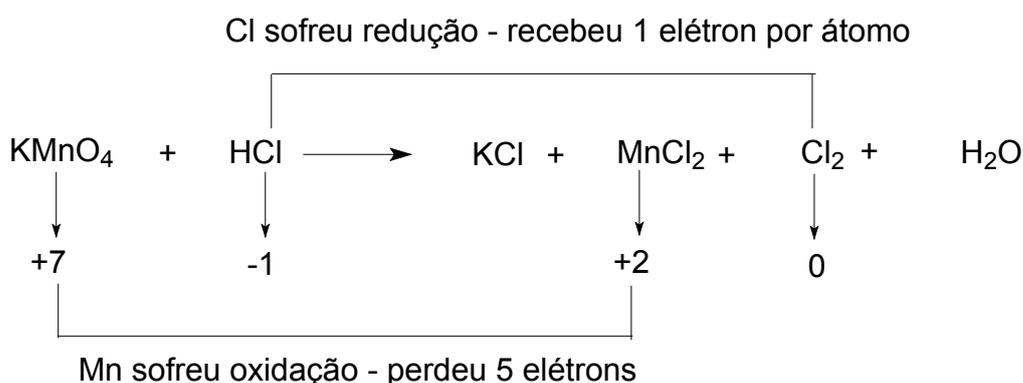
Tomemos como exemplo da aplicação do procedimento descrito, a reação entre permanganato de potássio ( $\text{KMnO}_4$ ) e ácido clorídrico ( $\text{HCl}$ ) em solução aquosa, dando como produtos cloreto de potássio ( $\text{KCl}$ ), cloreto de manganês(II) ( $\text{MnCl}_2$ ), cloro gasoso ( $\text{Cl}_2$ ) e água ( $\text{H}_2\text{O}$ ). Iniciamos escrevendo a equação química não balanceada que representa a reação:



A seguir são atribuídos os números de oxidação de cada átomo (Etapa 1 do procedimento). Geralmente parte-se do conhecimento que H e K têm número de oxidação igual a +1 em seus compostos, Cl o número de oxidação -1, e O o número de oxidação -2 (nos óxidos). A partir daí, pode-se facilmente determinar os números de oxidação dos átomos restantes, e verificar os pares de átomos nos quais há variação de número de oxidação.



A seguir, devemos identificar os pares de átomos que sofreram variação dos seus números de oxidação, e determinar o número de elétrons recebidos ou cedidos por cada átomo do par.



Como há dois átomos de Cl em  $\text{Cl}_2$ , e cada um deles recebeu um elétron, na formação de  $\text{Cl}_2$  estão envolvidos dois elétrons. Note que os átomos de Cl presentes em  $\text{KCl}$  e  $\text{MnCl}_2$  não são considerados nessa etapa, pois neles não ocorreu variação dos números de oxidação em relação ao reagente de partida,  $\text{HCl}$ .

A etapa seguinte envolve o balanceamento de elétrons cedidos e recebidos pelos pares que sofreram oxidorredução, sendo que o par envolvendo Mn cedeu 5 elétrons, enquanto que o  $\text{Cl}_2$  recebeu 2 elétrons. Os menores números que, multiplicados pelos números de elétrons envolvidos nos processos de oxirredução, igualam os números de elétrons cedidos e ganhos na reação global, são obtidos fazendo as multiplicações cruzadas:



Atribuindo o coeficientes 2 ao  $\text{KMnO}_4$ , é possível balancear simultaneamente  $\text{KCl}$  (K aparece apenas em  $\text{KCl}$  nos produtos) e  $\text{MnCl}_2$  (Mn aparece apenas em  $\text{MnCl}_2$  nos produtos). Já no tocante ao par envolvendo Cl, apenas em  $\text{Cl}_2$  ocorre variação do número de oxidação nos produtos. Note que no lado dos produtos aparece Cl também em  $\text{KCl}$  e  $\text{MnCl}_2$ , mas é importante notar não ocorre variação de número de oxidação de Cl em relação ao reagente  $\text{HCl}$ . Em consequência, apenas em frente ao  $\text{Cl}_2$  deve ser colocado o coeficiente 5 do balanceamento.



Agora estamos em condições de balancear os átomos de cloro, somando todos os que aparecem nos produtos, num total de 16, e igualando os do reagente  $\text{HCl}$ , único fornecedor de átomos de Cl na reação, através da atribuição do coeficiente 16, resultando na equação



Em sequência, só resta balancear os átomos de H nos reagentes, que só aparece em  $\text{H}_2\text{O}$ , o que pode ser feito através da colocação do coeficiente 8 defrente à sua fórmula, resultando na equação totalmente balanceada



Uma equação química representa uma reação química, em termos das fórmulas químicas, na qual os coeficientes estequiométricos são escolhidos com o objetivo de mostrar que os átomos não são criados nem destruídos na reação.

# Por que ocorrem as Reações Químicas?



A idéia que a matéria é composta por átomos é tão amplamente aceita que pode ser tratada como um fato sobre o que se baseia toda a discussão da ciência. Dizemos, por exemplo, que todas as substâncias são formadas de átomos que se atraem e se repelem reciprocamente, através do que chamamos ligação química. Se considerarmos uma reação química com uma transformação que forma ou quebra ligações entre átomos, então, quase todas as transformações que observamos, envolvem reações químicas .

Muitas reações podem ser facilmente observadas. Por exemplo, o ferro que enferruja, enquanto o ouro não. No entanto, a questão da ocorrência das reações não é facilmente respondida através da observação das mesmas.

A ocorrência das reações e as velocidades com que ocorrem envolvem fatores termodinâmicos (aspectos energéticos) e cinéticos (velocidade do processo), respectivamente.

## 5.1 Termodinâmica Química

A termodinâmica envolve qualquer transformação de energia. As transformações de energia ligadas às transformações materiais como mudança de estado e reações químicas constitui um de seus ramos, a Termodinâmica Química. Uma das especialidades da Termodinâmica Química é a Termoquímica, sobre a qual se discorre a seguir.

### 5.1.1 Termoquímica

A energia liberada nas reações químicas está presente em várias atividades da nossa vida diária. Um exemplo é o calor liberado na queima do gás butano que cozinha os nossos alimentos, é o calor liberado na combustão do álcool ou da gasolina que movimenta nossos veículos e é através das reações químicas dos alimentos em nosso organismo que obtemos a energia necessária para manutenção da vida.

A maioria das reações químicas ocorre produzindo variações de energia, que frequentemente se manifestam na forma de variações de calor. A **termoquímica** ocupa-se do estudo quantitativo das variações térmicas que acompanham as reações químicas. Essas reações são de dois tipos:

**Reações exotérmicas** - as que liberam calor para o meio ambiente.

Por exemplo, na combustão do etanol,  $C_2H_6O$ :



Na equação química, o calor é representado junto aos produtos para significar que foi produzido, isto é, liberado para o ambiente durante a reação.

**Reações endotérmicas** - as que para ocorrerem retiram calor do meio ambiente.

Por exemplo, na decomposição da água em seus elementos:



Na equação química, a energia absorvida é representada junto aos reagentes, significando que foi fornecida pelo ambiente aos reagentes.

## 5.1.2 Medida do calor de reação

O calor liberado ou absorvido por um sistema que sofre uma reação química é determinado em aparelhos chamados **calorímetros** (Glossário).

Qualquer sistema num dado estado, possui uma certa quantidade de energia (energia das ligações intra e inter moleculares, energia cinética correspondente ao movimento das partículas, energia potencial gravitacional, etc). Essa energia total de um sistema chama-se energia interna, e representa-se por  $U$ . A variação de energia total de um sistema determinada a volume constante é chamada de variação de energia interna, representada por  $\Delta U$ , e a variação de energia determinada à pressão constante é chamada de variação de entalpia, representada por  $\Delta H$ . Como a maioria das reações químicas é realizada em recipientes abertos, à pressão atmosférica local, discutiremos mais detalhadamente a variação de entalpia das reações. (Box 5)

## 5.1.3 Entalpia e variação de entalpia

O calor, como sabemos, é uma forma de energia e, segundo a Lei da Conservação da Energia, ela não pode ser criada e nem destruída: pode apenas ser transformada de uma forma para outra. Em vista disso, somos levados a concluir que a energia:

- ★ liberada por uma reação química não foi criada, ela já existia antes, armazenada nos reagentes, sob uma outra forma;
- ★ absorvida por uma reação química não se perdeu, ela permanece no sistema, armazenada nos produtos, sob uma outra forma.

Cada substância, portanto, armazena certo conteúdo de energia, que será alterado quando a substância sofrer uma transformação. A liberação de energia na forma de calor pela reação exotérmica significa que o conteúdo total de energia dos produtos é menor que o dos reagentes. Inversamente, a absorção de calor por uma reação endotérmica significa que o conteúdo total de energia armazenado nos produtos é maior que o dos reagentes. A energia liberada ou absorvida numa reação química está associada à formação e quebra das ligações químicas envolvidas no processo.

A energia armazenada nas substâncias (reagentes ou produtos) dá-se o nome de **entalpia**, ou **conteúdo de calor**. Esta é usualmente representada pela letra **H**.

Numa reação, a diferença entre as entalpias dos produtos e dos reagentes corresponde à variação de entalpia,  $\Delta H$ .

$$\Delta H = H_p - H_r$$

onde:  $H_p$  = entalpia dos produtos;  $H_r$  = entalpia dos reagentes.

Numa reação exotérmica temos que  $H_p < H_r$  e, portanto,  $\Delta H < 0$  (negativo). Numa reação endotérmica temos que  $H_p > H_r$  e, portanto,  $\Delta H > 0$  (positivo).

A entalpia - assim como outras grandezas como a energia potencial gravitacional, o potencial redox e a entropia (que será abordada em seguida) - é conhecida como **função de estado (GLOSSÁRIO)**. Uma função de estado é uma grandeza física ou química, que depende apenas dos estados inicial e final do sistema, independentemente do caminho seguido ao se essa transformação no sistema. Para todas as funções de estado, não é possível obter-se os valores absolutos de cada um dos estados do sistema, simplesmente porque não existe um referencial universal absoluto para essas grandezas. Por isto é convencionalmente arbitrariamente um valor zero ao sistema em sua situação inicial, sendo possível obter apenas a diferença de energia entre as situações inicial e final do sistema. É importante perceber que essa diferença será sempre a mesma, independentemente do referencial escolhido arbitrariamente. No caso das reações químicas, aos reagentes em seus estados padrão (formas em que são estáveis a 25°C e pressão de 1 atm) é atribuído arbitrariamente o valor zero para sua entalpia.

### 5.1.4 Equações termoquímicas

As reações, como sabemos, são representadas através de equações químicas. No caso da representação de uma reação que ocorre com variação de energia na forma de calor, é importante representar, além da quantidade de calor envolvida, as condições experimentais em que a determinação dessa quantidade de calor foi efetuada. Isso porque o valor do calor de reação é afetado por fatores como a temperatura e a pressão em que se processa a reação, o estado físico e as **variedades alotrópicas [glossário]** das substâncias participantes dessa reação. A equação que traz todas essas informações chama-se **equação termoquímica**.

Como exemplo de equações termoquímicas:



Segundo a equação, 1 mol de hidrogênio gasoso reage com 1 mol de cloro gasoso formando 2 mols de cloreto de hidrogênio gasoso, liberando 184,9 kJ de calor. Tal reação foi realizada à temperatura de 25°C e à pressão de 1 atm.

Podemos também escrever essa equação termoquímica utilizando a notação  $\Delta H$ . Neste caso temos:



O valor numérico de  $\Delta H$  é precedido do sinal negativo, pois a reação é exotérmica.



Segundo a equação, quando, a 25°C e 1 atm, 1 mol de hidrogênio gasoso reage com 1 mol de iodo gasoso, formando 2 mols de iodeto de hidrogênio gasoso, são absorvidos 51,8 kJ de calor.

A equação também pode ser escrita utilizando a notação  $\Delta H$ :



O valor numérico de  $\Delta H$  é positivo, pois a reação é endotérmica.

### 5.1.5 Determinação indireta do calor de reação

Vimos anteriormente que a variação de entalpia de uma reação é determinada experimentalmente no calorímetro. Existem, no entanto, maneiras indiretas de determinação da variação de entalpia de uma reação. ([Box 6](#))

### 5.1.6 Espontaneidade das reações

Muito dos processos que ocorrem à nossa volta são espontâneos, isto é, uma vez iniciados prosseguem sem a necessidade de ajuda externa. A dissolução do sal em água e a queima de carvão são exemplos de processos espontâneos.

Os processos não espontâneos são aqueles que apenas são possíveis através do fornecimento contínuo de energia do meio ambiente para o sistema (GLOSSÁRIO). O cozimento de alimentos, a obtenção de metais, a formação das proteínas no nosso metabolismo a partir de aminoácidos ingeridos na alimentação, são exemplos de processos não espontâneos.

A constatação de que a maioria dos processos espontâneos ocorre com liberação de energia, levou à idéia de que apenas processos exotérmicos, que ocorriam com diminuição de energia do sistema, eram espontâneos. De fato, isto é verdade para a maioria das reações; existem, no entanto, processos espontâneos que absorvem calor. Isso é possível porque, além do fator energia, associado às variações de entalpia que ocorrem no processo, existe outro fator que influencia na espontaneidade da reação. Este fator chama-se **entropia**, e é representado pela letra **S**.

Entropia ( palavra derivada do grego  $\epsilon\nu\tau\rho\omicron\pi\epsilon$  (entropé), significando volta, mudança ) é uma grandeza termodinâmica que numa transformação de energia qualquer, mede a porção da energia que não está disponível para a produção de trabalho útil. Como exemplo pode-se citar o que ocorre num motor a gasolina, onde parte da energia gerada pela combustão da gasolina, é inevitavelmente transformada em calor. Num sistema químico o conceito não é tão simples, e usualmente a entropia está associada à ordem ou à desordem de um sistema. Quanto mais desorganizado o sistema, maior será sua entropia. Exemplos de processos que ocorrem com aumento de entropia:

- ✱ a evaporação de um líquido: no estado gasoso as moléculas movimentam-se com mais liberdade do que no estado líquido, estando, portanto, mais desorganizadas;
- ✱ a dissolução de qualquer substância em um líquido também produz um sistema final em que a desorganização é maior.
- ✱ a reação de decomposição de água no estado gasoso em hidrogênio e oxigênio gasosos, representada pela equação  $2\text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightarrow 2\text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$ , pois há duas entidades  $\text{H}_2$  no lado dos reagentes, que dão origem a 3 entidades no lado dos produtos (2 moléculas de  $\text{H}_2$  e 1 molécula de  $\text{O}_2$ ).

Da mesma forma que para a entalpia, para a determinação da entropia das substâncias foi necessário estabelecer, arbitrariamente, a entropia de algumas substâncias e, a partir disso, construir uma escala relativa de entropias. Estabeleceu-se que uma substância, na forma de um cristal perfeito, a zero Kelvin, tem entropia zero.

A tabela 1 a seguir relaciona as entropias padrão ( $S^\circ$ ) de algumas substâncias.

**Tabela 1** - Valores de entropia padrão ( $J/K \cdot mol$ ) de algumas substâncias a  $25^\circ C$

| Substância                    | Entropia padrão ( $J/K \cdot mol$ ) |
|-------------------------------|-------------------------------------|
| Ca (s)                        | 41,59                               |
| Ag (g)                        | 42,64                               |
| CaO (s)                       | 39,71                               |
| Br <sub>2</sub> (l)           | 152,15                              |
| Hg (l)                        | 75,95                               |
| He (gás)                      | 125,94                              |
| N <sub>2</sub> (gás)          | 191,02                              |
| Metano, CH <sub>4</sub> (gás) | 186,01                              |

A espontaneidade de um processo é determinada pelos fatores entalpia e entropia. São espontâneos os processos que ocorrem com diminuição de entalpia e aumento de entropia. Não são espontâneos os processos que ocorrem com aumento de entalpia e diminuição de entropia. Quando um processo ocorre com aumento ou diminuição simultânea de entalpia e entropia, para se prever a espontaneidade ou não da reação é necessário lançar mão de uma grandeza que relaciona a entropia e a entalpia. Esta grandeza é a **energia livre de Gibbs (G)** e é dada pela equação (para processo que ocorre a temperatura constante):

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

- ★  $\Delta G$  é a variação de energia livre do sistema, dada em kJ/mol;
- ★  $\Delta H$  é a variação de entalpia, dada em kJ/mol;
- ★  $\Delta S$  é a variação de entropia, dada em kJ/ K. mol;

### 5.1.7 Ocorrência de uma reação

Quanto à termodinâmica, o acontecimento de uma reação é favorecido com o aumento da entropia e a diminuição da energia. Essas duas grandezas se associam nesse caso de acordo com a seguinte equação:

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S \text{ (para sistemas a pressão constante)}$$

$$\Delta A = \Delta U - T \cdot \Delta S \text{ (para sistemas a volume constante)}$$

onde T é a temperatura em kelvin;

- ★  $\Delta H$ ;  $\Delta U$ ;  $\Delta S$  são variações conhecidas e discutidas anteriortmente;
- ★  $\Delta G$  é uma grandeza chamada de energia livre de Gibbs e
- ★  $\Delta A$  é uma grandeza chamada de energia de Helmholtz.

Se  $\Delta A$  e  $\Delta G$  forem maiores que zero em dadas condições, a reação é dita como não espontânea, e nessas condições ela não ocorre espontaneamente.

Na situação de  $\Delta A$  e  $\Delta G$  iguais a zero teremos um **equilíbrio químico (GLOSSARIO)**, e as concentrações de reagentes e produtos não variam mais quando o equilíbrio é atingido. Caso  $\Delta A$  e  $\Delta G$  sejam menores que zero em dadas condições, dizemos que a reação é *termodinamicamente favorecida* nestas condições, ou seja, ela é *espontânea*. Contudo é importante notar que uma reação ser espontânea não necessariamente significa que ela ocorra rapidamente. Esse aspecto relacionado com as velocidades de reações espontâneas será abordado em tópico posterior da disciplina.

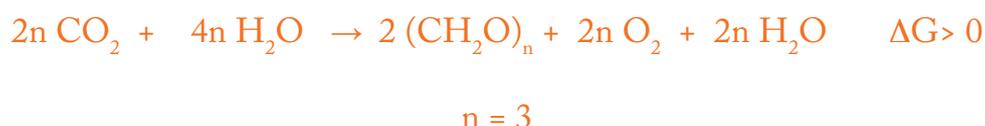
Finalizando esse tópico, é importante tentar desmistificar a idéia corrente de que reações com  $\Delta G > 0$  nunca ocorrem. Se isto é verdade para as condições padrão (25°C e 1 atm de pressão), uma reação não espontânea pode ocorrer em outras condições, com o fornecimento contínuo de energia por uma fonte externa. Para ilustrar esses pontos relacionados com reações espontâneas e não espontâneas, e a relação com a Termodinâmica, vamos usar a molécula de glicose, fórmula molecular  $C_6H_{12}O_6$ , de vital importância para seres vivos, animais e plantas. No metabolismo de animais, incluindo o homem, a glicose é uma das mais importantes fontes de energia para a manutenção da vida. Nas células a glicose reage com o oxigênio molecular transportado pelo sangue, segundo a reação expressa pela equação termoquímica:



Como além de ser bastante exotérmica, a reação ocorre com o aumento do número de entidades (7 moléculas de reagentes dão origem à 12 moléculas de produto, o que implica que  $\Delta S > 0$ ), ela tem  $\Delta G < 0$  e se processa espontaneamente. A única diferença entre a simples

combustão de glicose ao ar, que desprende energia sob a forma de calor, que simplesmente se dissipa para o ambiente externo, nos processos metabólicos esta reação ocorre em etapas, sob o controle de **catalisadores (GLOSSÁRIO)** biológicos (as enzimas). Nesse processo, parte da energia despreendida na reação de combustão da glicose é utilizada para formar moléculas que armazenam esta energia em ligações químicas, como a Adenosinatrifosfato (ATP). Essas moléculas com alto conteúdo energético posteriormente transferem parte dessa energia para promover outras reações não espontâneas essenciais para a manutenção da vida. Esse aspecto da utilização da glicose como fonte de energia por seres vivos está inteiramente de acordo com a Termodinâmica, uma vez que se trata de uma reação química espontânea.

No entanto, a glicose e seus derivados são também importantes nos vegetais, nos quais os derivados de glicose são formados a partir de  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ , no processo conhecido como fotossíntese. A fotossíntese não é exatamente a reação inversa da combustão biológica da glicose, pois a fotossíntese não forma inicialmente glicose, mas sim moléculas com três átomos de carbono, através de reações genéricas representadas por equações do tipo



Embora os derivados de 6 átomos de carbono, como a glicose, sejam formados em etapas posteriores do processo complexo, por motivos didáticos é interessante considerar o processo como sendo oposto à combustão biológica da glicose, segundo a reação:



que claramente não é favorecida termodinamicamente, não ocorrendo espontaneamente.

Como ela ocorre então na natureza, onde é de vital importância básica para a manutenção da vida como a conhecemos? A resposta, conhecida por todos os que fizeram um curso de ciências, é que ela depende fundamentalmente da energia fornecida continuamente ao sistema pela luz solar, através da absorção de **fótons (GLOSSÁRIO)** da região da luz visível pelas moléculas de clorofila presentes nas folhas dos vegetais. Com esta fonte externa de energia é possível que a reação não espontânea de formação de compostos de carbono, com conteúdo energético maior que a dos reagentes de partida, ocorra continuamente. Uma vez interrompida

a fonte externa de energia, a reação cessa. A reação termoquímica para o processo não espontâneo é representado pela equação:



Assim como nessa reação não espontânea, no metabolismo humano está envolvido um número grande de reações não espontâneas essenciais à vida. A fonte energia externa que possibilita que essas reações ocorram são moléculas com alto conteúdo energético armazenado em suas ligações químicas, a exemplo do ATP já citado anteriormente. Através de reações acopladas no metabolismo, essas moléculas com alto conteúdo energético armazenado em suas ligações química, transferem energia para os sistemas não espontâneos que participam do processo.

# Energia e suas Relações com as Mudanças Químicas



Numa **Reação Química**, a interação entre as espécies químicas permite formar substâncias inteiramente diferentes e com propriedades diferentes daquelas que interagiram. Algumas dessas mudanças ou transformações podem ser bastante dramáticas, como a que se verifica na reação entre o sódio e o cloro.

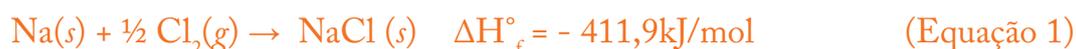
Quando sódio metálico,  $\text{Na}(s)$ , é colocado em contato com gás cloro,  $\text{Cl}_2(g)$ , ocorre uma reação violenta liberando calor e luminosidade. O produto dessa reação muito violenta é o cloreto de sódio,  $\text{NaCl}(s)$ .

Observação. É importante assistir os vídeos relacionados a seguir, pois a visualização auxilia no entendimento do processo e como ocorre e, poder ser uma ferramenta para aulas do ensino médio, estimulando interesse e a reflexão sobre reações químicas por parte dos estudantes, mas que dificilmente tais reações poderiam ser desenvolvidas na escola (problema de segurança).

Além disso, auxilia no aprendizado dos conceitos químicos envolvidos.

Vídeos ilustrativos: [Reação de sódio e cloro](#) e [Formação de cloreto de sódio](#)

A reação que ocorre é descrita pela Equação 1 onde estão discriminados os reagentes, o produto e a quantidade de energia envolvida no processo.



Antes de analisarmos a reação entre essas espécies é conveniente fazermos algumas considerações sobre os reagentes como espécies isoladas.

**O sódio** – Elemento químico de símbolo **Na**, número atômico 11 e massa atômica 23u.

Está situado na série química dos metais alcalinos, sólido na temperatura ambiente e como os outros metais é brilhante e bom condutor de eletricidade. Seus compostos são muito abundantes na natureza, encontrado no sal marinho e no mineral halita. Devido à sua reatividade, não é encontrado livre na natureza. Diferente dos outros metais, no entanto, ele é muito macio e facilmente cortado com uma faca. Na sua forma metálica é muito reativo. O filme branco que cobre a superfície externa do metal é produto da sua reação com oxigênio e umidade do ar. A tendência de o sódio reagir rapidamente com oxigênio e água torna-o um reagente perigoso durante seu manuseio. Sódio reage violentamente com a água, produzindo calor intenso e liberando o gás inflamável hidrogênio. Na mesma reação forma uma substância chamada hidróxido de sódio, que é bastante corrosiva. O contato do sódio com a pele pode causar queimaduras.

**O cloro** – Elemento químico de símbolo **Cl**, número atômico 17, massa atômica 35,5u. O elemento cloro está na série química dos halogênios. Na temperatura ambiente é encontrado no estado gasoso, sob a forma de moléculas diatômicas,  $\text{Cl}_2$ . No estado puro, na sua forma diatômica ( $\text{Cl}_2$ ) e em condições normais de temperatura e pressão, é um gás de coloração amarelo esverdeada, sendo duas vezes e meia mais pesado que o ar. É abundante na natureza e é um elemento químico essencial para muitas formas de vida. Na forma concentrada, o cloro é especialmente perigoso se inalado, causando danos às vias respiratórias podendo levar ao óbito. Inclusive, o gás cloro pode ser usado como arma de guerra. Na natureza não é encontrado em estado puro, já que reage com rapidez com muitos elementos e compostos químicos, sendo

encontrado formando parte de cloretos e cloratos, sobretudo na forma de cloreto de sódio nas minas de sal gema e dissolvido na água do mar.

**A reação** – Quando o sódio metálico e o gás cloro entram em contato eles reagem violentamente (como pode ser visto nos vídeos recomendados anteriormente) .

O sódio e o cloro estabelecem uma ligação iônica e formam o cloreto de sódio sólido. A substância formada na reação é um sólido branco, NaCl, com aparência muito diferente do sódio ou do gás cloro. No link apresentado a seguir, são mostrados os aspectos iniciais de sódio metálico e cloro gasoso, assim como do cloreto de sódio formado na reação, inclusive com representações de suas estruturas submicroscópicas.

<http://www.ciadaescola.com.br/zoom/imgs/332/image005.jpg>

<http://www.ibiblio.org/e-notes/VRML/blaxxun/NaCl.htm>

Na Figura 1 é apresentada a foto de um mineral encontrado em minas, conhecido como halita, ou “sal de rocha”, formado por cloreto de sódio puro.



*Figura 1: Cristais hexaédricos de halita (NaCl) .*

Créditos: Juan Carlos Fernández Caliani, Museo Virtual de Mineralogía de la Universidad de Huelva, no site:

<http://www.uhu.es/museovirtualdeminerologia/img/clase3/simples/halita.jpg> .

Analisando a reação, ela tem seu aspecto dramático e também mágico. Temos aqui duas espécies químicas, sódio e cloro, que se ingeridas podem produzir problemas graves a saúde do indivíduo, inclusive a morte. Mas quando reage uma com a outra, formam uma substância que é importante para nosso organismo, o cloreto de sódio.

Este evento é um exemplo, entre tantos, que fascinam os químicos. A maioria das reações químicas não é tão espetacular com a que ocorre entre o sódio e o cloro, mas elas estão ocorrendo o tempo todo ao nosso redor. O entendimento das reações e a busca do controle delas podem ser úteis para todos e uma conduta importante para a química na ciência moderna e na nossa sociedade.

## 6.1 Analisando a transformação ou reação

O NaCl é um composto constituído pelos elementos sódio e cloro. O primeiro pertence à família dos metais alcalinos da tabela periódica, já o segundo pertence à família dos halogênios. Em termos de **eletronegatividade (Glossário)**, temos os valores de 3,19 e 0,93 para o cloro e o sódio, respectivamente, com base na tabela elaborada pelo químico Linus Pauling. Devido à diferença de eletronegatividade ser maior que 1,7 ( $3,19 - 0,93 = 2,26$ ), a ligação química entre o sódio e o cloro assume um caráter predominantemente iônico, isto é, um elétron do átomo sódio é 'transferido' para o átomo de cloro, e ambos assumem uma configuração eletrônica estável semelhante a de um gás nobre. (O assunto não é tão simples como se pode depreender da estabilidade de estruturas eletrônicas semelhantes às de gases nobres. Maiores detalhes sobre o assunto serão tratados em módulos subsequentes do curso, envolvendo Modelos de Ligações Químicas).

Ao proporcionarmos o contato entre duas substâncias no seu estado fundamental, ocorre uma reação espontânea de formação do cloreto de sódio, ou seja, uma reação que após iniciada (repare nos vídeos anteriores que para dar início à reação dos reagentes em contato, em um dos casos foi necessário adicionar uma gota de água, e no outro aquecer o sódio antes de colocá-lo em contato com o gás cloro) ocorre sem a necessidade de agentes externos, como fornecimento de calor ou catalisador, por exemplos. Por que isto ocorre? A termodinâmica explica.

De maneira bastante sintética, tentaremos explicar porque a reação de sódio metálico com cloro gasoso produzindo cloreto de sódio é espontânea, conforme discutido anteriormente e ilustrado anteriormente através dos vídeos indicados.

Como visto anteriormente, para que um evento seja espontâneo, o valor da energia livre (energia livre de Gibbs) do sistema tem que ser negativa. Essa energia é calculada segundo a equação termodinâmica:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (\text{Equação 2})$$

A energia livre é resultado da interação da variação da entalpia ( $\Delta H$ ) com a variação da entropia ( $\Delta S$ ), sob efeito da temperatura ( $T$ ). No caso do cloreto de sódio, há uma diminuição da entropia, isto é, há uma organização maior do produto em comparação aos reagentes, devido a formação do retículo cristalino organizado, resultando em  $\Delta S < 0$ . Este aspecto não colabora para um processo espontâneo. Por quê? Perceba na equação (2) que quando o valor de  $\Delta S$  for negativo, o termo  $T\Delta S$  será positivo, contribuindo para que o valor de  $\Delta G$  se torne mais positivo. Essa diminuição da entropia pode ser notada pela soma dos mols dos reagentes em comparação a do produto na Equação 3.



São 1,5 mols de reagentes para 1 mol de produto. Não obstante a contribuição de  $\Delta S$  diminui o valor de  $\Delta G$ , a liberação de energia ( $\Delta H$ ) é relativamente grande, garantindo o valor negativo de  $\Delta G$  e explicando o caráter espontâneo da reação.

## 6.2 A formação do retículo cristalino do NaCl

A reação de formação do cloreto de sódio é exotérmica, ou seja, libera energia durante a reação. Isso nos permite inferir que a energia livre dos produtos é menor que a dos reagentes e, mesmo havendo uma maior organização (menor entropia), a reação se dá de forma espontânea devido ao processo ser relativamente muito exotérmico.

As variações de energia que acompanham a formação do sólido, no caso NaCl, a partir dos íons que o formam, podem ser calculadas teoricamente com base no modelo iônico, no qual a principal contribuição para a energia provem da interação coulômbica entre os íons, englobando tanto as de atração entre íons de cargas opostas, como as de repulsão entre íons de mesmas cargas. Apesar do modelo fornecer uma estimativa da variação de energia de formação do sólido, seria interessante dispor de um caminho confiável que permitisse medir experimentalmente esta variação de energia.

Para determinarmos a variação de energia que acompanham a formação do sólido devemos fazer algumas considerações. A diferença na entalpia molar entre um sólido e um gás de íons extremamente separados é denominada **entalpia de rede ou reticular** do sólido ( $\Delta H_{\text{rede}}$  ou  $\Delta H_{\text{reticular}}$ ).

$$\Delta H_{\text{rede}} = H_m(\text{íons}) - H_m(s)$$

A entalpia de rede pode ser identificada com a variação de entalpia desprendida quando um mol do sólido em seu estado fundamental de energia é formado a partir das quantidades adequadas de seus íons, em seus estados de energia mínima. Alternativamente, a entalpia de rede pode ser definida como sendo a energia necessária para vaporizar um mol do sólido à pressão constante, formando seus íons constituintes no estado gasoso, em seus estados de energia mínima. Obviamente, as energias envolvidas em cada definição terão o mesmo valor absoluto, diferindo apenas no sinal da grandeza. Na primeira definição o valor seria negativo (processo exotérmico, no qual ocorre desprendimento de energia para o ambiente), e no segundo seria positivo (processo endotérmico, no qual ocorre transferência de energia do ambiente para o sistema).

A entalpia de rede do NaCl(s) e de qualquer outro sólido **não** pode ser medida experimentalmente, através dos métodos típicos da Termoquímica. Não há como colocar em contato isoladamente íons gasosos de cargas opostas em quantidades estequiométricas para formar um sólido iônico, e medir calorimetricamente as variações de energia envolvidas. Entretanto essa variação de energia pode ser obtida por caminho que combina outras medidas acessíveis experimentalmente. Como todas as grandezas termodinâmicas envolvidas no processo de formação de um sólido iônico são **funções de estado**, obedecendo à Lei da Conservação de Energia (1ª Lei da Termodinâmica), suas formações podem ser analisadas segundo um procedimento sistemático denominado **Ciclo de Born-Haber**([Box 7](#)).

O procedimento de Born-Haber consiste numa sequência de passos formando um ciclo ([Box 7](#)). Um desses passos é a formação de uma rede cristalina a partir de íons gasosos. O ciclo acompanha as variações de entalpia que ocorrem quando começamos com elementos puros, tais como o sódio Na(s) e o cloro Cl<sub>2</sub>(g), os atomizamos a átomos gasosos, os ionizamos então

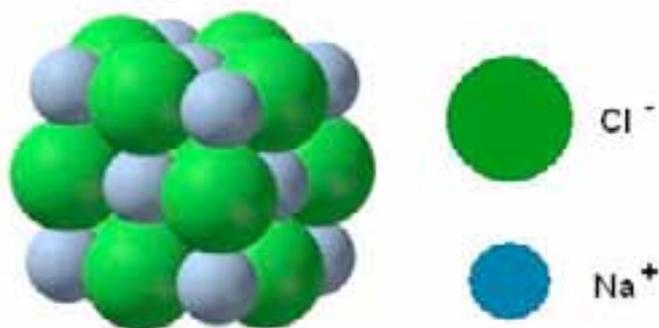
íons gasosos, permitindo que esses íons formem um sólido iônico e convertamos o sólido novamente a elementos puros. A única entalpia desconhecida é aquela do passo em que o sólido iônico se forma a partir de íons gasosos,  $\Delta H_{\text{ret}}$ . O ciclo de Born-Haber permite-nos calcular este valor.

Do ponto de vista da formação da ligação iônica, temos que durante as etapas propostas no ciclo de Born - Haber poderia ocorrer a formação dos pares iônicos isolados em fase gasosa  $[\text{Na}^+\text{Cl}^-]$ , em virtude da atração eletrostática entre cargas elétricas de sinais opostos. O balanceamento entre a atração e a repulsão eletrostática provoca o estabelecimento de uma distância interiônica de equilíbrio, tornando o sistema mais estável que os íons isolados. Esses pares estão na forma gasosa, mas, sob a atração eletrostática que é exercida sobre todos os íons, o conjunto de pares vai aumentando. Dessa forma, começa a ocorrer a reunião e a superposição dos pares, até que seja formado um único grupo que constituirá um sólido cristalino macroscópico, tridimensional, de geometria definida e estável. A estabilidade é atingida devido ao abaixamento da energia do sistema ligado, provocado pela liberação de energia: a energia reticular ( $\Delta H_{\text{ret}}$ ). Assim,  $\Delta H_{\text{ret}}$  pode ser considerada uma medida da energia (ou força) da ligação iônica. Logo, quanto menor o valor de  $\Delta H_{\text{ret}}$ , maior é a energia liberada nesta etapa - mais estável é o retículo cristalino. No caso do NaCl, usando a Lei de Hess e o procedimento de Born-Haber, temos  $\Delta H_{\text{ret}}$  em torno de  $-785 \text{ kJ/mol}$ . Esse valor concorda de uma maneira extraordinária com o valor calculado teoricamente pela aplicação do modelo iônico na descrição da ligação iônica, igual a  $-787 \text{ kJ/mol}$ .

Assim, os ciclos de Born-Haber são instrumentos muito úteis para a obtenção de grandezas termodinâmicas impossíveis, ou difíceis, de serem determinadas experimentalmente. A formação de outros compostos iônicos ocorre de maneira análoga aquela proposta para o NaCl, respeitando, é claro, as peculiaridades de cada ciclo e a estequiometria dos sais.

Existe uma propriedade nos sólidos chamada “número de coordenação”, a qual representa o número de íons que circunda outro íon. No caso do  $\text{NaCl}_{(s)}$ , o número de coordenação do íon  $\text{Na}^+$  é igual ao do íon  $\text{Cl}^-$ , visto que há uma relação de 1:1 entre eles. O produto da reação, cloreto de sódio, é composto de íons  $\text{Na}^+$  e  $\text{Cl}^-$ , arranjados em uma rede tridimensional regular.

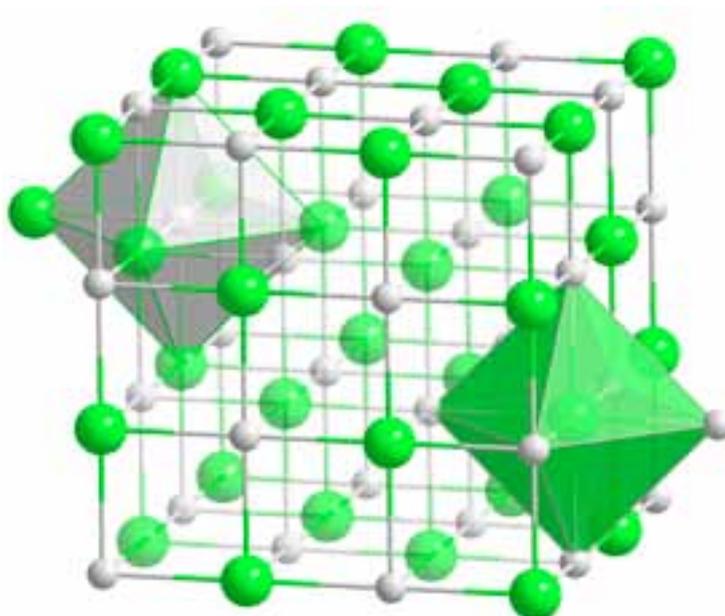
Na Figura 2 está representada parte da rede tridimensional do cristal de NaCl, usando o modelo de esferas compactas, onde as azuis representam os íons  $\text{Na}^+$  e as verdes os íons  $\text{Cl}^-$ . Os raios das esferas são proporcionais aos raios reais dos referidos íons.



*Figura 2 – Representação de parte da estrutura cristalina do NaCl, usando o modelo de esferas compactas.*

(Adaptado de [http://crv.educacao.mg.gov.br/sistema\\_crv/imagens/md\\_ef\\_ci/2009-03-10\\_25/image013.jpg](http://crv.educacao.mg.gov.br/sistema_crv/imagens/md_ef_ci/2009-03-10_25/image013.jpg) )

Na Figura 3, empregando o modelo de bastão e bola, no qual as esferas tiveram seus tamanhos reduzidos proporcionalmente, mantendo as posições dos núcleos no retículo, para facilitar a visualização das vizinhanças dos íons  $\text{Na}^+$  e  $\text{Cl}^-$ , agora representados pelas cores cinza e verde, respectivamente.



*Figura 3 – Representação Tridimensional de uma porção de um retículo cristalino de Cloreto de Sódio, no qual as esferas cinzas representam os íons  $\text{Na}^+$ ,*

*e as esferas verdes os íons Cl<sup>-</sup>.*

( Fonte : [http://en.wikipedia.org/wiki/File:NaCl\\_polyhedra.png](http://en.wikipedia.org/wiki/File:NaCl_polyhedra.png) , [Wikimedia Commons](#))

Como pode ser visto na Figura 3, cada íon Na<sup>+</sup> está rodeado por 6 íons Cl<sup>-</sup> localizados à igual distância do íon central do arranjo, numa geometria octaédrica. O mesmo ocorre com cada íon Cl<sup>-</sup>, rodeado agora por 6 íons Na<sup>+</sup>.

A estrutura dos sólidos iônicos pode ser explicada considerando-se os tamanhos (raios) relativos dos íons positivos e negativos. Cálculos geométricos simples permitem determinar quantos íons de um dado tamanho podem se arranjar em torno de outro íon.

No cloreto de sódio, a relação de raios iônicos é igual a 0,52 e sugere um arranjo octaédrico. Contudo, para fazer estes cálculos, é necessário admitirmos algumas idealizações. Por exemplo, consideram-se os íons como esferas rígidas e elásticas; a ligação entre os íons seriam 100 % iônicas; os raios dos íons são exatos, dentre outras. Não obstante, mesmo sabendo que essas propriedades não são exatas dessa forma, idealizações são necessárias para obtermos resultados relativamente próximos ao real.

Portanto, as variações energéticas que acompanham a formação do sólido cristalino justificam a formação do produto cloreto de sódio com desprendimento de energia.

# Cinética Química



Como vimos anteriormente, o primeiro requisito para que uma reação química ocorra espontaneamente é que ela seja *favorecida termodinamicamente*, isto é, que a energia livre total dos produtos seja menor que a dos reagentes. Isto se traduz no fato conhecido de que todas as reações que se processam espontaneamente tem valores de  $\Delta G$  ( ou  $\Delta A$ )  $< 0$ . Este é o campo da Termodinâmica Química, cujos princípios básicos foram vistos nos itens anteriores.

No entanto, o fato de uma reação espontânea ser altamente favorecida termodinamicamente, não significa necessariamente que ela se processe rapidamente. Um exemplo ilustrativo de uma reação altamente favorecida termodinamicamente, mas que não se processa necessariamente com rapidez, é a combustão do gás liquefeito de petróleo (GLP), ou gás natural (GN, gás encanado), que utilizamos em nossos fogões domésticos no preparo e aquecimento de alimentos. O GLP é uma mistura de vários hidrocarbonetos, principalmente propano ( $C_3H_8$ ) e butano ( $C_4H_{10}$ ). Para simplificar a situação, consideremos que o GLP seja constituído quase que integralmente por butano. Uma consulta aos dados termodinâmicos sobre a sua reação de combustão, fornece os dados expressos na equação termoquímica que se segue



Pelos dados se vê facilmente que a reação é altamente exotérmica, sendo favorecida termodinamicamente [ pois  $\Delta H$  é bastante negativo, e o valor de  $\Delta S > 0$  (repare que o número de entidades do lado dos produtos (9) é maior que do lado dos reagentes (7,5); como resultado final  $\Delta G < 0$ ]. Quando acendemos normalmente um bico de gás do fogão, o gás penetra no bico, mistura-se com o ar em quantidade adequada, e ao entrar em contato com o calor da chama de um palito de fósforo, ou da faísca de um acendedor, a reação se inicia, queimando com uma chama azul tranquila. Parte do calor desprendido na reação química de combustão do butano é utilizada no preparo de nossos alimentos, enquanto que parte é gasto no aquecimento de reagentes e produtos.

Agora considere que o mesmo bico se apagou, e a mistura butano-ar continuou vazando em um ambiente fechado ( ou ainda, que alguma parte da linha de gás apresentou vazamento), e o gás foi se misturando com o ar do ambiente. Nessas condições, embora a mistura preencha todas as condições termodinâmicas para que a reação de combustão do butano ocorra espontaneamente, ela não se inicia e nenhuma mudança é observada macroscopicamente.. Esta é uma situação de alto risco, pois basta apenas uma faísca elétrica, que pode ocorrer quando se liga um aparelho elétrico, para a reação se iniciar e ocorrer explosivamente, provocando acidentes geralmente catastróficos ( Só à título de informação, para tentar minimizar esse risco, como o GLP e o GN são inodoros, adiciona-se mercaptana aos gás de cozinha. As mercaptanas são derivados orgânicos de enxofre, voláteis e de cheiro extremamente desagradável, perceptíveis ao ar mesmo em concentrações extremamente baixas.)

Por que se observa essas diferenças de comportamento da mesma reação nas duas condições? A resposta está no fato que para uma reação termodinamicamente possível começar a ocorrer de modo macroscópico, as moléculas devem se chocar com uma energia mínima, denominada **energia de ativação (GLOSSÁRIO)**. Os choques que ocorrerem com energia igual, ou maior, que a energia de ativação, pode fazer com que os reagentes tenham suas ligações quebradas, e dos mesmos choques resultem a formação das ligações características dos produtos formados. Para isso ocorrer, além disso dos choques preencherem esse requisito energéticos, as interações entre os reagentes devem ocorrer com orientações adequadas, para possibilitar a formação dos produtos. No caso do bico de gás aceso normalmente, o contato com a chama de um palito

de fósforo (ou da faísca do acendedor), fornece a energia de ativação para que uma parte das moléculas dos reagentes tenham a energia de ativação necessária e a reação se inicie em nível macroscópico. Uma vez iniciada a reação, o calor desprendido nela faz com que mais moléculas dos reagentes atinjam o estado de ativação, e a reação continua espontaneamente enquanto houver fornecimento da mistura dos reagentes nas proporções adequadas para a combustão, e a temperatura do sistema seja tal que os choques entre as moléculas dos reagentes ocorram com energia igual, ou superior, ao valor da energia de ativação.

Esses assuntos – energia de ativação, colisões moleculares, choques efetivos, e outros como catálise, mecanismo de reação etc- estão relacionados com o **caminho de reação**, objeto de estudo do ramo da Química intitulado **Cinética Química** ou **Cinética de Reações**.

Para termos um conhecimento razoável sobre Cinética Química, precisamos fazer uma breve discussão sobre a origem da energia de ativação de uma reação, e os princípios básicos das principais teorias que abordam esse assunto.

## 7.1. Energia de Ativação e as teorias correlacionadas

Em 1888, Svante Arrhenius sugeriu que as moléculas devem possuir certa quantidade mínima de energia para reagir. De acordo com o modelo de colisão, essa energia vem das energias cinéticas das moléculas se colidindo, energia essa proveniente da agitação das moléculas em função da temperatura. Nas colisões, a energia cinética das moléculas pode ser usada para esticar, dobrar e basicamente quebrar ligações, levando a reações químicas.

**Teoria das colisões** - Como as reações ocorrem em nível molecular, podemos usar como modelo as reações em fase gasosa. Sabemos que a reação tem probabilidade de ocorrer apenas quando os reagentes se encontram. O encontro de duas moléculas de gases é uma colisão. Se elas colidem com menos que certa energia cinética, elas simplesmente se separam. Se elas se encontram com mais do que essa energia, ligações podem quebrar-se e novas ligações podem se formar. A energia cinética mínima ( $E_{\min}$ ) para uma reação foi denominada energia de ativação,  $E_a$ . O valor da  $E_a$  varia de reação para reação.

A frequência com que as moléculas colidem e a fração dessas colisões que tem ao menos a  $E_{\min}$  também deve ser consideradas. Para a efetividade da ocorrência da reação, além das espé-

cies terem  $E_a$ , devemos considerar a direção relativa na qual as moléculas estão se movendo quando colidem.

De acordo com a teoria de colisões de reações em fase gasosa, uma reação ocorre somente se as moléculas reagentes colidem com uma energia cinética no mínimo igual à energia de ativação  $E_a$ , os choques ocorrerem com a orientação correta para formar os produtos, no que é denominado **choque efetivo**.

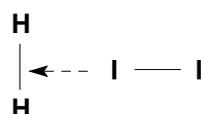
Para ilustrar a exigência de orientação das moléculas para que os choques sejam efetivos, consideremos o caso da reação espontânea que ocorre em fase gasosa entre  $H_2$  e  $I_2$ , formando HI, representada pela equação química:



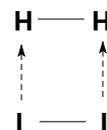
Quando as moléculas lineares de  $H_2$  e  $I_2$  se chocam, podemos visualizar várias possibilidades de aproximação, algumas delas esquematizadas a seguir.



Esquema 1



Esquema 2



Esquema 3

Uma análise simples das três situações esquematizadas (obviamente, todas as orientações intermediárias entre as moléculas seriam possíveis nos choques), mostra que apenas a representada no Esquema 3 teria condições de, por um simples rearranjo das ligações H-H e I-I, dar origem à duas moléculas de HI no evento do choque. Diz-se que apenas os choques que ocorrem no Esquema 3 são **choques efetivos**. Se estes choques atenderem também à exigência de ocorrerem com energia cinética maior, ou igual, à energia de ativação  $E_a$ , a reação ocorrerá com velocidade mensurável.

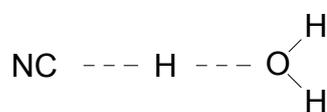
**Teoria do Complexo Ativado** - A teoria das colisões se aplica às reações em fase gasosa, e pode ser estendida, em parte, para reações em solução. Em solução as moléculas não se deslocam pelo espaço tão livremente como no estado gasoso, pois estão rodeadas pelas moléculas do solvente. Para ocorrer colisão entre duas moléculas de reagentes, elas têm que se desviar das moléculas de solvente que as rodeiam, e ficar nas vizinhanças uma das outras.

Nessa teoria, considera-se que duas moléculas ao se aproximarem vão se deformando à medida que se encontram. Em fase gasosa a deformação é a colisão. Em solução, a aproximação é uma trajetória em ziguezague entre as moléculas do solvente e a deformação pode não ocorrer até que duas moléculas dos reagentes tenham se encontrado e recebido um impulso, ou “chute” vigoroso das moléculas do solvente ao redor. O encontro entre as duas moléculas resulta em um **complexo ativado**, uma combinação das duas moléculas, que pode formar os produtos, ou separar-se, regenerando os reagentes não modificados. No complexo ativado, as ligações originais se esticaram e enfraqueceram e as novas ligações estão apenas parcialmente formadas.

Podemos visualizar a essência da Teoria do Complexo Ativado através da reação de transferência de próton entre as moléculas do ácido fraco HCN e a água, que ocorre segundo a reação de equilíbrio em solução aquosa:

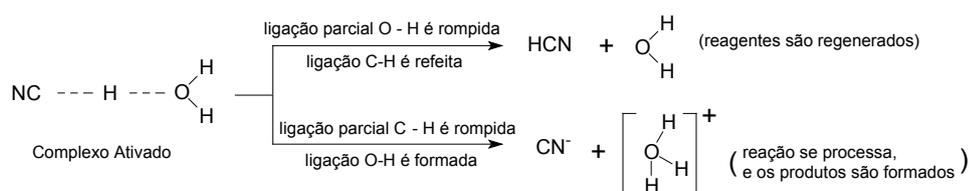


O complexo ativado poderia ser representado como consistindo de uma molécula HCN com seu átomo de hidrogênio envolvido em uma ligação hidrogênio com o átomo de oxigênio de uma molécula de água, e posicionado a meio caminho entre as duas moléculas, como esquematizado a seguir.

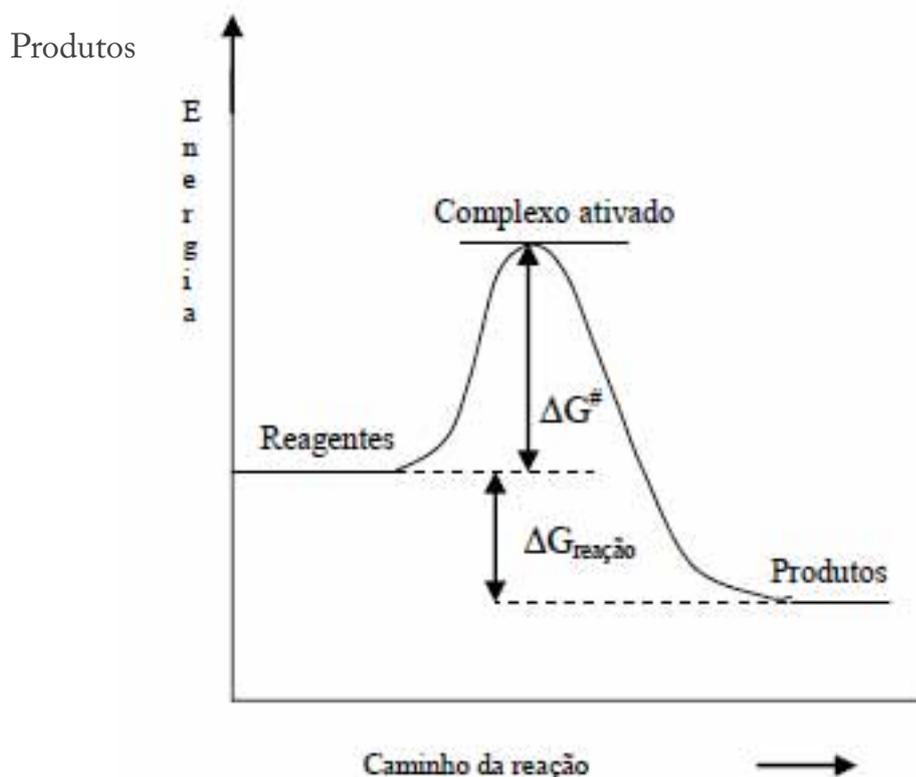


Complexo Ativado

Nesse ponto, o átomo de hidrogênio que se liga parcialmente aos átomos de C e H ao mesmo tempo no complexo ativado, poderia voltar a formar a ligação integral com o átomo de C, regenerando os reagentes HCN e H<sub>2</sub>O, ou sair romper a ligação parcial C – H, e formar a ligação integral com o átomo de O, dando como produtos H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> e CN<sup>-</sup>. Esses caminhos estão esquematizados a seguir.



Na Teoria do Complexo Ativado, a energia livre de ativação,  $\Delta G^\ddagger$ , é a medida da energia do complexo ativado com relação à dos reagentes (os valores de  $\Delta G^\ddagger$  e de  $E_a$  são facilmente correlacionados). O perfil da reação mostra como a energia varia à medida que os reagentes se encontram, formam o complexo ativado e continuam para formar os produtos, ou regenerar os reagentes.



( Figura construída pela autora - Nogueira, V. M.)

À medida que os reagentes se aproximam, caminhando para o lado dos produtos no gráfico, a energia do sistema aumenta (lado esquerdo do gráfico, em relação ao máximo de energia, correspondente ao ponto em que ocorre a formação do complexo ativado). Se os reagentes têm energia menor que  $\Delta G^\ddagger$ , a energia é dissipada, os reagentes se separam, e os reagentes são regenerados. Se eles têm energia igual a  $\Delta G^\ddagger$ , o complexo ativado é formado, correspondendo ao ponto de máxima energia ao se caminha no gráfico, indo dos reagentes para os produtos. Quando o sistema está nesse ponto duas situações podem ocorrer, já descritas anteriormente. Na primeira, o sistema passa pelo topo da barreira e continua caminhando para o lado dos produtos. Quando a configuração do sistema atinge a configuração dos produtos, os componentes do sistema se separam, dando origem aos produtos. No sistema representado no gráfico, a diferença de energia entre reagentes e produtos é emitida para o ambiente, geralmente na

forma de calor, pois se trata de uma reação espontânea, constituindo a grandeza termodinâmica  $\Delta G_{\text{reação}}$ . Na segunda situação possível, embora a configuração do complexo ativado tenha sido atingida, sua energia é dissipada, e o sistema retorna às configurações de origem. Neste caso, não ocorrerá a formação dos produtos, e os reagentes serão regenerados. Se a maior parte das moléculas do sistema tiver alta energia, de modo que grande parte das interações entre os reagentes tiverem um nível de energia maior que a barreira de ativação  $\Delta G^\ddagger$ , a reação ocorrerá rapidamente.

Segundo essa teoria, uma reação ocorre apenas se duas moléculas adquirem a energia suficiente, proveniente da energia cinética das moléculas dos reagentes e talvez do solvente ao redor, para formar um complexo ativado e atravessar uma barreira energética. A energia cinética média das partículas que compõe um sistema está diretamente relacionada com temperatura em que a reação ocorre.

## 7.2 O uso da Teoria do Estado de Transição na análise da cinética da reação espontânea de formação de água, a partir de hidrogênio e oxigênio moleculares.

A reação de formação de água líquida pela reação entre hidrogênio e oxigênio moleculares nas condições padrão (25°C e 1 atm de pressão), representada pela equação termoquímica



é altamente favorecida termodinamicamente, devido ao alto valor de sua entalpia, sendo uma reação espontânea. Uma vez iniciada a reação numa mistura de reação contendo os gases reagentes, a quantidade de calor desprendida na reação é muito elevada. A grande quantidade de energia liberada no processo elevando a temperatura dos reagentes, aumentando de tal modo a velocidade de reação que pode se tornar explosiva.

No entanto, se pequenas quantidades (por motivos de segurança) de uma mistura de  $\text{O}_2$  e  $\text{H}_2$  nas quantidades estequiométricas para a formação de água for introduzida cuidadosamente num recipiente limpo, e isolado do ambiente, de modo que não esteja exposto à luz solar, faíscas elétricas, chamas, ou catalisador, a mistura pode ser mantida por longo tempo, sem que se observe formação de quantidade macroscópica de água líquida.

No entanto, se a mistura gasosa for exposta a fatores externos, tais como faísca elétrica, chama, adição de catalisador adequado, a reação se processa rapidamente, formando água, que se liquefaz quando o sistema esfriar.

Por que isto ocorre? Para explicar o observado, vamos utilizar diagrama do item anterior, onde são representadas as energias livres de reagentes e produtos, e a variação de energia que ocorre quando os reagentes interagem, formam o complexo ativado, que posteriormente se decompõe, originando os produtos. Como visto anteriormente, as energias livres de reagentes e produtos são funções de estado, não dependendo do caminho da reação que transforma reagentes em produtos. No diagrama que estamos utilizando, os patamares referentes aos reagentes e produtos representam justamente suas energias livres,  $G_{\text{reagentes}}$  e  $G_{\text{produtos}}$ . A diferença entre as energias representadas pelos dois patamares,  $G_{\text{produtos}} - G_{\text{reagentes}}$ , é justamente a variação de energia livre que acompanha a reação,  $\Delta G_{\text{reação}}$ , que torna essa reação termodinamicamente possível e espontânea.

Então, porque a reação espontânea de formação de água a partir de uma mistura de oxigênio e hidrogênio não se processa com velocidade mensurável, quando isolada das influências externas já mencionadas?

Isto ocorre porque, se a variação de energia de energia livre termodinâmica é uma função de estado, a função envolvida com o caminho da reação que transforma reagentes em produtos,  $\Delta G^\#$ , **não é uma função de estado**, sendo dependente do caminho seguido pela sistema ao ir de reagentes a produtos.

No caso da reação entre  $\text{H}-\text{H}$  e  $\text{O}=\text{O}$ , a formação da molécula de água envolve a quebra das ligações químicas entre dois átomos de H e da ligação dupla entre os átomos de O, com energias de ligação iguais a 436 kJ/mol e 494 kJ/mol, respectivamente. Essas energias de ligação estão entre as mais elevadas para moléculas diatômicas. Como consequência, o valor de  $\Delta G^\#$  é elevado. Na temperatura ambiente, as interações entre as moléculas dos reagentes têm energia que estão muito abaixo do valor mínimo para permitir a formação de concentração significativa de complexo ativado. Como consequência, a velocidade de passagem pelo topo da barreira de ativação é praticamente nula, e não se observa a formação de água em nível macroscópico.

Quando a mistura gasosa é exposta à ação de uma faísca elétrica, ou à chama de um fósforo, a energia externa fornecida faz com a energia média de um número de moléculas atinjam e ultrapassem a energia da barreira de ativação. Com isto, aumenta o número de moléculas de reagentes que formam produto, liberando diferença de energia na forma de calor. A energia liberada, por sua vez, aumenta ainda mais a energia média do sistema, aumentando ainda mais a velocidade de reação. Se houver uma quantidade grande da mistura reacional, o aumento da velocidade pode se tornar tão grande, que a reação se torna explosiva. Isto é o que ocorreu em 1932 com o dirigível Hindenburg, que era preenchido com hidrogênio puro, se rompeu ao aterrissar durante uma tempestade em New Jersey, EUA. Com a liberação de hidrogênio e mistura com o ar, bastou uma faísca elétrica para que o dirigível fosse inteiramente consumido pelas labaredas em instantes.

Se a uma nova porção da mistura reacional de  $H_2$  e  $O_2$  isolada for adicionada uma pequena quantidade de esponja sólida de platina, um catalisador bastante conhecido, novamente a reação se processa rapidamente, formando rapidamente água, com a liberação de grande quantidade de calor. O que ocorre nesse caso? Nesse caso, é o próprio caminho de reação que é alterado, em consequência do contato entre a alta área superficial da esponja de platina com os reagentes gasosos. Sabe-se que quando  $H_2$  puro é colocado em contato com a superfície da esponja de platina, há interações intensas, que fazem com que o sistema se aqueça. Há tempos se sabe que em consequência dessas interações, a ligação  $H - H$  é alongada. Quando o mesmo fenômeno ocorre na mistura gasosa, o alongamento da ligação  $H - H$  facilita sua quebra, diminuindo a energia de ativação em relação ao processo não catalisado, isto é,  $\Delta G^{\#}_{\text{catalisado}} < \Delta G^{\#}_{\text{não catalisado}}$ . Com o abaixamento da barreira de ativação pela adição do catalisador, embora a energia média dos reagentes não tenha se alterado, haverá um número maior de moléculas de reagentes que têm condições de ultrapassar a barreira menor, fazendo com que a reação siga a tendência prevista pela Termodinâmica.

### 7.3 As leis de velocidades de reações

Um dos objetivos da Cinética Química é a determinação da **lei de velocidade de uma reação**. A lei de velocidade de uma reação é uma expressão matemática que relaciona a velocidade de consumo de um reagente, ou de produção de um produto, com as concentrações dos reagentes (eventualmente também de produtos). Tomemos o caso da reação química

representada pela equação química que se segue, e sua lei de velocidade determinada experimentalmente em uma dada temperatura constante, como exemplo de uma lei cinética e os significados de suas partes (ATKINS & JONES, 2001, p. 649).



$$V = \text{velocidade de consumo de NO}_2 = k [\text{NO}]^2.$$

Observação: A velocidade da reação pode também ser expressa em termos do surgimento de produtos. Obviamente, o sinal da velocidade é oposto à do consumo de reagentes. Além disso, deve ser levado em conta também a estequiometria da reação. Por exemplo, se expressarmos a velocidade da reação em termos da velocidade de formação de  $\text{O}_2$ , teremos que levar em conta os seus sinais opostos, e o fato da formação de 1 molécula de  $\text{O}_2$  consumir duas moléculas de  $\text{NO}_2$ . Assim,

$$V_{\text{formação de O}_2} = -\frac{1}{2} V_{\text{consumo de NO}_2}$$

Agora, se expressarmos a velocidade da reação em termos da velocidade de formação do produto  $\text{NO}$ , como a formação de 2 moléculas de  $\text{NO}$  consome 2 moléculas de  $\text{NO}_2$ , suas velocidades terão o módulo, mas sinais opostos:

$$V_{\text{formação de NO}} = - V_{\text{consumo de NO}_2}$$

A lei de velocidade da reação determinada experimentalmente está expressa em termos do desaparecimento de  $\text{NO}_2$ . Na expressão matemática que relaciona a velocidade de reação com a concentração de  $\text{NO}_2$  (lado direito da expressão), há dois termos:

- ★  $k$  – denominado **constante de velocidade da reação**, uma constante para a temperatura em que as medidas experimentais foram efetuadas, e,
- ★  $[\text{NO}_2]^2$  – representa a concentração do reagente que influi na velocidade da reação, medido em cada instante da reação, elevada ao índice 2. Esse índice é denominado **ordem da reação** em relação ao reagente  $\text{NO}_2$ .

51

O que significa na prática dizer que a ordem de reação do reagente  $\text{NO}_2$  é igual a 2? Consideremos uma determinação da velocidade de reação à uma dada temperatura constante,

utilizando uma concentração inicial  $x$  do reagente  $\text{NO}_2$ ,  $[\text{NO}_2] = x$ . A velocidade da reação nessas condições,  $V_x$ , é dada pela equação

$$V_x = k x^2$$

Consideremos agora uma nova determinação experimental da lei de velocidade da reação, realizada na mesma temperatura da anterior, em que a concentração de inicial de  $\text{NO}_2$  é dobrada,  $[\text{NO}_2] = 2x$ . A velocidade de reação nas novas condições,  $V_{2x}$ , é dada pela equação

$$V_{2x} = k (2x)^2 = 4 k x^2$$

Se fizermos a relação entre as velocidades de reação medidas nas duas concentrações iniciais de  $\text{NO}_2$ ,

$$\frac{V_{2x}}{V_x} = \frac{4 k x^2}{k x^2} = 4 \quad \text{p} \quad V_{2x} = 4 V_x$$

Isto significa que, quando a concentração do reagente  $\text{NO}_2$  é dobrada, a velocidade de reação é quadruplicada; o fato observado experimentalmente é consequência direta do fato da reação ter ordem de reação 2 em relação a esse reagente.

No caso da reação utilizada como exemplo há coincidência entre a ordem da reação em relação ao reagente  $\text{NO}_2$  e seu coeficiente estequiométrico. No entanto, deve ser deixado bem claro que : **ordens de reação são grandezas determinadas experimentalmente, através de medidas experimentais das cinéticas das reações.** Pode ocorrer que as medidas cinéticas indiquem ocasionalmente que a ordem de reação de um reagente é igual ao seu coeficiente estequiométrico, como no exemplo empregado. No entanto, mesmo nesse caso a ordem de reação deve ser comprovado experimentalmente, como já dito anteriormente. Resumindo, é um erro conceitual grave escrever a equação de velocidade de uma reação química, baseando-se apenas na equação química da reação global balanceada!

Para ilustrar mais esse aspecto, vamos utilizar um exemplo clássico (ATKINS&JONES, 2001, p.650), que é o da reação espontânea entre os íons persulfato ( $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ ) e iodeto ( $\text{I}^-$ ) em solução aquosa, segundo a reação global representada pela equação química balanceada:



Medidas experimentais relacionando as velocidades de reação com as concentrações dos reagentes, utilizando os métodos da Cinética Química, levaram à seguinte lei de velocidade, expressa em termos da velocidade de desaparecimento de  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ , representada por  $V_r$ :

$$v_r = k [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] [\text{I}^-]$$

onde  $k$  é a constante de velocidade da reação nas condições de temperatura e meio reacional empregadas nos estudos, e  $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]$  e  $[\text{I}^-]$  são as concentrações instantâneas dos reagentes que influem na velocidade da reação, cada uma delas com índice 1. Diz-se, então, que a reação é de ordem 1 em relação à concentração de cada um dos reagentes, e ordem total 2 (soma das ordens parciais de reação dos dois reagentes).

Uma pergunta que surge frequentemente quando esse resultado experimental é apresentado é: Como é possível que o coeficiente da concentração de  $\text{I}^-$  seja 1, se a reação global exige 3 íons  $\text{I}^-$  para reagir com 1 íon  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ , como indicado pelos coeficientes da equação química balanceada?

A resposta está no fato que as reações raramente ocorrem em única etapa, especialmente as que envolvem números maiores de entidades reagentes. Normalmente as reações se processam em várias etapas mais simples – denominadas **etapas elementares**(GLOSSÁRIO), constituindo o que é conhecido como **mecanismo de reações** (GLOSSÁRIO), um dos objetos de estudo da Cinética Química (e fora dos objetivos de nossa disciplina e curso). A velocidade de uma reação é determinada por sua etapa mais lenta – **a etapa determinante da velocidade**(GLOSSÁRIO). Todas as etapas que antecedem a etapa de determinante da reação se refletem na formação do complexo ativado. Assim, as concentrações das espécies envolvidas até a etapa determinante da velocidade aparecem na lei de velocidade, com os números de vezes que cada uma delas aparece na sequência de etapas constituindo suas ordens de reação. Etapas rápidas que se seguem à etapa determinante da velocidade, não mais influem na velocidade de reação e, portanto, as concentrações das espécies envolvidas nessas etapas não aparecem na equação de velocidade experimental.

Para ilustrar melhor esses aspectos, consideremos a lei de velocidade determinada experimentalmente para a reação de nosso exemplo. As ordens 1 para ambos os reagentes, indicam que até a etapa determinante da velocidade de reação, na qual o complexo ativado é formado, está envolvida apenas a interação entre 1 íon  $S_2O_8^{2-}$  e 1 íon  $I^-$ . As reações envolvendo os outros dois íons  $I^-$ , necessários para que a reação se processe até o fim, ocorrem em etapas rápidas que sucedem a etapa determinante da velocidade, não influenciando nas velocidades de reação, e estando fora do alcance de estudos cinéticos.

Apenas para mencionar, outro aspecto importante envolvido em cinéticas de reações ocorre em reações envolvendo equilíbrio reversível. Em algumas reações observa-se que na expressão da lei de velocidade experimental aparecem concentrações de produtos da reação, com a velocidade da reação direta diminuindo com o aumento da concentração do produto. Isso resulta da reação inversa, que tem velocidade nula no início do estudo, quando a concentração de produto é nula, e que à medida que o produto é formado, tem sua velocidade aumentada. Detalhes sobre esses, e outros sistemas estão além dos objetivos de nossa disciplina, e não serão abordados em maiores detalhes. Aos interessados no assunto, recomenda-se o capítulo de Cinética Química e Atkins&Jones(2001).

## 7.4 Generalizações sobre fatores que influem nas velocidades de reações químicas

Uma vez tendo estudado com mais detalhes a origem e significado das características das reações químicas e os fatores que influenciam suas velocidades (aspectos macroscópicos dos estudos cinéticos), e das teorias que procuram interpretar os comportamentos das reações em termos microscópicos, vamos finalizar a disciplina apresentando generalizações úteis para o estudo do assunto.

### Natureza dos reagentes

Dependendo de quais substâncias reagem, o tempo de tais reações varia, ou, mais detalhadamente, a rapidez ou velocidade com que se formam ou rompem as [ligações](#) dependem da natureza dos reagentes. Exemplos típicos de reações rápidas são as reações de combustão dos [explosivos](#) e as reações de neutralização ácido- base.

Quando a formação de [ligações covalentes](#) toma lugar entre as moléculas e quando moléculas grandes são formadas, as reações tendem a ser muito lentas. A natureza e força das ligações em moléculas influencia grandemente a taxa de sua transformação em produtos. As reações que envolvem menor rearranjo de ligações ocorrem mais rapidamente que as que envolvem maior arranjo de ligações, como se evidencia nas diferentes velocidades de formação de [polímeros](#).

## Temperatura

Com o aumento da temperatura, aumenta a [energia cinética](#) média das moléculas em um sistema e conseqüentemente o número de colisões efetivas entre elas. Alimentos na geladeira, como por exemplo leite, ovos, carnes e etc, demoram muito mais para estragar do que no ambiente. Isso porque as reações químicas feitas pelos microorganismos decompositores são retardadas pelas baixas temperaturas.

Há uma regra que foi formulada no século XIX pelo holandês [Jacobus Henricus van't Hoff](#) que diz que **um aumento de 10 graus Celsius na temperatura do sistema que irá reagir duplica a velocidade da reação**. Hoje sabe-se que essa regra apresenta várias exceções, mas ela é muitas vezes útil para se fazerem previsões aproximadas do comportamento da velocidade de certas reações. Ela é conhecida como **Regra de Van't Hoff**.

## Estado físico

O [estado físico](#) ([sólido](#), [líquido](#), ou [gás](#)) de um reagente é também um importante fator da taxa de reação. Quando reagentes estão na mesma [fase](#), como em [solução aquosa](#), o movimento térmico os coloca rapidamente em contato. Entretanto, quando eles estão em diferentes fases, a reação é limitada à interface entre os reagentes. A reação somente pode ocorrer na área de contato, no caso de um líquido ou gás, na superfície de um líquido. Agitação vigorosa e/ou turbilhonamento podem ser necessários para conduzir a reação a realizar-se completamente. Isto significa que quanto mais finamente dividido um sólido a sua maior [área de superfície](#), tornará mais rápida a reação (o que é analisado mais detalhadamente em **Superfície de contato**, abaixo).

## Superfície de contato

Se numa reação atuam **reagentes** em distintas fases, o aumento da superfície de contato entre eles aumenta a velocidade das reações. Considerando, por exemplo, uma reação entre uma substância sólida e uma líquida, quanto mais reduzida a pó estiver a substância sólida, maior é a superfície de contacto entre as partículas de ambas as substâncias e portanto, maior é a possibilidade de essas partículas colidirem umas com as outras. Fazendo-se uma analogia, por exemplo, quando acende-se uma **fogueira**, usa-se palha ou papel e destes acende-se as mais grossas porções de **lenha**.

## Presença de um catalisador

Os **catalisadores** aumentam a velocidade de uma reação química, mas não participam do processo global de formação dos produtos, sendo completamente regenerados ao final reação. O catalisador acelera a reação, pois diminui a energia de ativação das moléculas, ao fornecer rota de reação com energias de ativação menor que a da reação não catalisada.

Um erro conceitual comum cometido em relação aos catalisadores é afirmar que eles não participam da reação! Como é possível que a simples presença de um catalisador na mistura reacional, sem nenhuma participação na reação, pode influir na reação, fornecendo um caminho alternativo para a reação se processar? Neste erro conceitual está envolvida uma confusão entre o fato que a concentração e a natureza química do catalisador **permanecem inalteradas ao final da reação química**, e a conclusão errônea de que, por isto, ele não participa das etapas envolvidas na reação catalisada. Por exemplo, a reação de formação de  $H_2O$  a partir da reação no estado entre  $H_2$  e  $O_2$  em sistema isolado de vários fatores externos ( sistema já discutido anteriormente) é extremamente lenta no processo não catalisado, devido à elevada energia de ativação envolvida. Com a adição de esponja de platina sólida à mistura, ocorre interação entre os reagentes gasosos e a superfície elevada da esponja de platina, que torna mais fácil romper as ligações químicas para originar a água. Hoje se sabe que as moléculas de  $H_2$  são adsorvidas na superfície da platina, sofrem a reação formando água, que posteriormente se desliga da superfície do catalisador, liberando o sítio para a ocorrência de interações com outras moléculas de  $H_2$ , e a continuidade da reação. Ao final da reação, a superfície da esponja está exatamente com a mesma composição inicial, permanecendo inalterada quimicamente no processo como

um todo. O processo de catálise em questão é denominada catálise heterogênea, pois ocorre na interface sólido-gás.

Outras observações de que o catalisador participa do processo, relacionam-se com reações em que atua um catalisador homogêneo, em que reagentes e catalisador estão na mesma fase. Um exemplo clássico é o da reação em solução aquosa entre  $I_3^-$  e  $N_3^-$ , que na ausência de catalisador é extremamente lenta (ATKINS & JONES, 2001, p. 678). A adição de gotas de  $CS_2$  líquido ao sistema faz com que a reação ocorra rapidamente, segundo a equação



com lei de velocidade experimental dada pela equação:

$$\text{Velocidade de desaparecimento de } I_3^- = k [CS_2][N_3^-]$$

onde seus termos têm os significados usuais já discutidos anteriormente. O extraordinário não é o fato da concentração de  $I_3^-$  não aparecer na expressão da lei de velocidade; isto significa que, como discutido anteriormente, que  $I_3^-$  não está envolvido até a etapa determinante da velocidade da reação. O extraordinário é que, apesar de nem ser um dos produtos da reação, a velocidade da reação tem uma dependência de primeira ordem em relação à concentração de  $CS_2$  presente no meio reacional! Isso é uma prova inequívoca de que a molécula  $CS_2$  participa de alguma etapa elementar da reação que antecede a etapa lenta, sendo posteriormente liberada quimicamente inalterada para o meio reacional! Ocorrência desse tipo é bastante comum em sistemas químicos usuais, de importância acadêmica, em processos industriais e em processos metabólicos em seres vivos.

É sempre importante destacar que um catalisador, independentemente de sua natureza, só acelera uma reação que seja termodinamicamente possível.

## Concentração dos reagentes

O aumento da concentração dos reagentes promove o aumento do número de colisões entre as moléculas. Isso faz com que a probabilidade de colisões efetivas acontecerem para a formação do [complexo ativado](#) seja maior.

## Pressão

Um aumento de pressão em um sistema em reação implica uma diminuição em seu volume. Desse modo, haverá um número maior de partículas reagentes por unidade de volume (aumento na concentração), o que possibilitará um maior número de colisões efetivas entre as partículas.

É importante notar que a pressão só exerce influência significativa na taxa de reação quando houver ao menos uma substância gasosa como reagente.

# Referências

- ASSUMPÇÃO, M. H. M. T.; et al. Construção de um calorímetro de baixo custo para a determinação de entalpia de neutralização. **Eclética Química**, São Paulo, v. 35, n. 2: p. 63-69, 2010. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/eq/v35n2/v35n2a07.pdf>>. Acesso em: 15 fev. 2011.
- ATKINS, P.; JONES, L. **Princípios de química**: questionando a vida moderna e o meio ambiente. Tradução de Ignez Caracelli. Porto Alegre: Bookman, 2001.
- BROWN, T. L.; et al. **Química, a ciência central**. Tradução de Robson Matos. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2005.
- CAMPBELL, J. A. **Por que ocorrem as reações químicas?** Tradução de Eurico de Carvalho Filho e Renato G. Cecchini. São Paulo: Edgard Blücher, [19--].
- CHAGAS, A. P. **Como se faz química**: uma reflexão sobre a química e a atividade do químico. 3. ed. Campinas: Unicamp, 2001.
- GEPEC. **Interações e transformações**. São Paulo: EDUSP, 2008. (Elaborando conceitos sobre transformações químicas, v. 1).
- LIDE, D.R. (Ed.) **Handbook of chemistry and physics**. 89th Ed. Boca Raton: CRC Press, 2009.
- IUPAC Gold Book, IUPAC. Disponível em : <<http://goldbook.iupac.org/R05139.html>>. Acesso em 21 fev. 2012.
- LANA, C. R. Soluções saturadas, insaturadas, polaridade e interação. **Pedagogia & Comunicação**, [online], 06 ago. 2010. Disponível em: <<http://educacao.uol.com.br/quimica/ult1707u27.jhtm>>. Acesso em: 21 fev. 2012.
- LAVOISIER, A. L. **Traité élémentaire de chimie, présenté dans un ordre nouveau et d'après les découvertes modernes**, 2 vols. Paris: Chez Cuchet, 1789. Reprinted Bruxelles: Cultures et Civilisations, 1965.
- PERUZZO, F. M.; CANTO, E. L. **Química uma abordagem do cotidiano**. 4. ed. São Paulo:

Moderna, 2006. 3 v.

- PROUST, J.L. Recherches sur le bleu de Prusse. *Journal de Physique*, 45 (1794), 334–335, 341.
- RUIZ, A. G.; GUERRERO, J. A. C. **Química**. Tradução de Giovanni S. Crisci. São Paulo: Pearson Education do Brasil, 2002.
- RUSSEL, J. B. **Química geral**. Tradução de Marcia Guekezian. 2. ed. São Paulo: Makron Books, 1994. 2 v.
- SACKS, O. W. **Tio tungstênio**: memórias de uma infância química. Tradução de Laura Teixeira Motta. São Paulo: Cia das Letras, 2002.

# Glossário

**Ácido forte** – Um ácido forte é aquele que se ioniza completamente na água, isto é, libera íons  $H^+$ , porém não os recebe. Como exemplo, podemos citar o ácido clorídrico.

**Calcinação** – é o processo em que as substâncias presentes em uma dada amostra são oxidadas à forma de óxidos por aquecimento.

**Calorímetro** – Instrumento para medir as quantidades de calor fornecidas ou recebidas por um corpo. Estes variam em detalhes e são adaptados para cada tipo de reação que se quer medir o calor. Basicamente, no entanto, um calorímetro é constituído de um recipiente com paredes adiabáticas (não permite trocas de calor com o ambiente, apesar de haver variação térmica), contendo uma massa conhecida de água, onde se introduz um sistema em reação. O recipiente é provido de um agitador e de um termômetro que mede a variação de temperatura da massa de água ocorrida durante a reação.

**Catalisador** – Uma substância que aumenta a velocidade de uma reação sem modificar a variação de energia global padrão de Gibbs ( $\Delta G^\circ$ ) da reação. Um catalisador é tanto um reagente como um produto da reação; ao final da reação catalisada sua concentração permanece inalterada.

**Combustão (ou queima)** – é uma reação química exotérmica entre uma substância (o combustível) e um gás (o comburente), geralmente o oxigênio, para liberar calor. Em uma combustão completa, um combustível reage com um comburente, e como resultado se obtém compostos resultantes da união de ambos, além de energia, sendo que alguns desses compostos são os principais agentes causadores do efeito estufa.

**Eletrólito** – É toda a substância que, dissociada ou ionizada, origina íons e íons negativos, pela adição de um solvente, ou aquecimento. Desta forma torna-se um condutor de eletricidade.



Eletrólito quando dissolvido em um dado solvente, produz uma solução com uma condutividade elétrica maior que a condutividade do solvente. Considerando como solvente a água, servem de exemplos como eletrólitos: sais (cloreto de sódio), ácidos (ácido sulfúrico) e bases (hidróxido de sódio).

As duas categorias de eletrólitos, **forte e fracos**, se diferenciam na extensão de condução de eletricidade. Os eletrólitos fortes existem em solução totalmente, ou quase totalmente, como íons. Essencialmente, são todos os compostos iônicos solúveis e alguns compostos moleculares, como o HCl. Os eletrólitos fracos são solutos que existem em solução, na maioria das vezes, na forma de moléculas com apenas uma pequena fração na forma de íons. Por exemplo o ácido acético,  $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ . Uma pequena fração do ácido está na forma de  $\text{H}^+(\text{aq})$  e  $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-(\text{aq})$ .

**Eletronegatividade** – É a capacidade que um átomo tem de atrair elétrons de outro átomo, quando os dois formam uma ligação química.

**Energia de Ativação** (também conhecida como Energia de Ativação de Arrhenius) - Representada por  $E_a$ , é um parâmetro empírico caracterizando a dependência exponencial da constante de velocidade  $k$  com a temperatura, dado pela relação  $\ln k = A \exp(-E_a/RT)$ , onde  $A$  é uma constante pré-exponencial típica de cada reação,  $R$  é a constante universal dos gases e  $T$  a temperatura termodinâmica. O termo é também usado na Teoria de Estado de Transição, associado com o ponto de máximo nas superfícies de energia potencial de reagentes e produtos. Neste segundo uso, o termo requer definição cuidadosa.

**Equilíbrio químico** – É a situação em que a proporção entre as quantidades de reagentes e produtos em uma reação química se mantém constante ao longo do tempo. Foi estudado pela primeira vez pelo químico francês Claude Louis Berthollet em seu livro *Essai de statique chimique* de 1803.

**Etapa elementar de uma reação** – Uma etapa de uma reação para a qual não há intermediários detetáveis, ou que precisem ser postulados para descrever a reação química em escala molecular. Uma etapa elementar é suposta ocorrer em uma etapa única e passa por um único estado de transição..

**Etapa Determinante da Velocidade de Reação** – Uma etapa determinante numa reação que ocorre por uma sequência de reação composta é uma reação elementar, cuja constante de velocidade exerce um efeito mais forte na velocidade global da reação do que outras constantes de velocidade envolvida no processo. Costuma-se dizer que é a etapa lenta da sequência das etapas elementares que ocorrem na reação.

**Fóton** – Partícula de carga elétrica nula, massa de repouso nula, cuja energia é dada pela equação de Planck,  $h\nu$ , onde  $h$  é a constante de Planck, e  $\nu$  é a frequência da radiação eletromagnética. É a partícula transportadora de força eletromagnética de uma radiação eletromagnética de frequência  $\nu$ .

**Função de estado** – na Termodinâmica é uma propriedade de um sistema que depende apenas do estado corrente do sistema, e não do caminho pelo qual o sistema atingiu este estado. Como exemplo de grandezas que são funções de estado temos a entalpia, a entropia, a energia interna do sistema e sua energia livre. Como exemplo de grandeza termodinâmica que não é função de estado podemos citar o calor envolvido numa transformação, que é função do caminho percorrido ao se ir do estado inicial ao estado final do sistema (à pressão constante, à volume constante).

**Mecanismo de reação** – Uma descrição detalhada do processo que leva de reagentes a produtos de uma reação, incluindo a caracterização mais completa possível da composição, estrutura, energia e outras propriedades de intermediários de reação, produtos e estados de transição. Um mecanismo aceitável de uma reação específica deve ser consistente com a estequiometria da reação, a lei de velocidade e com todos os outros dados experimentais disponíveis.

**Número de Oxidação (Nox)** – Indica o número de elétrons que um átomo ou íon perde ou ganha numa reação química. Quando o átomo ou o íon perde elétrons, seu nox aumenta, quando ganha elétrons, seu Nox diminui.

**Oxidação** – A Química clássica considerava a oxidação como a combinação de uma substância com oxigênio. O conceito clássico foi ampliado, considerando-se a perda de hidrogênio também como oxidação. Conceito atual considera que uma substância se oxida quando perde elétrons. Numa reação química, uma substância não pode se oxidar se outra não se reduzir, pois os fenômenos de oxidação e redução envolvem sempre uma transferência de elétrons.

**Redução** – A Química clássica considerava, de certa forma, a redução como o processo de diminuição do conteúdo de oxigênio de uma substância. Conceito atual se considera que uma substância se reduz quando ganha elétrons. Uma substância não pode se reduzir se outra não se oxidar, pois os fenômenos de redução e oxidação envolvem sempre uma transferência de elétrons.

**Richter, Jeremias Benjamin** – Químico alemão que determinou as proporções de ácidos e bases para a formação de sais (1792), descobrindo a equivalência estequiométrica. Ele nunca alcançou uma posição acadêmica e trabalhou seus experimentos por conta própria. Ele teve o mérito de levar a cabo algumas das determinações pioneiras das quantidades por peso no qual ácidos saturariam bases e criavam ácidos, e de chegar à concepção que essas quantidades de bases diferentes que podiam saturar a mesma quantidade de um ácido particular seriam equivalentes a um ao outro. Assim sua contribuição mais importante para química foi a descoberta da lei de proporções equivalentes. Suas conclusões foram publicadas dentro em *Anfangsgunden der Stochiometrie oder Messkunst chemischer Elemente* (1792-1794) e em *Gegenstnde in der Chemie* (1792-1802). Ele também introduziu o termo estequiometria em química e publicou mais duas importantes obras: *Elementos de Estequiometria* (1794) e *Novos objetos da química* (1800).

**Sistema** – parte arbitrariamente definida do universo, independente da forma ou tamanho, que é objeto de um estudo.

**Sistema fechado** – Em química, especialmente na termodinâmica, um **sistema fechado**, em contraste com um sistema isolado (é um sistema que não troca nem matéria e nem energia com o ambiente), é um sistema encerrado por uma fronteira que permite trocas de energia, mas não de matéria, entre o sistema e sua vizinhança.

**Variedades alotrópicas** ( ou Alótropos) – São substancias diferentes, porém formadas por apenas um tipo de elemento químico. A diferença entre estas substâncias simples distintas está nas ligações estabelecidas entre os átomos. Como exemplos podemos citar os alótropos formados pelo elemento carbono : diamante, grafite e fulereno. No diamante cada átomo de carbono forma um tetraedro de ligações com 4 átomos de carbono vizinhos, e assim sucessivamente, dando origem a um retículo cristalino tridimensional infinito, que confere ao diamante sua propriedades de ser duro, quebradiço, isolante elétrico, etc. Já no grafite ocorre a formação

de planos infinitos de átomos de carbono, onde cada átomo de carbono se liga a três vizinhos, e assim sucessivamente. Os planos paralelos se ligam fracamente, o que dá ao grafite suas propriedades peculiares: ser mole, condutor elétrico, capacidade de adsorver grande quantidade de gases em sua superfície, etc. Já os fulerenos mais comuns formam uma superfície em forma de bola de futebol contendo 60 átomos de carbono, onde cada átomo de carbono está ligado a outros três, formando polígonos de 6 e 5 lados alternados, semelhantes aos gomos de uma bola de futebol.

## Ficha da Disciplina

# Reações Químicas

## Aspectos relevantes



Autoria:

Vânia Martins Nogueira

Camila Silveira da Silva

Olga Maria Mascarenhas Faria Oliveira

## Palavras-chaves:

Transformação química. Reação. Reagentes. Produtos. Energia.

## Resumo:

Na disciplina abordamos o tema Reações Químicas a partir de uma reflexão sobre os princípios utilizados para diferenciar os tipos de fenômenos de transformações que ocorrem em toda a parte e todo o momento. As reações químicas são caracterizadas pelas transformações de certas substâncias em outras e podem ocorrer acompanhadas de processos tipicamente físicos. No desenvolvimento da disciplina buscamos fornecer subsídios para o entendimento de como e porque as reações ocorrem favorecendo, inclusive, a percepção do que acontece quando produtos químicos são colocados para reagir e com possibilidades de determinação dos resultados das reações. O entendimento de uma reação química está atrelado a aspectos quali e quantitativos. As mudanças na composição química dos reagentes resultando um ou mais produtos, e a conservação da massa e do número de espécies químicas microscópicas antes a após uma reação são explorados através das equações das reações e suas relações estequiométricas. Finalizando, abordamos fatores termodinâmicos (mais detalhadamente) e cinéticos que são determinantes para a ocorrência, ou não, das reações químicas.



UNESP – Universidade Estadual Paulista  
Pró-Reitoria de Pós-Graduação  
Rua Quirino de Andrade, 215  
CEP 01049-010 – São Paulo – SP  
Tel.: (11) 5627-0561  
www.unesp.br



**GOVERNO DO ESTADO  
DE SÃO PAULO**

Governo do Estado de São Paulo  
Secretaria de Estado da Educação  
Coordenadoria de Estudos e Normas Pedagógicas  
Gabinete da Coordenadora  
Praça da República, 53  
CEP 01045-903 – Centro – São Paulo – SP



**SECRETARIA  
DA EDUCAÇÃO**





UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA  
"JÚLIO DE MESQUITA FILHO"

GOVERNO DO ESTADO DE SÃO PAULO

Governador  
Geraldo Alckmin

SECRETARIA ESTADUAL DA EDUCAÇÃO DE SÃO PAULO (SEESP)

Secretário  
Herman Jacobus Cornelis Voorwald

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

Vice-Reitor no Exercício da Reitoria  
Julio Cezar Durigan

Chefe de Gabinete  
Carlos Antonio Gamero

Pró-Reitora de Graduação  
Sheila Zambello de Pinho

Pró-Reitora de Pós-Graduação  
Marilza Vieira Cunha Rudge

Pró-Reitora de Pesquisa  
Maria José Soares Mendes Giannini

Pró-Reitora de Extensão Universitária  
Maria Amélia Máximo de Araújo

Pró-Reitor de Administração  
Ricardo Samih Georges Abi Rached

Secretária Geral  
Maria Dalva Silva Pagotto

FUNDUNESP - Diretor Presidente  
Luiz Antonio Vane

Pró-Reitora de Pós-graduação

Marilza Vieira Cunha Rudge

Equipe Coordenadora

Elisa Tomoe Moriya Schlünzen

Coordenadora Pedagógica

Ana Maria Martins da Costa Santos

Cláudio José de França e Silva

Rogério Luiz Buccelli

Coordenadores dos Cursos

Arte: Rejane Galvão Coutinho (IA/Unesp)

Filosofia: Lúcio Lourenço Prado (FFC/Marília)

Geografia: Raul Borges Guimarães (FCT/Presidente Prudente)

Antônio Cezar Leal (FCT/Presidente Prudente) - *sub-coordenador*

Inglês: Mariangela Braga Norte (FFC/Marília)

Química: Olga Maria Mascarenhas de Faria Oliveira (IQ Araraquara)

Equipe Técnica - Sistema de Controle Acadêmico

Ari Araldo Xavier de Camargo

Valentim Aparecido Paris

Rosemar Rosa de Carvalho Brena

Secretaria/Administração

Vera Reis

## NEaD – Núcleo de Educação a Distância

*(equipe Redefor)*

Klaus Schlünzen Junior

Coordenador Geral

Tecnologia e Infraestrutura

Pierre Archag Iskenderian

Coordenador de Grupo

André Luís Rodrigues Ferreira

Guilherme de Andrade Lemeszenski

Marcos Roberto Greiner

Pedro Cássio Bissetti

Rodolfo Mac Kay Martinez Parente

Produção, veiculação e Gestão de material

Elisandra André Maranhe

João Castro Barbosa de Souza

Lia Tiemi Hiratomi

Lili Lungarezi de Oliveira

Marcos Leonel de Souza

Pamela Gouveia

Rafael Canoletti

Valter Rodrigues da Silva