

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE QUÍMICA

QG100 - QUÍMICA

TEORIA

Adalberto B.M.S. Bassi
Fone: (0xx19)(352)13101
E-mail: bassi@iqm.unicamp.br

2013

Leitura Complementar: Bruce M. Mahan e Rollie J. Myers,
“Química - Um Curso Universitário”, Tradução da 4^a Edição,
Blücher, 1995.

Sumário

1	Cinética e Equilíbrio das Reações Químicas	1
1.1	Conceitos Fundamentais	1
1.1.1	Corpo, Sistema, Função de Estado e de Processo	1
1.1.2	Propriedade Extensiva e Intensiva, Homogeneidade	5
1.1.3	Equilíbrio	7
1.2	Processo Químico	11
1.2.1	Definições	11
1.2.2	Imposição do Não Acúmulo de Intermediários	12
1.2.3	Grau de Avanço Absoluto	13
1.2.4	Grau de Avanço Relativo	15
1.2.5	Velocidade de Avanço	16
1.3	Cinética Química	17
1.3.1	Velocidade de Reação	17
1.3.2	Lei de Velocidade	19
1.4	Primeira e Segunda Lei da Termodinâmica	23
1.4.1	Conteúdos e Trocas de Energia	23
1.4.2	Trabalho, Calor, Energia Interna e Entalpia	27
1.4.3	Entropia e Energias de Helmholtz e de Gibbs	31
1.5	Equilíbrio Químico	34
1.5.1	Afinidade Química	34
1.5.2	Constante de Equilíbrio	40
1.5.3	Dissolução e Dissociação	42
1.5.4	Equilíbrio Químico em Soluções	43
1.6	Reações Eletroquímicas	47
1.6.1	Par Redox, Eletrodo, Célula Eletroquímica e Reação de Célula	47
1.6.2	Célula Galvânica e Eletrolítica, Reversível e Irreversível	50
1.6.3	Fluxos, Polaridade e Potencial de Corrente Nula	51
1.6.4	Potenciais Padrão	55
1.7	Propriedades Eletroquímicas dos Íons	58
1.7.1	Condutividade Molar e Molar Limite de Solutos	58
1.7.2	Eletrólitos Fortes e Fracos	61
1.7.3	Condutividade Molar Iônica	63
2	Resolução dos Exercícios	65

Capítulo 1

Cinética e Equilíbrio das Reações Químicas

1.1 Conceitos Fundamentais

1.1.1 Corpo, Sistema, Função de Estado e de Processo

Corpo é uma região, do espaço físico usual em que vivemos, a qual deseja-se estudar. Tal estudo é efetuado por meio de teorias que idealizam o corpo, de uma forma ou de outra. Em outras palavras, nenhuma teoria consegue descrever o corpo de modo totalmente exato. Quando o corpo é idealizado em conformidade com determinada teoria, ele passa a ser chamado **sistema**.

No presente texto, o corpo é idealizado em conformidade com as **teorias clássicas** (mecânica, termodinâmica etc.). Isto significa que, ao aplicar sobre o corpo um determinado conjunto de experimentos denominados **experimentos clássicos**, dentro do limite de precisão dos instrumentos disponíveis as teorias clássicas são experimentalmente comprovadas. Neste texto, a afirmação de que algo é experimentalmente comprovado subentende que a comprovação restringe-se aos experimentos clássicos e ao limite de precisão dos instrumentos disponíveis. Neste texto, por definição,

um sistema é um corpo onde as teorias clássicas são experimentalmente comprovadas.

Nesta definição, bem como em tudo o que se segue, deve-se sempre lembrar a restrição subentendida, a não ser quando explicitamente colocado que não é este o caso.

Note que os adjetivos macroscópico (para designar regiões onde as teorias clássicas são experimentalmente válidas) e microscópico (onde isto não ocorre) são propositalmente evitados. Isto porque uma região de tamanho macroscópico pode não ser um sistema, ou seja, a aplicação das teorias clássicas a tal região pode não produzir resultados experimentalmente corretos, conforme será posteriormente exemplificado. Por outro lado, embora em todo material exista região suficientemente pequena para não ser um sistema (para que as teorias clássicas não sejam a ela aplicáveis), em geral o termo microscópico não implica na satisfação desta exigência, ou seja, podem ser consideradas microscópicas regiões não suficientemente diminutas para não serem sistemas.

Considere, no espaço ocupado por um corpo, somente dois tipos de locais:

1. **pontos**, cuja dimensão é nula por definição e

2. conjuntos contínuos tridimensionais de infinitos pontos, chamados **partes finitas** do corpo, denominação esta que inclui o corpo como um todo, delimitados por superfícies (por definição bidimensionais, porque sem espessura) fechadas que pertencem à parte finita considerada, mas não ao seu exterior. Tais superfícies são as **fronteiras** das partes finitas a que pertencem. Evidentemente, uma fronteira não é uma parede real.

Portanto, é contínuo o espaço ocupado por qualquer corpo. Tal espaço é denominado **volume** do corpo. Mas, embora o volume do corpo seja contínuo, a **massa** do corpo não será contínua se for considerado que todo corpo seja formado por partículas que, em relação aos seus tamanhos, possam estar bem distantes entre si. Portanto, de acordo com a **teoria corpuscular**, o volume do corpo é maior do que o espaço ocupado pela massa do corpo. Mas, de acordo com a **hipótese de continuidade da matéria**, todo corpo formado por uma única substância (uma única espécie química) pode ser dividido em partes menores sem que suas propriedades químicas se alterem, independentemente do tamanho da parte a ser dividida. Logo, de acordo com esta hipótese, a massa e o volume do corpo ocupam o mesmo espaço.

As teorias clássicas impõem ao sistema a hipótese de continuidade da matéria, enquanto que a definição de sistema implica em que as teorias clássicas descrevam de modo experimentalmente correto o comportamento do mesmo. Isto, porém, não significa que tal hipótese seja mais apropriada do que a teoria corpuscular, para descrever a estrutura da matéria. Na verdade, a teoria corpuscular consegue explicar fenômenos naturais que as teorias clássicas não conseguem justificar, justamente porque estas últimas impõem a hipótese da continuidade da matéria. Mas, num sistema, ambas levam aos mesmos resultados, experimentalmente confirmados. Logo, teorias radicalmente diferentes podem levar aos mesmos resultados.

A última afirmação indica que resultados experimentalmente corretos são necessários, mas não suficientes para garantir a exatidão da teoria considerada. Aliás, conforme inicialmente antecipado, nenhuma teoria que justifique fenômenos naturais é absolutamente correta, ou exata, considerando-se superior a teoria mais abrangente, em termos de resultados experimentalmente confirmados, considerando aqui tanto experimentos clássicos como não clássicos. Uma teoria menos abrangente, porém, pode ser mais útil, porque matematicamente mais simples, quando aplicada em situações onde seus resultados sejam experimentalmente confirmados (apenas experimentos clássicos). Nestas situações, os efeitos dos desvios conceituais da teoria menos abrangente, em relação à mais abrangente, são de alguma forma anulados.

No caso da teoria corpuscular e das teorias clássicas que exigem a continuidade da matéria, a anulação dos efeitos do desvio conceitual das segundas, em relação à primeira, ocorrerá sempre que for imposto que o número de partículas presentes na amostra a ser experimentalmente analisada seja suficientemente elevado para que o valor da medida coincida com o valor estatisticamente esperado da grandeza considerada. Portanto, definir sistema como um corpo onde as teorias clássicas são experimentalmente válidas é o mesmo que definir sistema como um corpo cujas amostras a serem experimentalmente analisadas sempre contenham um número de partículas suficiente para que o valor da medida coincida com o valor estatisticamente esperado da grandeza considerada. Um sistema será um corpo macroscópico se e somente se o adjetivo macroscópico tiver este

último significado, ao invés de referir-se a tamanho.

Para melhor entender por que estas duas definições de sistema são iguais, considere uma parte finita com volume 1 cm^3 , no interior de um corpo gasoso. Inicialmente, suponha um gás tão rarefeito que contenha, em média, uma partícula por cm^3 . Uma medida da massa da parte finita considerada, efetuada num intervalo de tempo suficientemente curto, poderá fornecer o valor da massa de uma partícula, de nenhuma (valor 100% menor), de duas (valor 100% maior) etc.. Isto jamais aconteceria se a hipótese de continuidade da matéria fosse obedecida, ou seja, o valor experimental pode não coincidir com o valor estatisticamente esperado (massa de uma partícula) exatamente porque esta hipótese não é obedecida. Note que este exemplo envolveu uma região de tamanho macroscópico que não é um sistema.

Suponha, agora, um gás que contenha 10^{23} partículas por cm^3 . Jamais será medido o valor da massa de 2×10^{23} partículas (valor 100% maior do que o estatisticamente esperado), nem massa nula (valor 100% menor). Aliás, a flutuação em torno do valor esperado será tão pequena que nenhum instrumento a captará. É exatamente porque, a partir de medidas experimentais como esta, a hipótese de continuidade da matéria não pode ser descartada, que tal hipótese foi, durante mais de um milênio, considerada fisicamente correta. Este segundo exemplo envolveu uma região tamanho macroscópico que é um sistema.

Quando um corpo for considerado um sistema se admitirá que a sua massa ocupe o seu volume de modo contínuo, o que significará que os dois tipos de locais citados anteriormente serão válidos para o estudo de todas as grandezas materiais associadas ao sistema, não apenas para o seu volume. A grande vantagem de considerar que os corpos sejam sistemas consiste precisamente em impor a validade dos dois tipos de locais citados para o estudo de todas as grandezas materiais, ou seja, em impor a validade do **cálculo diferencial e integral** em tal estudo.

Entre as grandezas materiais associadas ao sistema, algumas (nem todas) são chamadas **propriedades** do sistema. Toda propriedade está associada a pelo menos um dos dois tipos de locais mencionados. Uma grandeza material não será uma propriedade associada a um dos dois tipos de locais quando, naquele tipo de local, o seu valor jamais puder ser uma **não constante função real do tempo**. Em outras palavras, para que uma grandeza material possa ser uma propriedade associada a um dos dois tipos de locais não é exigido que, naquele tipo de local, o seu valor sempre seja uma não constante função real do tempo. Basta que, naquele tipo de local, o seu valor possa ser uma não constante função real do tempo. Logo, basta que exista a possibilidade de que o seu valor, naquele tipo de local, conjuntamente

1. seja um real e
2. seja único em cada instante e
3. varie com o decorrer do tempo.

Em resumo, para que uma grandeza material seja uma propriedade associada a um dos

dois tipos de locais é preciso que, naquele tipo de local, exista a possibilidade do seu valor ser uma não constante função real do tempo. A existência desta possibilidade, porém, não é a condição “necessária e suficiente”.¹ Portanto, a existência desta possibilidade é um requisito que precisa ser satisfeito para que uma grandeza material seja uma propriedade associada ao tipo de local considerado, mas a sua satisfação não garante isto. Logo, a existência desta possibilidade é uma “condição necessária e não suficiente”.

Uma função do tempo é como uma tabela de duas colunas onde, procurando na coluna referente ao tempo o valor t desejado, na mesma linha em que este valor t for encontrado, mas na coluna referente à função temporal, encontra-se o correspondente e único valor $f(t)$. Portanto, a possibilidade de existência de uma tabela destas, que apresente valores $f(t)$ reais e variáveis no tempo, é uma condição “necessária e não suficiente”. Existindo tal tabela, a condição “necessária e suficiente” para que a grandeza seja uma propriedade envolve esclarecimentos sobre as informações que são exigidas para a construção desta tabela.

Se, para o preenchimento da coluna dos valores $f(t)$ correspondentes a cada cada instante t , forem exigidas somente informações referentes àquele preciso momento considerado, a condição “necessária e suficiente” estará satisfeita e a grandeza será uma propriedade. Caso contrário, a grandeza não será uma propriedade. Por definição, propriedades são também chamadas **funções de estado**, enquanto que grandezas que satisfaçam à específica condição “necessária e não suficiente” antes colocada, mas não satisfaçam à condição “necessária e suficiente”, são denominadas **funções de processo**. Não existe uma denominação criada para englobar grandezas materiais que nem sejam funções de estado, nem sejam funções de processos.

Pode-se exemplificar geometricamente a construção da mencionada tabela. Para isto, considere que um ponto se encontre, inicialmente ($t = 0$), na origem de um sistema tridimensional de coordenadas cartesianas mas que, num instante $t > 0$, ele se situe a uma distância $d = f_1(t)$ da origem. A única informação exigida, para a construção da tabela, é a distância a que o ponto se encontra, em relação à origem, em cada momento t . Logo, para cada instante t são exigidas somente informações referentes àquele preciso momento, ou seja, nesta analogia a distância à origem é uma propriedade ou função de estado. Suponha ainda que, a cada instante t , uma foto incluindo o ponto e a origem seja tirada. Para construir a tabela, para cada linha (instante t) basta uma só foto. Por isto, $d = f_1(t)$ é uma função de estado, ou propriedade do sistema.

Seja, agora, $c = f_2(t)$ o comprimento do caminho percorrido pelo ponto, desde o

¹Para que β seja azul é necessário que β seja colorido, mas esta condição não é suficiente para afirmar que β é azul. Trata-se, portanto, de uma condição “necessária e não suficiente”. Outras condições “necessárias e não suficientes” podem existir, como, por exemplo, que β não seja preto. Ser azul escuro é uma condição suficiente para que β seja azul, embora não seja uma condição necessária para isto, logo trata-se de uma condição “suficiente e não necessária”. Outras condições “suficientes e não necessárias” podem existir, como, por exemplo, que β seja azul claro. Ser colorido com uma ou mais tonalidades da cor azul é a (única) condição “necessária e suficiente” para que β seja azul. A interseção de uma condição “necessária e não suficiente” com uma “condição suficiente e não necessária” é esta última, não é a (única) condição “necessária e suficiente”. Isto ocorre porque toda condição “necessária e não suficiente” contém a (única) condição “necessária e suficiente” e esta última contém todas as condições “suficientes e não necessárias”. Costuma-se chamar às condições “necessárias e não suficientes” apenas de condições “necessárias”, assim como às condições “suficientes e não necessárias” apenas de condições “suficientes”. Isto é evitado, neste texto, para que não se incorra no erro de se supor que a interseção de alguma condição “necessária” com alguma “suficiente” seja a (única) condição “necessária e suficiente”.

momento inicial até o instante t . A foto incluindo o ponto e a origem no instante t permite conhecer o valor de d naquele momento, mas absolutamente não permite saber o valor de c no mesmo instante, ou seja, não permite a construção desta segunda tabela. Para isto, mais informação (mais fotos) são necessárias. Na verdade, para saber com absoluta certeza o valor exato de $c = f_2(t)$, ou seja, para preencher com exatidão a linha da tabela correspondente ao instante t é exigido uma sequência contínua de infinitas fotos, tiradas desde o momento em que o ponto se encontrava na origem até o instante t . Logo, para cada instante t não são exigidas somente informações referentes àquele preciso momento. Por isto, $c = f_2(t)$ é uma função de processo.

1.1.2 Propriedade Extensiva e Intensiva, Homogeneidade

Por definição, **propriedades extensivas** são grandezas materiais que:

Não são propriedades quando associadas ao tipo de local denominado ponto, porque, em qualquer ponto, o valor da propriedade extensiva ou sempre será nulo (logo, não poderá variar no tempo), ou sempre não será real.

São propriedades quando associadas ao tipo de local chamado parte finita, porque:

1. Em qualquer parte finita, o valor da propriedade extensiva costuma, em cada instante, ser um real único que depende do instante considerado. Logo, neste tipo de local, que inclui o sistema como um todo, elas podem ser não constantes funções reais do tempo.
2. Os valores que tais funções assumem sempre dependem exclusivamente de medidas efetuadas somente no instante a que se referem.

As propriedades extensivas são classificadas como **aditivas** ou **não aditivas**, de acordo com o comportamento das mesmas ao serem associadas a qualquer parte finita do sistema. Uma propriedade extensiva será aditiva quando

o valor da propriedade, para a união de quaisquer duas partes finitas de qualquer sistema, partes estas que não ocupem nenhum espaço comum, for a soma dos valores da mesma propriedade, no mesmo instante, para as duas partes consideradas.

Quando isto não ocorrer, a propriedade extensiva será não aditiva. Massa, volume e quantidade de matéria são exemplos de propriedades extensivas aditivas, enquanto que seus inversos são exemplos de propriedades extensivas não aditivas. Note que, conforme esperado, os valores destas propriedades são sempre nulos (no caso das aditivas) ou sempre divergem (no caso das não aditivas) em todo ponto de qualquer sistema.

Por definição, **propriedades intensivas** são grandezas materiais que:

São propriedades quando associadas ao tipo de local denominado ponto, porque, em qualquer ponto, elas podem ser não constantes funções reais do tempo, funções estas cujos valores sempre dependem exclusivamente de medidas efetuadas somente no instante a que se referem. Quando, em determinado momento, uma propriedade intensiva apresentar o mesmo valor em todos os pontos de uma parte finita, naquele

instante tal parte finita é dita **homogênea** em relação à propriedade intensiva considerada. Caso contrário, naquele momento a parte finita é dita **não homogênea** em relação à propriedade intensiva considerada.

São propriedades quando associadas ao tipo de local chamado parte finita homogênea em relação à propriedade intensiva considerada.

Não são propriedades quando associadas ao tipo de local denominado parte finita não homogênea em relação à propriedade intensiva considerada, porque o valor da propriedade intensiva considerada sempre não será único em tal tipo de local.

Temperatura, pressão, densidade, concentração e seus inversos são exemplos de propriedades intensivas.

A divisão de duas propriedades extensivas aditivas é o produto de uma propriedade extensiva aditiva pelo inverso de outra propriedade extensiva aditiva, que por sua vez é o produto de uma extensiva aditiva por uma extensiva não aditiva, cujo resultado só pode ser uma extensiva não aditiva. Esta última, freqüentemente recebe o nome de **valor médio** de alguma propriedade intensiva. Por exemplo, a massa (extensiva aditiva) dividida pelo volume (extensiva aditiva) de uma determinada parte finita do sistema produz a **densidade média** (extensiva não aditiva) desta parte do sistema (densidade é uma propriedade intensiva). Denominar uma propriedade extensiva não aditiva e uma propriedade intensiva com o mesmo nome, mantendo a diferenciação apenas por meio do adjetivo médio(a), provém do fato de que, para o **limite** no qual a parte finita tende a um ponto e somente para este limite, a propriedade média transforma-se na correspondente propriedade intensiva.

O conceito matemático de limite corresponde, neste caso, a uma extrapolação da divisão da parte finita em outras menores, porque qualquer número de divisões seguidas levará, sempre, a uma parte finita cada vez menor, nunca a um ponto. Um ponto é uma inatingível extrapolação, porque exigiria um número infinito de divisões. É por isto que existe uma diferença qualitativa entre uma parte finita, por menor que ela seja e um ponto. Esta diferença qualitativa se reflete na diferença, também qualitativa, entre a propriedade média (extensiva não aditiva) e a correspondente propriedade intensiva. Esta conclusão, embora exemplificada usando-se a densidade, tem validade geral e mostra como se atribui o valor de uma propriedade intensiva a um ponto. Mostra, também, a importância de não omitir o adjetivo médio(a), no caso da propriedade extensiva não aditiva.

Mas suponha que, em determinado instante, os valores de todas as propriedades intensivas sejam reais respectivamente únicos e invariantes de um ponto para todos os outros pontos do sistema. De acordo com a definição de propriedade intensiva, neste instante pode-se, então, falar da temperatura, da pressão, da densidade, da concentração e de todas as outras propriedades intensivas do sistema, porque um único valor existe, no sistema, para cada propriedade intensiva. Neste instante, tem-se um **sistema homogêneo**. Portanto,

um sistema é homogêneo num instante t se, naquele instante, os valores de todas as suas propriedades intensivas forem respectivamente os mesmos em todos os pontos do sistema.

Neste texto, **fase** é sinônimo de sistema homogêneo (ao invés de ser sinônimo de estado de agregação).

De acordo com a definição de propriedade intensiva, é também possível que seja garantida a homogeneidade de apenas uma ou mais propriedades intensivas no instante t , nada se informando sobre as outras. Por exemplo, um sistema será **termicamente homogêneo**, ou **baricamente homogêneo**, ou **termobaricamente homogêneo** respectivamente quando a temperatura, a pressão ou ambas forem homogêneas no instante t . Nada impede que, por exemplo, seja homogêneo um sistema termicamente homogêneo. Mas, se apenas a(s) propriedade(s) intensiva(s) considerada(s) for(em) homogênea(s), o sistema não será homogêneo, logo não será uma fase.

Seja o instante t , pertencente ao intervalo aberto (que não contém seus extremos) $t_{\#} < t < t^{\#}$, denominado **tempo de existência do processo** que ocorre no sistema. Admite-se que existam **processos homogêneos**, durante os quais o sistema poderia variar os valores das propriedades intensivas, mas o sistema permaneceria homogêneo em todo momento pertencente ao tempo de existência do processo e, também, nos instantes terminais $t_{\#}$ e $t^{\#}$. Evidentemente, processos homogêneos são abstrações matemáticas.

Mas processos reais podem aproximar-se suficientemente de tais abstrações para, na prática, serem tratados como homogêneos (um excelente exemplo disto é o processo de efusão). Quando for garantida a homogeneidade de apenas uma ou mais propriedades intensivas, os mesmos advérbios utilizados para sistemas são também usados para processos. Tem-se, assim, processos **termicamente homogêneos**, **baricamente homogêneos** e **termobaricamente homogêneos**, os quais também são abstrações matemáticas.

Note que um sistema pode ser homogêneo no instante t porque este momento pertence ao tempo de existência de um processo homogêneo. Mas pode, também, acontecer de um sistema ser homogêneo no instante t sem que este momento pertença ao tempo de existência de um processo homogêneo, ou seja, não sendo o sistema homogêneo nos instantes logo anteriores e logo posteriores a t . Analogamente para sistemas termicamente homogêneos, baricamente homogêneos e termobaricamente homogêneos.

1.1.3 Equilíbrio

Num **sistema estacionário** no instante t , todas as propriedades intensivas, em todos os pontos do sistema, desde o instante imediatamente anterior ao considerado até este, e deste para o instante imediatamente posterior, não se alteram (invariância temporal no instante t), embora não precisem ser espacialmente invariantes no momento t . Note que, num sistema homogêneo, ocorre exatamente o oposto do que acontece num sistema estacionário. Um sistema homogêneo (no todo ou em cada uma de suas partes finitas) e estacionário no instante t é um sistema em **equilíbrio** naquele momento.

Num **processo estacionário** as propriedades intensivas do sistema podem variar de ponto para ponto do sistema, mas o sistema permanece estacionário em todo momento pertencente ao tempo de existência do processo e, também, nos instantes terminais $t_{\#}$ e $t^{\#}$. Um processo homogêneo (no todo ou em cada uma de suas partes finitas) e esta-

cionário é uma sequência de estados de equilíbrio² do sistema.

Um sistema pode ser estacionário no instante t porque este momento pertence ao tempo de existência de um processo estacionário. Mas pode, também, acontecer de um sistema ser estacionário no instante t sem que este momento pertença ao tempo de existência de um processo estacionário, ou seja, não sendo o sistema estacionário nos instantes logo anteriores e logo posteriores a t . Sistemas e processos **termicamente estacionários**, **baricamente estacionários** e **termobaricamente estacionários** são definidos de modo análogo, mas exclusivamente em termos da(s) propriedade(s) intensiva(s) referida(s) no advérbio utilizado.

Um **sistema termostatizado** no instante t apresenta, neste instante, a mesma temperatura,³ $T' = T'(t)$, em todos os pontos da sua superfície e, além disto, a função $T'(t)$ é contínua no instante t . Um **sistema piezostatizado** no instante t apresenta, neste instante, a mesma pressão,⁴ $P' = P'(t)$, em todos os pontos da sua superfície e, além disto, a função $P'(t)$ é contínua no instante t . Um **sistema termopiezostatizado** no instante t apresenta, neste instante, a mesma temperatura, $T' = T'(t)$ e a mesma pressão, $P' = P'(t)$, em todos os pontos da sua superfície e, além disto, as funções $T'(t)$ e $P'(t)$ são contínuas no instante t . Considerando o par de imposições -termostatização e homogeneidade térmica- em algum instante t , evidentemente um sistema pode ser:

1. termostatizado e termicamente homogêneo (sistema do tipo $S_{sup}S_{hom}$),
2. não termostatizado e termicamente homogêneo (sistema do tipo $N_{sup}S_{hom}$),
3. termostatizado e não termicamente homogêneo (sistema do tipo $S_{sup}N_{hom}$) e
4. não termostatizado e não termicamente homogêneo (sistema do tipo $N_{sup}N_{hom}$),

existindo quatro possibilidades análogas para o par -piezostatização e homogeneidade bária-, bem como para o par -termopiezostatização e homogeneidade termobárica-. Para cada um destes três pares, interessa analisar apenas as primeiras três possibilidades. Por isto, serão a seguir apresentados processos incluindo sistemas do tipo $S_{sup}S_{hom}$ e $S_{sup}N_{hom}$ e processos incluindo sistemas do tipo $N_{sup}S_{hom}$ e $S_{sup}N_{hom}$.

Processos incluindo sistemas do tipo $S_{sup}S_{hom}$ e $S_{sup}N_{hom}$

Suponha que, no instante t , um sistema seja, simultaneamente, termostatizado na temperatura T' e termicamente homogêneo na temperatura T . Como a superfície pertence ao sistema e como um ponto não pode apresentar duas temperaturas diferentes no mesmo momento, necessariamente $T = T'$ no instante t . Fisicamente, $T = T'$ implica em que, no momento considerado, o sistema seja termicamente estacionário. Logo, um sistema termostatizado e termicamente homogêneo é termicamente estacionário. Por outro lado,

²Em processos, o equilíbrio costuma ser classificado como estável, meta-estável ou instável, dependendo da resposta do sistema a pequenas perturbações que lhe sejam aplicadas. Como a verificação desta resposta exige intervalos finitos de tempo, esta classificação não é aplicável a instantes. Para processos, neste texto o termo equilíbrio inclui as três possibilidades.

³Em alguns livros didáticos, a temperatura T' é chamada temperatura do exterior, do ambiente ou do banho termostático.

⁴Em alguns livros didáticos, a pressão P' é chamada pressão do exterior, do ambiente ou pressão de oposição.

um sistema termicamente homogêneo e termicamente estacionário no instante t é dito em **equilíbrio térmico** neste momento.

Analogamente, um sistema simultaneamente piezostatizado e baricamente homogêneo no instante t apresenta $P = P'$, é baricamente estacionário e encontra-se em **equilíbrio mecânico** neste momento. Evidentemente, um sistema simultaneamente termopiezostatizado e termobaricamente homogêneo no instante t apresenta $T = T'$ e $P = P'$, é termobaricamente estacionário e encontra-se em **equilíbrio termomecânico** neste momento. Sistemas em equilíbrio térmico, mecânico ou termomecânico são do tipo $S_{sup}S_{hom}$.

Chama-se **processo isotérmico** a um processo que, simultaneamente, seja termicamente homogêneo e termicamente estacionário. Um processo isotérmico é formado, portanto, por uma sequência de estados de equilíbrio térmico do sistema. Analogamente, um **processo isobárico** é um processo baricamente homogêneo e, simultaneamente, baricamente estacionário, sendo uma sequência de estados de equilíbrio mecânico do sistema, enquanto que um **processo isotermobárico** é um processo termobaricamente homogêneo e, simultaneamente, termobaricamente estacionário, sendo uma sequência de estados de equilíbrio termomecânico do sistema. Por exemplo, num processo isotermobárico

a pressão é homogênea em todos os pontos do sistema (inclusive na sua superfície), durante todo o tempo de existência do processo e, também, nos instantes terminais $t_{\#}$ e $t^{\#}$ mas, além disto, o valor da pressão do sistema é sempre o mesmo, durante todo o tempo de existência do processo e, também, nos instantes terminais $t_{\#}$ e $t^{\#}$; adicionalmente,

a temperatura é homogênea em todos os pontos do sistema (inclusive na sua superfície) durante todo o tempo de existência do processo e, também, nos instantes terminais $t_{\#}$ e $t^{\#}$ mas, além disto, o valor da temperatura do sistema é sempre o mesmo, durante todo o tempo de existência do processo e, também, nos instantes terminais $t_{\#}$ e $t^{\#}$.

Processos isotérmicos, isobáricos e isotermobáricos incluem apenas sistemas do tipo $S_{sup}S_{hom}$.

Num **processo termostatizado** o sistema é termostatizado, na mesma temperatura T' , em todos os instantes pertencentes ao tempo de existência do processo e, também, nos instantes terminais $t_{\#}$ e $t^{\#}$. Mas, além disto, nos instantes terminais o sistema é termicamente homogêneo. Portanto, nos instantes terminais o sistema é do tipo $S_{sup}S_{hom}$, enquanto que em qualquer instante pertencente ao tempo de existência do processo o sistema não precisa ser termicamente homogêneo, logo pode ser do tipo $S_{sup}S_{hom}$ ou $S_{sup}N_{hom}$.

Num **processo piezostatizado** o sistema é piezostatizado, na mesma pressão P' , em todos os instantes pertencentes ao tempo de existência do processo e, também, nos instantes terminais $t_{\#}$ e $t^{\#}$. Mas, além disto, nos instantes terminais o sistema é baricamente homogêneo. Portanto, nos instantes terminais o sistema é do tipo $S_{sup}S_{hom}$, enquanto que em qualquer instante pertencente ao tempo de existência do processo o sistema não precisa ser baricamente homogêneo, logo pode ser do tipo $S_{sup}S_{hom}$ ou $S_{sup}N_{hom}$.

Num **processo termopiezostatizado** o sistema é termopiezostatizado, na mesma temperatura T' e na mesma pressão P' , em todos os instantes pertencentes ao tempo de existência do processo e, também, nos instantes terminais $t_{\#}$ e $t^{\#}$. Mas, além disto, nos instantes terminais o sistema é termobaricamente homogêneo. Portanto, nos instantes terminais o sistema é do tipo $S_{sup}S_{hom}$, enquanto que em qualquer instante pertencente ao tempo de existência do processo o sistema não precisa ser termobaricamente homogêneo, logo pode ser do tipo $S_{sup}S_{hom}$ ou $S_{sup}N_{hom}$.

Evidentemente, todo processo isotérmico é um processo termostatizado, mas nem todo processo termostatizado é um processo isotérmico, porque o processo termostatizado pode não ser termicamente homogêneo. Analogamente, todo processo isobárico é um processo piezostatizado, mas nem todo processo piezostatizado é um processo isobárico e todo processo isotermobárico é um processo termopiezostatizado, mas nem todo processo termopiezostatizado é um processo isotermobárico. De fato, uma situação real muito comum são processos químicos reacionais termopiezostatizados, onde apenas nos instantes terminais $t_{\#}$ e $t^{\#}$ ocorre homogeneidade termobárica do sistema.

Processos incluindo sistemas do tipo $N_{sup}S_{hom}$ e $S_{sup}N_{hom}$

Conforme afirmado, todo processo isotérmico é uma sequência de estados de equilíbrio térmico, nisto incluindo-se os estados correspondentes aos instantes inicial e final do processo. Certamente, o instante seguinte ao instante final de um processo isotérmico é o instante inicial de um processo não isotérmico. Suponha que, neste instante, ainda se tenha um sistema termicamente homogêneo na temperatura do processo anterior. Esta suposição exige que, neste momento, o sistema termicamente homogêneo não seja termicamente estacionário porque, caso isto ocorresse, teríamos um estado de equilíbrio térmico, logo o processo isotérmico não teria como estado final aquele anterior ao estado considerado. Logo, se no instante seguinte ao instante final de um processo isotérmico o sistema ainda for termicamente homogêneo na temperatura do processo anterior, tal sistema não pode ser termicamente estacionário, o que exige que:

- Ele não seja termostatizado, porque um sistema termostatizado e termicamente homogêneo é termicamente estacionário. Neste momento tem-se, portanto, um sistema tipo $N_{sup}S_{hom}$.
- Imediatamente após este instante, o sistema perca a homogeneidade térmica, porque a manutenção de tal homogeneidade exigiria que, no instante considerado (que é o momento inicial do processo não isotérmico), o sistema fosse termicamente estacionário.

Suponha que, após o instante inicial do processo não isotérmico, o sistema seja termostatizado numa temperatura T' diferente daquela do processo isotérmico, termostatização esta que persista até ao instante final deste segundo processo. Neste instante final do processo não isotérmico, admita-se que a homogeneidade térmica do sistema seja recuperada, logo que o equilíbrio térmico seja recuperado. Neste caso, o estado inicial do

processo não isotérmico é do tipo $N_{sup}S_{hom}$, seu tempo de existência é uma sequência de estados do tipo $S_{sup}N_{hom}$ e o estado final é do tipo $S_{sup}S_{hom}$. Logo, além de não ser isotérmico este segundo processo também não é termostizado, porque, embora durante o tempo de existência de um processo termostatizado o sistema possa ser do tipo $S_{sup}S_{hom}$ ou $S_{sup}N_{hom}$, nos dois estados terminais o sistema precisa ser do tipo $S_{sup}S_{hom}$.

Evidentemente, a proposta sequência de processo isotérmico e não isotérmico corresponde à instantânea transposição de um sistema de um banho termostático para outro de temperatura diferente, supondo-se que o sistema encontrava-se em equilíbrio térmico no primeiro banho e que, após tempo suficiente, novo equilíbrio térmico será atingido no segundo banho. O instante inicial do segundo processo é o momento da transposição, no qual não há termostatização, porque a função $T'(t)$ não é contínua neste instante (antes deste instante há termostatização numa temperatura e, depois dele, termostatização em outra temperatura). Colocações análogas podem ser feitas para o par de imposições -piezostatização e homogeneidade bária-, bem como para o par -termopiezostatização e homogeneidade termobárica-.

1.2 Processo Químico

1.2.1 Definições

Seja um sistema contendo J espécies químicas distintas, algumas delas participantes de uma reação química. Seja $|\underline{\nu}_j| \neq 0$ (leia-se ni minúsculo o símbolo ν) o coeficiente estequiométrico referente ao reagente ou produto \underline{W}_j , onde $1 \leq j \leq J$. Note que o conceito de coeficiente estequiométrico impõe que ν_j seja um adimensional. De fato, impõe-se que

ν_j seja um adimensional negativo quando W_j for um reagente, positivo se W_j for um produto e nulo quando W_j for uma substância inerte na reação química considerada.

Por exemplo, a reação $6HCl(g) + Al_2O_3(s) \longrightarrow 2AlCl_3(s) + 3H_2O(g)$, efetuada numa atmosfera de $N_2(g)$, poderá ser simbolizada $|\nu_1|W_1 + |\nu_2|W_2 \longrightarrow \nu_3W_3 + \nu_4W_4$, onde $\nu_1 = -6$, $W_1 = HCl(g)$, $\nu_2 = -1$, $W_2 = Al_2O_3(s)$, $\nu_3 = 2$, $W_3 = AlCl_3(s)$, $\nu_4 = 3$, $W_4 = H_2O(g)$, $\nu_5 = 0$ e $W_5 = N_2(g)$.

Seja o instante t , pertencente ao tempo de existência do processo reacional, $t_{\#} < t < t^{\#}$. A cota inferior máxima $t_{\#}$, do tempo de existência do processo reacional, pode ser qualquer momento anterior a $t^{\#}$, desde que haja processo reacional em todo momento posterior a $t_{\#}$ e anterior a $t^{\#}$. Esta cota será chamada **instante inicial** do processo reacional, embora não pertença ao processo. Analogamente, a cota superior mínima $t^{\#}$ pode ser qualquer momento posterior a $t_{\#}$, desde que haja processo reacional em todo momento posterior a $t_{\#}$ e anterior a $t^{\#}$. Esta cota será chamada **instante final** do processo reacional, embora não pertença ao processo. Seja $\underline{N}_j = \underline{N}_j(t)$ a quantidade de matéria do reagente ou produto W_j no sistema, no momento t . Convém lembrar as fundamentais diferenças entre a quantidade de matéria $N_j = N_j(t)$ e o coeficiente estequiométrico $|\nu_j|$, destacando-se algumas delas:

1. N_j é uma quantidade de matéria presente no sistema, enquanto que $|\nu_j|$ é uma proporção entre quantidades de matéria que reagem, seja como reagentes ou como produtos.
2. A unidade de N_j , no SI (sistema internacional de unidades), é o mol (plural mols), cujo símbolo é *mol* (sem plural), enquanto que $|\nu_j|$ é adimensional.
3. Se W_j for um reagente ou um produto, N_j variará ao longo do tempo de existência do processo reacional, enquanto que $|\nu_j|$ permanecerá inalterado.
4. Para $j = 1, \dots, J$, o valor N_j é bem definido a todo instante durante o tempo de existência do processo reacional, enquanto que o conjunto de valores $|\nu_j|$ pode ser multiplicado por qualquer real positivo, ou seja, tal conjunto é definido a menos de uma constante multiplicativa positiva.

1.2.2 Imposição do Não Acúmulo de Intermediários

Imponha que, em todo instante t durante o tempo de existência do processo reacional:

1. sejam iguais as velocidades de aniquilação de massa de reagentes e de criação de massa de produtos e
2. tanto a aniquilação como a criação de massa ocorram respeitando-se as proporções estequiométricas de reagentes e produtos na reação.

Esta imposição poderia, alternativamente, ser colocada como a exigência de que inexistissem intermediários na reação, ou as quantidades de matéria de todos os intermediários se mantivessem constantes (não obrigatoriamente constantes no valor zero, o que caracterizaria inexistência) durante o tempo de existência do processo reacional, porque cada um dos dois enunciados acarreta o outro. Por isto, ela é a **imposição de não acúmulo de intermediários** (o complexo ativado de uma reação elementar não é um intermediário).

Note que a possibilidade de todos os intermediários manterem quantidades de matéria constantes não nulas é matematicamente permitida pelo fato do tempo de existência do processo reacional ter sido definido como um intervalo aberto, o que garante a possibilidade de descontinuidades das quantidades de matéria nos instantes $t_{\#}$ e $t^{\#}$ (evidentemente, tais descontinuidades não ocorrem na realidade, sendo na verdade alterações muito rápidas que são matematicamente aproximadas por meio de descontinuidades).

A imposição de não acúmulo de intermediários é necessária e suficiente para que, entre quaisquer dois instantes $t_b > t_a$ pertencentes ao tempo de existência do processo, a razão $[N_j(t_b) - N_j(t_a)]/\nu_j$ independa de j (para que esta razão seja um real, é necessário que $\nu_j \neq 0$, ou seja, é necessário que W_j seja um reagente ou um produto da reação).

Esta afirmação é consequência do próprio conceito de coeficiente estequiométrico.

Exercício 1.1 Escolha uma reação qualquer e, supondo a imposição de não acúmulo de intermediários para $t_{\#} < t < t^{\#}$, sendo $j = 1, \dots, J$ e $\nu_j \neq 0$ calcule $[N_j(t_b) - N_j(t_a)]/\nu_j$ para diversos reagentes e produtos W_j , nos mesmos instantes t_a e t_b . Verifique se é verdade que, para a reação escolhida, $[N_j(t_b) - N_j(t_a)]/\nu_j$ independe de j .

Sugestão: considerando $t_{\#} < t_a < t_b < t^{\#}$, arbitrariamente proponha uma possível

variação na quantidade de matéria de um determinado reagente ou produto, ocorrida no intervalo de tempo entre t_a e t_b . Obtenha, em seguida, as variações de todas as outras quantidades de matéria, neste mesmo intervalo de tempo.

Observação: A confirmação de que a fração dada independe de j acontecerá inevitavelmente, porque o único método de que os alunos geralmente dispõem, para a obtenção das variações de todas as outras quantidades de matéria, quando for sabida uma destas variações, foi apreendido ainda no ensino médio. Tal método é deduzido utilizando a imposição de não acúmulo de intermediários, logo implica na aplicação desta imposição, embora nem sempre os alunos do ensino médio estejam cientes deste fato.

1.2.3 Grau de Avanço Absoluto

Seja $\xi = \xi(t)$ (leia-se csi minúsculo ao símbolo ξ) o **grau de avanço absoluto** da reação considerada, no instante t . Havendo a imposição de não acúmulo de intermediários, define-se a variação de grau de avanço absoluto, desde o instante t_a até ao momento t_b , por meio da expressão

$$\xi(t_b) - \xi(t_a) = \frac{N_j(t_b) - N_j(t_a)}{\nu_j}, \quad (1.1)$$

onde $t_{\#} < t_a < t_b < t^{\#}$, $\nu_j \neq 0$ e, evidentemente, nada exige que $\xi(t) = N_j(t)/\nu_j$. Mas, se não houvesse a imposição de não acúmulo de intermediários, ter-se-ia

$$\xi_j(t_b) - \xi_j(t_a) = \frac{N_j(t_b) - N_j(t_a)}{\nu_j}, \quad (1.2)$$

onde $\xi_j = \xi_j(t)$ seria o grau de avanço absoluto em relação ao reagente ou produto W_j , no instante t . Portanto, a citada imposição pode ser matematicamente representada por

$$\xi(t) = \xi_j(t) \quad \text{para } t_{\#} < t < t^{\#}, \quad j = 1, \dots, J \quad \text{e} \quad \nu_j \neq 0. \quad (1.3)$$

A eq. 1.3 indica que, para um mesmo intervalo temporal $t_b - t_a > 0$, as variações das quantidades de matéria dos participantes W_j da reação, grafadas $N_j(t_b) - N_j(t_a)$, podem diferir em módulo e em sinal, mas a variação $\xi_j(t_b) - \xi_j(t_a)$ independe de j . Isto torna o uso de $\Delta\xi = \xi(t_b) - \xi(t_a)$ mais interessante do que o de alguma específica $\Delta N_j = N_j(t_b) - N_j(t_a)$, para quantificar o avanço do processo reacional em determinado intervalo temporal $\Delta t = t_b - t_a$. Porém, enquanto que a diferença ΔN_j pode ser medida, a diferença $\Delta\xi$ depende de qual seja o conjunto de coeficientes estequiométricos arbitrariamente preferido, ou seja, este último valor é dependente de uma informação adicional, arbitrariamente definida. Isto representa uma desvantagem, inerente ao uso de $\Delta\xi$, em relação à utilização de alguma específica diferença ΔN_j .

A eq. 1.2, portanto, somente será de fato útil quando a eq. 1.3 for válida, ou seja, quando a eq. 1.2 se transformar na eq. 1.1. A validade da eq. 1.3, o que é o mesmo que dizer a validade da imposição de não acúmulo de intermediários, será subentendida, a partir deste ponto do texto, para o restante desta seção 1.2. Note que, como ν_j é adimensional, a unidade de ξ e ξ_j é a unidade de quantidade de matéria, que no SI é o mol.

Lembrando que, nos instantes terminais, podem ocorrer descontinuidades nos valores de N_j e ξ , portanto lembrando que, nestes dois instantes, os valores de N_j e ξ podem

não ser bem definidos, serão grafados da seguinte forma os valores limites de N_j e ξ , referentes ao processo:

$$N_{j\#} = \lim_{t \rightarrow t\#} N_j(t) \quad \text{e} \quad N_j^\# = \lim_{t \rightarrow t\#} N_j(t), \quad \text{para } j = 1, \dots, J, \quad \text{além de} \quad (1.4)$$

$$\xi_{\#} = \lim_{t \rightarrow t\#} \xi(t) \quad \text{e} \quad \xi^\# = \lim_{t \rightarrow t\#} \xi(t). \quad (1.5)$$

Note que, como a eq. 1.1 não define o grau de avanço absoluto, mas apenas uma diferença entre valores do grau de avanço absoluto, deve-se arbitrar um e apenas um valor ξ , correspondente a determinado valor t (evidentemente, isto não ocorre com os experimentalmente bem definidos valores N_j). Convencionalmente, define-se então

$$\xi_{\#} = \lim_{t \rightarrow t\#} \xi(t) = 0. \quad (1.6)$$

Utilizando a eq. 1.6, se t_b for um instante qualquer t , pertencente ao tempo de existência do processo reacional, mas t_a tender à cota inferior máxima deste intervalo temporal, $t_{\#}$, a eq. 1.1 poderá ser escrita

$$N_j(t) = N_{j\#} + \nu_j \xi(t), \quad \text{onde } \xi(t) > 0. \quad (1.7)$$

A desigualdade $\xi(t) > 0$ provém do fato da quantidade de matéria dos produtos só pode aumentar com o passar do tempo, enquanto que a quantidade de matéria dos reagentes só pode diminuir, logo, na eq. 1.1,

se $t_b > t_a$, então $\Delta N_j = N_j(t_b) - N_j(t_a)$ apresentará o mesmo sinal de ν_j .

Portanto $\xi(t_b) > \xi(t_a)$ se $t_b > t_a$, ou seja, a convenção imposta pela eq. 1.6 implica em $\xi(t) > 0$. Além disto, $\xi(t_b) > \xi(t_a)$ se $t_b > t_a$ implica em

$$\xi^\# = \lim_{t \rightarrow t\#} \xi(t) = \xi^{\max}. \quad (1.8)$$

Ao contrário da eq. 1.1, que não define o grau de avanço absoluto, mas apenas uma diferença entre valores do grau de avanço absoluto, a eq. 1.7 define o grau de avanço absoluto $\xi(t)$ para todo instante t pertencente ao processo reacional, a partir da convenção dada pela eq. 1.6. Porém, o grau de avanço absoluto depende de qual seja o conjunto de coeficientes estequiométricos escolhido para representar a reação, o que é um inconveniente, porque tal conjunto pode ser arbitrariamente multiplicado por qualquer constante positiva.

De fato, partindo-se de experimentalmente bem definidas quantidades iniciais de matéria $N_{j\#}$, para $j = 1, \dots, J$, por meio de uma reação determinada e em condições de temperatura e pressão fixas, após um dado intervalo de tempo $t - t_{\#}$ atingem-se quantidades de matéria N_j , para $j = 1, \dots, J$, também bem definidas experimentalmente. Entretanto, tais quantidades fixas de matéria podem corresponder a diferentes graus de avanço absoluto, de acordo com o conjunto de coeficientes estequiométricos arbitrado.

1.2.4 Grau de Avanço Relativo

Fazendo t tender para $t^\#$ na eq. 1.7, pode-se calcular o valor de ξ^{max} , definido pela eq. 1.8, a partir do conhecimento de valores $N_{j\#}$ e $N_j^\#$ referentes a qualquer um dos reagentes ou produtos W_j . Logo, W_j pode ser escolhido de acordo com a conveniência experimental. O correspondente valor ν_j é decidido arbitrariamente, mas em coerência com os coeficientes estequiométricos dos demais reagentes e produtos. Obtém-se, deste modo,

$$N_j^\# = N_{j\#} + \nu_j \xi^{max}. \quad (1.9)$$

Explicitando ξ e ξ^{max} respectivamente nas eqs. 1.7 e 1.9 e dividindo o primeiro pelo segundo, define-se o **grau de avanço relativo**

$$\alpha(t) = \frac{\xi(t)}{\xi^{max}} = \frac{N_j(t) - N_{j\#}}{N_j^\# - N_{j\#}} \quad \text{ou} \quad N_j(t) = N_{j\#} + (N_j^\# - N_{j\#}) \alpha(t). \quad (1.10)$$

Note que o valor do grau de avanço relativo independe do conjunto arbitrado de coeficientes estequiométricos, ao contrário do que ocorre com $\xi(t)$. Mas $\alpha(t)$, assim como $\xi(t)$, independe de j e não é um real bem definido quando $\nu_j = 0$. O grau de avanço relativo é adimensional e $0 < \alpha < 1$ para $t_\# < t < t^\#$ (para o grau de avanço absoluto, este intervalo temporal corresponde a $0 < \xi < \xi^{max}$). A denominação de α costuma ser substituída por outras, de acordo com o tipo específico de reação considerado (por exemplo, grau de dissociação, onde $\alpha = 0$ para reagente puro e $\alpha = 1$ para produto puro).

As eqs. 1.7 ou 1.10 permitem que as quantidades de matéria de todos os reagentes e produtos presentes no sistema reacional, no instante t , sejam respectivamente substituídas pela única variável $\xi(t)$ ou $\alpha(t)$ (isto não se aplica às substâncias inertes na reação química considerada, para as quais ν_j é nulo). Mas, definindo

$$N(t) = \sum_{j=1}^J N_j(t), \quad N_\# = \sum_{j=1}^{J-I} N_{j\#} \quad \text{e} \quad N^\# = \sum_{j=1}^{J-I} N_j^\#, \quad (1.11)$$

onde I é o número de substâncias inertes na reação química considerada, as quais devem ser excluídas dos últimos dois somatórios, a eq. 1.10 indica que

$$N(t) = N_I + N_\# + (N^\# - N_\#) \alpha(t), \quad (1.12)$$

onde N_I é a soma das quantidades de matéria inertes. A eq. 1.12 fornece a quantidade total de matéria no sistema, no instante t , sabido o grau de avanço relativo naquele momento, a quantidade total de matéria inerte e as quantidades totais de matéria, inicial e final, de reagentes e produtos.⁵

No caso do sistema reacional ser homogêneo, definem-se as **frações em mol**

$$X_j(t) = N_j(t)/N(t), \quad \text{logo} \quad \sum_{j=1}^J X_j(t) = 1, \quad (1.13)$$

⁵No caso da quantidade total de matéria não se alterar no tempo, qualquer valor de $\alpha(t)$ satisfará a eq. 1.12, porque a obtenção de α , a partir das grandezas presentes nesta equação, produzirá uma indeterminação. Porém, mesmo neste caso a eq. 1.10 precisamente determinará $\alpha(t)$.

que são propriedades intensivas adimensionais. Neste caso, as eqs. 1.10, 1.12 e 1.13 mostram que, no instante t , para o reagente ou produto W_j tem-se

$$X_j(t) = \frac{N_{j\#} + (N_j^\# - N_{j\#}) \alpha(t)}{N_I + N_\# + (N^\# - N_\#) \alpha(t)}. \quad (1.14)$$

No caso do sistema não ser homogêneo, a eq. 1.14 fornece frações em mol médias para o sistema, que são propriedades extensivas não aditivas.

Exercício 1.2 A 2257 K e 1,00 bar, a água está 1,77% dissociada, no equilíbrio químico da reação $2H_2O(g) \longrightarrow 2H_2(g) + O_2(g)$. Calcule as frações em mol de $H_2O(g)$, $H_2(g)$ e $O_2(g)$.

Sugestão: considere $\alpha = 0$ e $t = t_\#$ para $H_2O(g)$ puro, $\alpha = 1$ e $t = t^\#$ para a solução gasosa contendo apenas $H_2(g)$ e $O_2(g)$, ocorrendo o equilíbrio químico num instante intermediário t^{eq} , no qual $\alpha = 0,0177$, sendo $t_\# < t^{eq} < t^\#$; entretanto, o exercício pode também ser resolvido por meio de outros métodos, já aprendidos no ensino médio, devendo-se evidentemente obter os mesmos resultados.

Exercício 1.3 Tem-se a reação $2A(g) + B(g) \longrightarrow 3C(g) + 2D(g)$. Quando 1,00 mol de $A(g)$, 2,00 mol de $B(g)$ e 1,00 mol de $D(g)$ são inicialmente misturados, sem a presença de $C(g)$, no equilíbrio químico final a 298 K e 1,00 bar a solução gasosa conterà 0,90 mol de $C(g)$. Calcule α , N_A , N_B , X_A e X_B , no equilíbrio químico.

Sugestão: considere $\alpha = 0$ e $t = t_\#$ para a mistura inicial dada, $\alpha = 1$ e $t = t^\#$ quando a reação se interromper por falta de pelo menos um dos seus reagentes, ocorrendo o equilíbrio químico num instante intermediário t^{eq} , sendo $t_\# < t^{eq} < t^\#$; entretanto, o exercício pode também ser resolvido por meio de outros métodos, já aprendidos no ensino médio, devendo-se evidentemente obter os mesmos resultados.

1.2.5 Velocidade de Avanço

Considerando que $t_\# < t_a \leq t \leq t_b < t^\#$ e definindo $\Delta t = t_b - t_a$, $\Delta N_j = N_j(t_b) - N_j(t_a)$ e $\Delta \xi = \xi(t_b) - \xi(t_a)$, supondo $\nu_j \neq 0$ e dividindo a eq. 1.1 por Δt , obtém-se a **velocidade média de avanço absoluto da reação** durante o intervalo temporal Δt ,

$$\frac{\Delta \xi}{\Delta t} = \frac{\Delta N_j}{\nu_j \Delta t}. \quad (1.15)$$

Se for nula a velocidade média de variação da quantidade de matéria de reagente ou produto W_j durante o intervalo temporal Δt , grafada $\Delta N_j/\Delta t$, o processo químico reacional se encontrará completamente parado, porque $\Delta N_j/(\nu_j \Delta t)$ independente de j implica em que, sempre que a quantidade de matéria de um dos reagentes ou produtos não se alterar, as quantidades de matéria de todos os outros participantes também não se modifiquem. De acordo com as definições de cota inferior máxima e cota superior mínima do tempo de existência do processo reacional (subseção 1.2.3), isto não é permitido ao longo deste intervalo temporal. Por outro lado, se $\Delta N_j/\Delta t < 0$, naquele intervalo W_j será um reagente, enquanto que se $\Delta N_j/\Delta t > 0$, naquele intervalo W_j será um produto. A eq. 1.15, que é a definição de $\Delta \xi/\Delta t$, mostra, então, que

$$\frac{\Delta \xi}{\Delta t} > 0, \quad (1.16)$$

em concordância com o que foi comentado após a eq. 1.7.

Quando os instantes t_a e t_b se aproximarem um do outro, diminuirá o intervalo temporal $\Delta t = t_b - t_a$, mas também diminuirão as diferenças $\Delta \xi = \xi(t_b) - \xi(t_a)$ e $\Delta N_j = N_j(t_b) - N_j(t_a)$, para $j = 1, \dots, J$ e $\nu_j \neq 0$. No limite de aproximação, t_a coincidirá com t_b e ter-se-ão as derivadas

$$\frac{dN_j}{dt} = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{\Delta N_j}{\Delta t} \quad \text{e} \quad \frac{d\xi}{dt} = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{\Delta \xi}{\Delta t} = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{\Delta N_j}{\nu_j \Delta t} = \frac{1}{\nu_j} \frac{dN_j}{dt},$$

$$j = 1, \dots, J, \quad \nu_j \neq 0 \quad \text{e} \quad t_{\#} < t < t^{\#}, \quad (1.17)$$

as quais, respectivamente, são a velocidade de **variação da quantidade de matéria de reagente ou produto** W_j , para $j = 1, \dots, J$ e a velocidade de **avanço absoluto da reação**, ambas no instante t para o qual conjuntamente tenderão t_a e t_b , quando Δt tender para zero. Note que as derivadas dN_j/dt e $d\xi/dt$ são definidas apenas à direita em $t_{\#}$ e apenas à esquerda em $t^{\#}$, logo estas derivadas não são definidas nos instantes terminais do processo.

Todas as propriedades apresentadas para $\Delta N_j/\Delta t$ e $\Delta \xi/\Delta t$ continuam respectivamente verdadeiras para dN_j/dt e $d\xi/dt$, inclusive as suas unidades. Por exemplo, a unidade de dN_j/dt e $d\xi/dt$ é a unidade de quantidade de matéria dividida pela unidade de tempo, que no SI é mol/s e, de acordo com a eq. 1.16,

$$d\xi/dt > 0 \quad \text{para} \quad t_{\#} < t < t^{\#}. \quad (1.18)$$

1.3 Cinética Química

1.3.1 Velocidade de Reação

Na eq. 1.17 definiu-se a velocidade de avanço absoluto de uma reação no instante t , para o caso de ser satisfeita a eq. 1.3. Não sendo satisfeita esta última equação, pode-se analogamente definir a velocidade de **avanço absoluto em relação ao reagente ou produto** W_j , no instante t , por meio de

$$\frac{d\xi_j}{dt} = \frac{1}{\nu_j} \frac{dN_j}{dt}, \quad \text{onde} \quad j = 1, \dots, J, \quad \nu_j \neq 0 \quad \text{e} \quad t_{\#} < t < t^{\#}. \quad (1.19)$$

Mas, em cinética química, ao invés das quantidades de matéria, N_j , geralmente usam-se as **concentrações**, c_j , respectivamente dos reagentes e produtos W_j , numa determinada fase (ver a definição de fase na subseção 1.1.2).

A preferência pela concentração é devida ao fato desta ser uma propriedade mais utilizada nos experimentos químicos do que a quantidade de matéria. A possibilidade de uso de uma propriedade intensiva é garantida pelo fato do sistema ser uma fase, mas as dimensões de tal fase podem ser tão pequenas quanto se queira, dependendo da precisão dos instrumentos que meçam a sua homogeneidade (matematicamente, a fase pode ser reduzida até ao limite de um único ponto, o que só seria necessário para instrumentos com precisão infinita). Por isto, a exigência de homogeneidade não se constitui numa

restrição significativa à substituição de N_j por c_j . A unidade de c_j é a de quantidade de matéria por volume, no SI mol/m^3 , porque c_j representa a quantidade de matéria de W_j na fase, no instante t , dividida pelo volume da fase, naquele instante.

Define-se, então, a velocidade de **consumo do reagente ou formação do produto** W_j , no instante t a que se refere o valor dc_j/dt ,

$$v_j \equiv \frac{1}{\pm|\nu_j|} \frac{dc_j}{dt} = \frac{1}{\nu_j} \frac{1}{V} \frac{dN_j}{dt} = \frac{1}{V} \frac{1}{\nu_j} \frac{dN_j}{dt} = \frac{1}{V} \frac{d\xi_j}{dt},$$

onde $j = 1, \dots, J$, $\nu_j \neq 0$ e $t_{\#} < t < t^{\#}$,

(1.20)

o processo reacional foi considerando homogêneo (subseção 1.1.2), o volume da fase foi considerado constante durante tal processo e utilizou-se a eq. 1.19. Evidentemente

$$v_j > 0,$$
(1.21)

sendo a eq. 1.21 explicada pela mesma razão que justifica a eq. 1.18. A unidade de v_j é a de quantidade de matéria por volume e tempo (v_j é adimensional), que no SI é $mol/m^3 s$.

Certamente, existem casos específicos para os quais o valor v_j independe de j , quando então tem-se $v_j = v$ para $t_{\#} < t < t^{\#}$ e $j = 1, \dots, J$, sendo $\nu_j \neq 0$. Em geral, porém, admite-se que v_j possa, num mesmo instante t , assumir valores diferentes, de acordo com qual for o reagente ou produto W_j considerado. Isto corresponde a permitir o acúmulo de intermediários (subseção 1.2.2), ao contrário do que foi imposto na subseção 1.2.3. Sublinhe-se porém que, como naquela seção, $t_{\#}$ e $t^{\#}$ não pertencem ao tempo de existência do processo reacional.

De fato, porque a equação $c_j = c_j(t)$ é válida somente durante o tempo de existência $t_{\#} < t < t^{\#}$ do processo reacional, nada impede que, em cada um dos dois instantes $t_{\#}$ e $t^{\#}$, c_j e v_j sejam descontínuos. Estas discontinuidades são necessárias para que possam ser matematicamente justificadas algumas aproximações de grande utilidade para a cinética química, no estudo dos mecanismos das reações. Num processo real, porém, somente as concentrações $c_{j\#}$, $c_j^{\#}$ e as velocidades $v_{j\#}$, $v_j^{\#}$, definidas por meio de

$$c_{j\#} = \lim_{t \rightarrow t_{\#}} c_j, \quad c_j^{\#} = \lim_{t \rightarrow t^{\#}} c_j \quad \text{e} \quad v_{j\#} = \lim_{t \rightarrow t_{\#}} v_j, \quad v_j^{\#} = \lim_{t \rightarrow t^{\#}} v_j,$$
(1.22)

respectivamente correspondem a $t_{\#}$ e $t^{\#}$, porque um processo real é contínuo.

Exercício 1.4 Para a reação $2W_1(aq) \longrightarrow W_2(aq)$, tem-se

t/min	0	10	20	30	40	∞
$c_2/mol m^{-3}$	0	89	153	200	230	312

Considerando que o processo reacional se inicie no instante $t = 0$, que possa ser desprezado o efeito da reação reversa e que, além destes dois fatos e da tabela fornecida, nenhuma outra informação seja conhecida, uma tabela correspondente à apresentada, mas em termos das concentrações c_1 , somente poderá ser construída para as primeira e última colunas. Mas a tabela inteira poderá ser construída, se for adicionalmente informado que $v_j = v$ para $t_{\#} < t < t^{\#}$ e $j = 1, \dots, J - I$, sendo $\nu_j \neq 0$. Explique a razão do que foi afirmado.

1.3.2 Lei de Velocidade

Lei de velocidade ou **lei cinética** é uma função cuja imagem é o valor v_j em determinado instante e cujo argumento contém concentrações de reagentes e produtos da reação naquele momento. Ela pode variar de acordo com o reagente ou produto W_j a que se refere v_j e, para determinada espécie química W_j fixa, pode mudar quando se alteram faixas de concentrações. A princípio, pode apresentar qualquer forma matemática, desde que tal forma reflita corretamente a observação experimental. Mas, para algumas entre as reações cujas reversas apresentam velocidades desprezíveis, é válida a forma genérica

$$v_j \equiv \frac{1}{\pm|\nu_j|} \frac{dc_j}{dt} = \frac{k_j}{|\nu_j|} \prod_{i=1}^J (c_i)^{z_{ji}} \quad \text{ou} \quad \pm \frac{dc_j}{dt} = k_j \prod_{i=1}^J (c_i)^{z_{ji}}, \quad \text{onde:} \quad (1.23)$$

1. A forma $\pm \frac{dc_j}{dt} = k_j \prod_{i=1}^J (c_i)^{z_{ji}}$ é muito mais utilizada, por que a retirada de $|\nu_j|$ é extremamente conveniente, devido ao motivo já apresentado na subseção 1.2.3.
2. J é o número total de substâncias presentes no meio reacional.
3. z_{ji} é a **ordem da reação em relação ao reagente ou produto W_i , na lei de velocidade referente ao reagente ou produto W_j** . O expoente z_{ji} é um real (positivo, negativo, nulo, inteiro ou fracionário) adimensional, que independe de concentrações, pressão, temperatura, existência de potência elétrica atuando sobre o sistema e de qual for o conjunto de coeficientes estequiométricos arbitrariamente escolhido para a reação. Sublinhe-se que z_{ji} não é o coeficiente estequiométrico correspondente a W_i . Por exemplo,

$2N_2O_5(g) \longrightarrow 4NO_2(g) + O_2(g)$, sendo $-dc_{N_2O_5}/dt = k_{N_2O_5} c_{N_2O_5}$, lei cinética esta que é de primeira ordem em relação a $N_2O_5(g)$ e de ordem nula tanto em relação a $NO_2(g)$ quanto a $O_2(g)$. Note que nenhum coeficiente estequiométrico é igual à correspondente ordem mas, se dividíssemos todos os coeficientes estequiométricos por dois, fortuitamente o coeficiente estequiométrico do $N_2O_5(g)$ coincidiria com a correspondente ordem.

$2NO(g) + O_2(g) \longrightarrow 2NO_2(g)$, sendo $dc_{NO_2}/dt = k_{NO_2} c_{NO}^2 c_{O_2}$, lei cinética esta que é de segunda ordem em relação a $NO(g)$, primeira ordem em relação a $O_2(g)$ e ordem nula em relação a $NO_2(g)$. Note que apenas os coeficientes estequiométricos do $NO(g)$ e do $O_2(g)$ são, fortuitamente, iguais às correspondentes ordens mas, se dividíssemos todos os coeficientes estequiométricos por dois, nenhum deles coincidiria com a correspondente ordem.

$2PH_3(g) \longrightarrow 2P(s) + 3H_2(g)$, sendo $-dc_{PH_3}/dt = k_{PH_3}$. As leis cinéticas nos dois exemplos anteriores independiam das concentrações dos produtos, o que é somente casual. Esta última lei cinética, ao invés de depender tanto de reagentes como de produtos, o que freqüentemente ocorre, não depende nem de reagentes, nem de produtos, pois é de ordem nula em relação a todos os reagentes e produtos.

Nos três exemplos, não é possível saber as velocidades das reações em relação a outras substâncias que não as fornecidas, porque não foi informado que não ocorra acúmulo de intermediários.

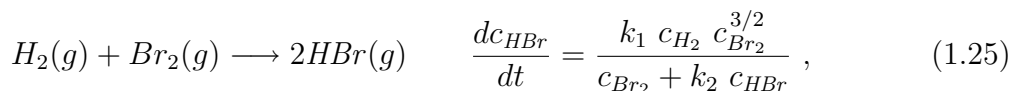
4. $z_j = \sum_{i=1}^J z_{ji}$ é a **ordem (total) da reação, na lei de velocidade referente ao reagente ou produto W_j** .
5. k_j é a **constante de velocidade, na lei de velocidade referente ao reagente ou produto W_j** . Trata-se de um real positivo, cuja unidade no SI é $\text{mol}^{(1-z_j)} \text{m}^{3(z_j-1)} \text{s}^{-1}$, o qual independe de concentrações, pressão e de qual for o conjunto de coeficientes estequiométricos arbitrariamente escolhido para a reação. Mas o valor de k_j variara quando se alterar a temperatura, além de também depender da atuação de potenciais elétricos sobre o sistema reacional.
6. Sublinhe-se, mais uma vez, que tanto as ordens z_{ji} , onde $i = 1, \dots, J$, quanto a constante de velocidade k_j , dependem de qual é o reagente ou produto W_j a que se refere a lei de velocidade considerada. Mas, nos casos excepcionais para os quais tem-se $v_j = v$ para $t_{\#} < t < t^{\#}$ e $j = 1, \dots, J$, sendo $\nu_j \neq 0$, a igualdade $v = \frac{k_j}{|\nu_j|} \prod_{i=1}^J (c_i)^{z_{ji}}$ mostra que as ordens z_{ji} , onde $i = 1, \dots, J$ e o quociente $k_j/|\nu_j|$ independem de qual seja o reagente ou produto W_j a que se refere a lei de velocidade considerada. Portanto, nestes casos excepcionais $z_i = z_{ji}$ e a constante k_1 , referente a W_1 ($j = 1$), será relacionada àquela referente a W_2 ($j = 2$), anotada k_2 , por meio da igualdade

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{|\nu_1|}{|\nu_2|}. \quad (1.24)$$

Deve-se lembrar que, embora os coeficientes estequiométricos sejam arbitrários, a razão entre eles não é arbitrária, o que é coerente com o fato de que k_1 e k_2 são experimentalmente bem determinados.

Evidentemente, muitas reações apresentam leis de velocidade que não obedecem à forma genérica dada pela eq. 1.23. Nestes casos, as ordens da reação em relação a algumas espécies químicas W_i podem até ser bem definidas, mas a ordem (total) não é. De fato, quando a lei de velocidade não obedecer à forma genérica dada pela eq. 1.23, mesmo assim considerar-se-á bem definida a ordem em relação a W_i se e somente se a citada lei assumir a forma dada pela eq. 1.23 quando todas as concentrações, salvo a de W_i , forem consideradas constantes.

Por exemplo, tem-se



que é de primeira ordem em relação a $H_2(g)$, porque se c_{Br_2} e c_{HBr} fossem constantes ter-se-ia $\frac{dc_{HBr}}{dt} = k c_{H_2}$, sendo $k = \frac{k_1 c_{Br_2}^{3/2}}{c_{Br_2} + k_2 c_{HBr}}$ (desconsidere, por enquanto, o fato de que, se c_{HBr} fosse constante, necessariamente ter-se-ia $\frac{dc_{HBr}}{dt} = 0$). Porém, esta lei de velocidade é de ordem indefinida em relação a Br_2 e HBr , sendo sua ordem (total) também indefinida, porque se c_{H_2} e c_{Br_2} fossem constantes, ou se c_{H_2} e c_{HBr} fossem constantes, não seriam obtidas equações com a forma da lei cinética 1.23.

Experimentalmente, c_{Br_2} e c_{HBr} podem ser tornados quase constantes em relação a c_{H_2} , ao longo de todo o tempo de existência do processo reacional, se no instante inicial existirem quantidades de matéria enormes de $Br_2(g)$ e $HBr(g)$, em relação à quantidade de matéria de $H_2(g)$. Note que isto não causa $dc_{Br_2}/dt \approx 0$ e $dc_{HBr}/dt \approx 0$, porque c_{Br_2} e c_{HBr} não são quase constantes no sentido absoluto, mas apenas quando suas variações percentuais (não suas variações absolutas) forem comparadas com a variação percentual de c_{H_2} , para um mesmo intervalo de tempo. De fato, a expressão de k em termos k_1 e k_2 mostra que quantidades de matéria enormes de $Br_2(g)$ e $HBr(g)$, em relação à quantidade de matéria de $H_2(g)$, permitem que k seja considerado aproximadamente constante sem que se tenha $\frac{dc_{HBr}}{dt} = 0$, ou seja, permitem que $dc_{HBr}/dt = k c_{H_2}$ tenha valor não nulo sempre que $c_{H_2} \neq 0$. Além disto, tais quantidades de matéria enormes permitem considerar que $dc_{HBr}/dt = k c_{H_2}$ seja uma expressão aproximada da eq. 1.25.

Logo, a lei cinética 1.25, de acordo com as faixas de concentrações utilizadas, pode ser experimentalmente substituída por $dc_{HBr}/dt = k c_{H_2}$, que tem a forma genérica dada pela eq. 1.23. Aliás, o fato da lei cinética depende das faixas de concentração consideradas já foi antecipado no início desta subseção. Chama-se **método do isolamento** ao uso de grandes excessos de todos os demais reagentes e produtos, em relação a um específico reagente ou produto, para se alterar a lei cinética de modo a que ela evidencie, ou isole, esta específica substância. O isolamento de $H_2(g)$ destaca o seu comportamento, mas não é capaz de fornecer informação quanto a $Br_2(g)$ e $HBr(g)$, porque envolve perda de sensibilidade quanto a alterações percentuais nas concentrações destas duas substâncias.

Por isto, é correta a conclusão, obtida por isolamento de $H_2(g)$, de que a lei cinética exata, dada pela eq. 1.25, apresenta primeira ordem para $H_2(g)$. Mas a aparente conclusão de que esta mesma lei cinética apresenta ordem nula para $Br_2(g)$ e $HBr(g)$ é restrita às faixas de concentração para as quais é válida a expressão $dc_{HBr}/dt = k c_{H_2}$, onde há perda de sensibilidade quanto a alterações percentuais nas concentrações destas duas substâncias, portanto é uma conclusão falsa. Para se conhecer as ordens referentes a $Br_2(g)$ e a $HBr(g)$ deve-se isolar respectivamente $Br_2(g)$ e $HBr(g)$, obtendo-se $\frac{dc_{HBr}}{dt} = \frac{k_3 c_{Br_2}^{3/2}}{c_{Br_2} + k_4}$ no isolamento de $Br_2(g)$ e $\frac{dc_{HBr}}{dt} = \frac{1}{k_5 + k_6 c_{HBr}}$ no isolamento de $HBr(g)$. Note que, isolando-se $Br_2(g)$ ou $HBr(g)$, não se obtém uma lei com a forma genérica dada pela eq. 1.23, logo não se obtém nem ordem nula, nem nenhuma outra ordem definida. Pelo contrário, fazendo-se estes isolamentos confirma-se que as ordens em relação a $Br_2(g)$ e $HBr(g)$ são indefinidas.

Deve-se ainda comentar que, experimentalmente, o isolamento do $Br_2(g)$ pode ser efetuado de modo análogo ao do $H_2(g)$, ou seja, c_{H_2} e c_{HBr} podem ser tornados quase constantes em relação a c_{Br_2} , ao longo de todo o tempo de existência do processo reacional, se no instante inicial existirem quantidades de matéria enormes de $H_2(g)$ e $HBr(g)$, em relação à quantidade de matéria de $Br_2(g)$. Mas, se o tempo de existência do processo reacional for demasiadamente longo, será impossível tornar c_{H_2} e c_{Br_2} quase constantes em relação a c_{HBr} , ao longo de todo o tempo de existência do processo reacional, por meio da utilização, no instante inicial, de quantidades de matéria enormes de $H_2(g)$ e $Br_2(g)$, em relação à quantidade de matéria de $HBr(g)$. Esta impossibilidade ocorre

porque $H_2(g)$ e $Br_2(g)$ são reagentes, enquanto que HBr é um produto.

Portanto, para isolar experimentalmente um produto é necessário interromper a reação após um intervalo temporal suficientemente pequeno para que o produto permaneça isolado durante todo o tempo de existência do processo reacional. Finalmente, cabe observar que, neste exemplo, partimos da lei cinética exata $\frac{dc_{HBr}}{dt} = \frac{k_1 c_{H_2} c_{Br_2}^{3/2}}{c_{Br_2} + k_2 c_{HBr}}$ para obter as leis cinéticas aproximadas $\frac{dc_{HBr}}{dt} = k c_{H_2}$, $\frac{dc_{HBr}}{dt} = \frac{k_3 c_{Br_2}^{3/2}}{c_{Br_2} + k_4}$ e $\frac{dc_{HBr}}{dt} = \frac{1}{k_5 + k_6 c_{HBr}}$, respectivamente correspondentes aos isolamentos de $H_2(g)$, $Br_2(g)$ e $HBr(g)$. O processo verdadeiro seria o oposto, ou seja, a lei cinética exata é desconhecida e, obtendo-se experimentalmente as leis cinéticas aproximadas correspondentes aos isolamentos de todos os reagentes e produtos da reação, consegue-se deduzir a lei cinética exata.

Exercício 1.5 Na reação $2W_1 + W_2 \longrightarrow 2W_3 + 3W_4$, tem-se $v_j = v$ para $t_{\#} < t < t^{\#}$ e $j = 1, \dots, J$, sendo $v_j \neq 0$. Sabendo-se que $dc_3/dt = 10^3 \text{ mol m}^{-3} \text{ s}^{-1}$ no instante t , obtenha:

1. Os valores v , dc_1/dt , dc_2/dt e dc_4/dt , no instante t .
2. A lei de velocidade em termos de v , sabendo-se que ela pode ser escrita $dc_3/dt = kc_1c_2c_3$.

As leis cinéticas são equações diferenciais obtidas experimentalmente e integradas numericamente. Em alguns casos extremamente favoráveis, porém, integrais analíticas são obteníveis. Este é o caso, por exemplo, de uma reação do tipo



Se for conhecida a concentração inicial $c_{1\#}$, para $t \rightarrow t_{\#}$ (convencionou-se $t_{\#} = 0$), a equação integrada fornecerá o valor $c_1(t)$ para todo instante t pertencente ao tempo de existência do processo reacional. Alternativamente, se t_{α_1} , sendo $0 < \alpha_1 < 1$, for o tempo necessário para que a concentração do reagente W_1 se reduza a $c_1 = \alpha_1c_{1\#}$, se for conhecida a concentração inicial $c_{1\#}$ a equação integrada fornecerá o valor t_{α_1} , para todo α_1 (note que α_1 diminui de 1 até 0 ao passo que a reação avança, enquanto que o grau de avanço relativo α aumenta de 0 até 1). Para o caso específico em que $\alpha_1 = 1/2$, tem-se $t_{\frac{1}{2}}$, tempo este denominado **meia vida do reagente** W_1 . De fato, obtém-se

$$k_1t = \ln \frac{c_{1\#}}{c_1} \quad \text{e} \quad t_{\alpha_1} = \frac{1}{k_1} \ln \frac{1}{\alpha_1}, \quad \text{logo} \quad t_{\frac{1}{2}} = \frac{\ln 2}{k_1}, \quad \text{quando} \quad z_{11} = 1 \quad \text{mas} \quad (1.26)$$

$$k_1t = \frac{c_{1\#}^{(1-z_{11})} - c_1^{(1-z_{11})}}{1 - z_{11}} \quad \text{e} \quad t_{\alpha_1} = \frac{1}{k_1(z_{11} - 1)c_{1\#}^{(z_{11}-1)}} \left[\left(\frac{1}{\alpha_1} \right)^{(z_{11}-1)} - 1 \right],$$

$$\text{logo} \quad t_{\frac{1}{2}} = \frac{2^{(z_{11}-1)} - 1}{k_1(z_{11} - 1)c_{1\#}^{(z_{11}-1)}}, \quad \text{quando} \quad z_{11} \neq 1. \quad (1.27)$$

1.4 Primeira e Segunda Lei da Termodinâmica

1.4.1 Conteúdos e Trocas de Energia

Parece óbvio que tudo o que interferir no sistema deverá ser estudado a partir das características de tal interferência, não a partir do que aconteça fora do sistema. Por isto, o **princípio de conservação da energia** será estudado em termos do seu efeito sobre o conteúdo energético do sistema. Isto implica em que

qualquer troca energética entre um sistema e seu exterior tenha sinal positivo quando energia fluir para dentro do sistema, sinal negativo quando houver emissão de energia pelo sistema e seja nula quando não houver fluxo de energia entre o sistema e o seu exterior,

porque no primeiro caso o fluxo causa aumento no conteúdo energético do sistema, no segundo ele ocasiona diminuição em tal conteúdo e no terceiro não ocorre variação no citado conteúdo. Esta convenção de sinais, coerente com o efeito do princípio de conservação da energia sobre o conteúdo energético do sistema, deve ser esclarecida de início. O princípio de conservação da energia, porém, não é a primeira lei da termodinâmica.

O entendimento da primeira lei exige, preliminarmente, a clara compreensão do que são os **movimentos internos de um todo**. Por definição,

movimentos internos de um todo são alterações de distâncias e/ou ângulos entre entes considerados, sem que se modifiquem os momentos linear e angular do todo que estes entes formam.

A conservação do momento linear, $\vec{p} = m \frac{d\vec{r}}{dt}$ (m é a massa e \vec{r} é o vetor posição), ocorrerá quando for nula a força resultante que o exterior exercer sobre o todo. A conservação do momento angular $\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p}$ (o símbolo \times indica produto vetorial) ocorrerá quando for nulo o torque resultante que o exterior exercer sobre o todo. Portanto, quando forem simultaneamente nulos a força resultante e o torque resultante que o exterior exercer sobre o todo, apenas movimentos internos poderão ser efetuados pelo todo.

Por exemplo, o movimento translacional aleatório das moléculas que formam um gás contido num recipiente imóvel é um movimento interno do gás, considerado como o todo formado pelas moléculas. Como outro exemplo, o movimento vibracional dos átomos que formam uma molécula isolada (que não interage com o ambiente no qual se encontra imersa) é um movimento interno da molécula, considerada como o todo formado pelos átomos. Além disto, o movimento do núcleo e dos elétrons, dentro de um átomo isolado, é um movimento interno do átomo, considerado como o todo formado pelo núcleo e os elétrons. Por outro lado, o movimento de uma massa de ar, cuja translação afeta o ambiente em que ela se encontra (vento), não é um movimento interno desta massa.

O conteúdo energético de todo sistema pode ser separado em duas parcelas aditivas, denominadas:

Energia interna, que é a adição das energias dos movimentos internos

- do sistema, o qual é um todo cujos entes formadores são suas partículas (por exemplo, as partículas podem ser moléculas),

- de todas as suas partículas, cada uma delas sendo um todo cujos entes formadores são suas respectivas subpartículas (por exemplo, as subpartículas podem ser átomos),
- de todas as subpartículas de todas as partículas, cada uma delas sendo um todo cujos entes formadores são suas respectivas sub-subpartículas (por exemplo, as sub-subpartículas podem ser núcleos e elétrons) e assim sucessivamente.

Note que a própria existência conceitual de tais subpartículas, sub-subpartículas etc., depende do modelo teórico usado para descrever as partículas. Por exemplo, supondo uma substância de estrutura molecular e dependendo do nível de refinamento do modelo adotado, a energia dos movimentos internos das partículas, que no caso são moléculas, pode considerar as energias vibracionais dos átomos nas moléculas, a energia dos movimentos internos dos átomos pode considerar as energias dos elétrons nos átomos etc. Mas, se para as partículas fosse adotado o modelo das esferas rígidas, os átomos seriam considerados inexistentes, bem como seus núcleos, elétrons etc., reduzindo-se a energia interna aos movimentos internos do sistema. Em outras palavras, se num sistema gasoso for considerada válida a equação dos gases perfeitos,⁶ por coerência a energia interna se reduzirá à energia dos movimentos internos do sistema.

Por isto, o valor da energia interna de um sistema pode, no máximo, ser conhecido a menos de uma constante somativa. Em outras palavras, pode ser experimentalmente determinada a diferença entre as energias internas do sistema em dois instantes pertencentes ao tempo de existência de um processo a ele aplicado, simbolizada $\Delta U_{a \rightarrow b} = U(t_b) - U(t_a)$, mas não são conhecidas as energias internas do sistema em tais momentos, $U(t_a)$ e $U(t_b)$.

Energia de corpo rígido, que apenas envolve a translação e a rotação do sistema, tomado como um todo e considerando-se rígida a sua estrutura (estrutura rígida é aquela em que são fixas as distâncias e os ângulos entre os entes que formam o

⁶No modelo do gás perfeito, considera-se que sejam totalmente elásticos os choques entre partículas e destas com as paredes do recipiente mas que, salvo choques, nenhuma interação ocorra entre as partículas e entre estas e as paredes. Considera-se, também, que a massa m' e o volume de cada partícula tendam a zero e, simultaneamente, o número N' de partículas tenda a infinito, mantendo-se constante a massa $M = N'm'$ total do gás, bem como o volume total V ocupado pelo gás. Supondo que N seja o número verdadeiro de partículas gasosas presentes no recipiente, idênticas entre si, enquanto que m seja a verdadeira massa de cada uma destas partículas, tem-se então $N'm' = Nm = M$ para todo par de valores $\langle N', m' \rangle$, inclusive no limite $N' \rightarrow \infty$ e $m' \rightarrow 0$.

A massa molar é uma característica macroscópica da substância considerada, assim como, por exemplo, a densidade desta substância. Seu valor M_m , portanto, não depende do modelo utilizado para explicar as propriedades da matéria. De fato, o valor da massa molar provém de leis básicas da Química, as quais nem sequer exigem que a matéria obedeça a algum modelo corpuscular (ver, em livros de Química Geral, o método de Cannizzaro para a obtenção de massas molares relativas e a padronização da massa molar de um determinado isótopo do carbono em $12 \times 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1}$, do que resulta o estabelecimento de massas molares para todos os elementos da tabela periódica). A constância de M e de M_m , enquanto N' aumenta e m' diminui, causa a constância da razão $n = M/M_m$, que é a quantidade de matéria gasosa dentro do recipiente.

Se N_A for a constante de Avogadro, ter-se-á $n = N/N_A$, onde será imposto que tanto n como N sejam reais que variem de forma contínua, ou seja, será imposto que $N = nN_A$ não precise ser um inteiro. Se N precisasse ser um inteiro, tanto n quanto $M = nM_m$ deveriam variar de modo descontínuo, assim como também o volume molar, $V_m = V/n$ e a temperatura do gás perfeito, $T = PV_m/R$.

todo), as estruturas das partículas que o formam, das subpartículas que formam as partículas etc.

As trocas energéticas, entre um **sistema fechado** (sistema que não troca massa, mas pode trocar energia) e seu exterior, também costumam ser separadas em duas parcelas aditivas:

1. Uma parcela corresponde a uma troca sujeita à restrição de que os momentos linear e angular, tanto do sistema como do seu exterior, não se alterem em virtude da mencionada troca. Tal troca energética, portanto, só pode envolver as energias internas do sistema e do seu exterior. É denominada **troca térmica** ou **calor trocado**. O calor, portanto, é uma forma de transmissão de energia com uma peculiaridade física que impede a sua absorção ou emissão pela energia de corpo rígido. Note que este conceito de calor independe do conceito de temperatura. No presente enfoque, o conceito de calor antecede ao de temperatura. Neste enfoque, massa e energia são, sempre, as grandezas fundamentais.

O calor trocado desde o instante inicial, $t_{\#}$, até a um instante t pertencente ao tempo de existência do processo, é simbolizado $\Delta q(t) = q(t) - q_{\#}$, onde o calor $q_{\#}$ é trocado desde um momento referencial até ao instante inicial do processo, enquanto que o calor $q(t)$ é trocado desde o mesmo momento referencial até ao instante t .⁷ Arbitrando $q_{\#} = 0$, ou seja, arbitrando que o momento referencial seja $t_{\#}$, tem-se $\Delta q(t) = q(t)$.

2. A outra parcela não está sujeita a restrição alguma, logo pode envolver tanto a energia interna, quanto a energia de corpo rígido. É denominada **troca atérmica** ou **trabalho trocado** e é simbolizada $\Delta w_{tot}(t) = w_{tot}(t) - w_{tot\#}$ ou, analogamente ao colocado para o calor, arbitrando $w_{tot\#} = 0$ tem-se $\Delta w_{tot}(t) = w_{tot}(t)$. O trabalho, portanto, é uma forma de transmissão de energia sem a peculiaridade física, apresentada pelo calor, que impede a sua absorção ou emissão pela energia de corpo rígido. Por exemplo, imagine-se um chute numa bola. A maior parte do trabalho transferido à bola se transforma em energia de corpo rígido (translação e/ou rotação da bola), mas uma pequena parte se tranforma em energia interna (deformação da bola, no local do chute, sobreposta ao movimento necessário para que tal deformação não altere os momentos linear e angular da bola).

Sendo $\Delta E_{corpo\ rigidido}(t) = E_{corpo\ rigidido}(t) - E_{corpo\ rigidido\ \#}$ e $\Delta U(t) = U(t) - U_{\#}$ tem-se, então, o **balanceamento energético para sistema fechado**

$$\Delta E_{corpo\ rigidido}(t) + \Delta U(t) = \Delta q(t) + \Delta w_{corpo\ rigidido}(t) + \Delta w(t), \quad (1.28)$$

onde $\Delta w_{tot}(t) = \Delta w_{corpo\ rigidido}(t) + \Delta w(t)$ e $\Delta w(t)$ simboliza a parcela do trabalho que se transforma em energia interna, ou provém da energia interna (retornando ao exemplo da bola, a ausência de índice representa o trabalho correspondente à deformação da bola, no local do chute, sobreposta ao movimento necessário para que tal deformação não altere os momentos linear e angular da bola). Note que

⁷Energia interna, energia de corpo rígido, calor e trabalho (a ser definido logo a seguir) são, por definição, contínuos nos instantes terminais do tempo de existência do processo.

não há nenhuma peculiaridade física que distinga $\Delta w_{\text{corpo rígido}}(t)$ de $\Delta w(t)$. Em outras palavras, os diversos tipos de trabalhos (volumétrico, elétrico, magnético, gravitacional etc.) que podem ser trocados pela energia interna são os mesmos tipos de trabalhos que podem ser trocados pela energia de corpo rígido, enquanto que calor é uma energia fisicamente diferente de trabalho.

Exercício 1.6 Suponha-se que, sob determinadas condições, o gás He ($M_m = 4,003 \times 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1}$) em repouso possa ser considerado perfeito, sendo 400 m s^{-1} a velocidade média dos seus átomos. Calcule a energia interna de um mol de He, nestas condições.

O enunciado mais genérico e conceitual da **primeira lei da termodinâmica** afirma que

energia interna e energia de corpo rígido não se transformam diretamente uma na outra.

Portanto, junto com o balanceamento de energia para sistema fechado dado pela eq. 1.28, a primeira lei da termodinâmica implica em que:

1. Em um **sistema isolado** (sistema que não troca nem massa, nem energia com o seu exterior), tanto a energia de corpo rígido como a energia interna não se alteram no tempo.
2. A parcela $\Delta w_{\text{corpo rígido}}(t)$, do trabalho total, produz a mudança $\Delta E_{\text{corpo rígido}}(t)$ no valor da energia de corpo rígido e vice-versa. De fato, como a energia de corpo rígido não se pode alterar por meio de troca de calor, nem por meio de transformação em energia interna, ela apenas pode ser alterada por meio da parcela do trabalho que, no processo considerado, ou se transforma em energia de corpo rígido, ou provém desta energia do sistema.

Logo, o valor $\Delta E_{\text{corpo rígido}}(t) = \Delta w_{\text{corpo rígido}}(t)$ pode ser subtraído de ambos os lados da eq. 1.28, o que resulta na substituição desta equação pelo conjunto de duas equações

$$\begin{aligned} \Delta E_{\text{corpo rígido}}(t) &= \Delta w_{\text{corpo rígido}}(t) & \text{e} \\ \Delta U(t) &= \Delta q(t) + \Delta w(t). \end{aligned} \quad (1.29)$$

Impor ao sistema fechado as duas eqs. 1.29, separadamente, define o seu comportamento de modo muito mais restritivo do que impor apenas a soma das mesmas, dada pela eq. 1.28.

De fato, como a eq. 1.28 não considera a primeira lei da termodinâmica, durante o intervalo temporal desde $t_{\#}$ até t energia interna poderia se transformar em energia de corpo rígido e vice-versa, logo o calor $\Delta q(t)$ e o trabalho $\Delta w(t)$ transferidos durante este intervalo temporal poderiam, indiretamente, resultar em variação de energia de corpo rígido, enquanto que o trabalho $\Delta w_{\text{corpo rígido}}(t)$ poderia, indiretamente, resultar em variação de energia interna. Com isto, as duas eqs. 1.29 perderiam a validade, enquanto que a eq. 1.28, que continuaria válida, expressando apenas o princípio da conservação da energia (ou seja, que a variação no conteúdo energético do sistema fechado é igual à soma das trocas energéticas com o exterior).

Os princípios de conservação (do momento linear, do momento angular e da energia) formam o cerne da mecânica. Logo, a eq. 1.28 é uma expressão da mecânica, não da termodinâmica, uma vez que ela não considera a primeira lei da termodinâmica. A primeira das duas eqs. 1.29 também é objeto de estudo da mecânica. Não porque a mecânica considere a decomposição da eq. 1.28 nas duas eqs. 1.29, logo considere a primeira lei da termodinâmica, mas sim como um caso específico da eq. 1.28, no qual o sistema é um corpo rígido, logo não tem energia interna e não absorve nem emite calor. Aliás, o estudo da mecânica dos corpos rígidos é a parte inicial desta ciência.

Já a segunda das duas eqs. 1.29 é a expressão matemática da primeira lei da termodinâmica para sistemas fechados, sendo $\Delta U(t) = U(t) - U_{\#}$, $\Delta q(t) = q(t) - q_{\#}$ e $\Delta w(t) = w(t) - w_{\#}$. Lembrando que o tempo de existência do processo é o intervalo aberto $t_{\#} < t < t^{\#}$, as notações $U_{\#}$, $U^{\#}$, $q_{\#}$, $q^{\#}$ e $w_{\#}$, $w^{\#}$ são definidas por meio de limites, analogamente ao que foi feito nas eqs. 1.4 e 1.5, para as grandezas $N_{j\#}$, $N_j^{\#}$, $\xi_{\#}$ e $\xi^{\#}$. A partir deste ponto do texto,

as grafias ΔU , Δq e Δw ao invés de, respectivamente, $\Delta U(t)$, $\Delta q(t)$ e $\Delta w(t)$, indicarão que $t \rightarrow t^{\#}$, ou seja, indicarão que está sendo considerado o processo inteiro, desde o seu instante inicial até ao seu instante final.

Portanto, para o processo inteiro e adotando as convenções $q_{\#} = 0$ e $w_{\#} = 0$, a segunda entre as eqs. 1.29 é escrita

$$\Delta U = q + w \quad (\text{sistema fechado}). \quad (1.30)$$

A eq. 1.30 é a expressão mais usual da primeira lei da termodinâmica.

1.4.2 Trabalho, Calor, Energia Interna e Entalpia

Embora, em cada instante, a energia interna seja conhecida a menos de uma constante somativa, ela é uma função de estado, ou propriedade, extensiva aditiva do sistema. De fato, para determinar a diferença entre as energias internas nos momentos t_b e t_a , $\Delta U_{t_a \rightarrow t_b} = U_b - U_a$, sendo $t_{\#} < t_a \leq t \leq t_b < t^{\#}$, basta conhecer informações sobre o sistema nos instantes t_b e t_a . A energia interna, portanto, comporta-se como se comportariam o volume, a massa e a quantidade de matéria, se desejássemos determinar diferenças volumétricas, mássicas ou de quantidade de matéria entre os mesmos momentos, não obstante volume, massa e quantidade de matéria sejam, também, bem determinados a cada instante, ao contrário da energia interna. Note que é correta a frase “a energia interna do sistema no momento t ”, analogamente à frase que seria utilizada para o volume, a massa ou a quantidade de matéria.

Já o trabalho trocado, até cada instante, é bem determinado, assim como ocorre com o volume, a massa e a quantidade de substância, em cada instante (foi sublinhada a diferença na frase). Mas, ao contrário do que acontece com o volume, a massa e a quantidade de substância, para determinar a diferença entre os trabalhos realizados até os momentos t_b e t_a , $\Delta w_{t_a \rightarrow t_b} = w_b - w_a$, sendo $t_{\#} < t_a \leq t \leq t_b < t^{\#}$, não basta conhecer informações sobre o sistema nos instantes t_b e t_a . Portanto, o trabalho é uma função de processo. Analogamente, o calor também é uma função de processo. A expressão matemática da primeira lei da termodinâmica para sistemas fechados, dada

pela segunda entre as duas eqs. 1.29, mostra então que, entre os mesmos dois instantes t_b e t_a , o trabalho e o calor trocados entre o sistema e o seu exterior podem assumir infinitos valores diferentes, desde que todos eles resultem na mesma alteração de energia interna do sistema.

Mas este trabalho $\Delta w(t)$, que se transforma em energia interna e vice-versa, por razões históricas e também didáticas costuma ser decomposto em duas parcelas somativas, a saber, o **volumétrico**, $\Delta w_v(t)$ e o **não volumétrico**, $\Delta w_{nv}(t)$. Evidentemente, o trabalho volumétrico foi destacado de todos os outros tipos de trabalho, enquanto que o trabalho não volumétrico engloba todos os outros tipos de trabalho. A razão didática para este destaque encontra-se no fato de que, o que for colocado para o trabalho volumétrico, por analogia poderá ser estendido para qualquer outro tipo de trabalho. Tem-se, então,

$$\Delta w(t) = \Delta w_v(t) + \Delta w_{nv}(t). \quad (1.31)$$

A eq. 1.31 indica que a segunda entre as eqs. 1.29 pode ser escrita

$$\Delta U(t) = \Delta q(t) + \Delta w_v(t) + \Delta w_{nv}(t) \quad (\text{sistema fechado}). \quad (1.32)$$

Trabalho Volumétrico

A **potência volumétrica** trocada por um sistema piezostatizado (ver subseção 1.1.3) no instante t é dada por $\frac{dw_v}{dt} = -P' \frac{dV}{dt}$. Porém, o referido instante t não precisa pertencer ao tempo de existência, $t_{\#} < t < t^{\#}$, de um processo piezostatizado, porque P' pode variar ao longo deste intervalo temporal aberto, ao contrário do que se exige num processo piezostatizado. Além disto, o instante t considerado pode pertencer ao tempo de existência de um processo em cujos instantes terminais, $t_{\#}$ e $t^{\#}$, o sistema não seja nem piezostatizado, nem homogêneo, novamente ao contrário do que se exige num processo piezostatizado. Na expressão $\frac{dw_v}{dt} = -P' \frac{dV}{dt}$, o sinal negativo provém da convenção de que energia emitida pelo sistema apresenta sinal negativo, enquanto que energia absorvida pelo sistema apresenta sinal positivo.

Note que, dado um instante qualquer t pertencente ao intervalo temporal fechado $t_{\#} \leq t \leq t^{\#}$, geralmente o sistema não apresenta pressão homogênea neste momento, ou seja, geralmente a pressão $P = P(\vec{x}, t)$, neste instante t , não é a mesma em todos os pontos \vec{x} do sistema. Portanto, geralmente não existe a pressão P do sistema. Logo, considerando o par de imposições -piezostatização e homogeneidade bária-, um processo em cujo tempo de existência a potência volumétrica seja sempre definida permite sistemas do tipo $S_{sup}S_{hom}$, $S_{sup}N_{hom}$, $N_{sup}S_{hom}$ ou $N_{sup}N_{hom}$, nos instantes terminais e do tipo $S_{sup}S_{hom}$ ou $S_{sup}N_{hom}$, durante o tempo de existência do processo.

A expressão $\frac{dw_v}{dt} = -P' \frac{dV}{dt}$ implica em que, para tal processo,

$$\Delta w_v(t) = w_v(t) - w_{v\#} = \int_{w_{v\#}}^{w_v(t)} dw_v = \int_{t_{\#}}^t \frac{dw_v}{dt} dt = - \int_{t_{\#}}^t P' \frac{dV}{dt} dt = - \int_{V_{\#}}^{V(t)} P' dV, \quad (1.33)$$

onde as notações $V_{\#}$, $V^{\#}$, $P'_{\#}$ e $P'^{\#}$ são, novamente, definidas por meio de limites matemáticos. Na muito excepcional situação de P' ser constante durante todo o tempo de existência do processo, $t_{\#} < t < t^{\#}$, a eq. 1.33 mostra que $\Delta w_v = -P' \Delta V$, onde

$\Delta V = V^\# - V_\#$ (foi usada a convenção, já apresentada, de que a omissão da dependência temporal indica que está sendo considerado o processo inteiro). Note que a expressão $\Delta w_v = -P'\Delta V$ é válida para processo piezostatizado, mas não apenas para processo piezostatizado, porque para se chegar a ela nada precisou ser imposto ao sistema, referente aos instantes terminais do processo. Por outro lado, nos processos piezostatizadas o sistema é, em tais instantes, obrigatoriamente do tipo $S_{sup}S_{hom}$.

Outra particularização da eq. 1.33 pode ser obtida considerando que, ao longo do tempo de existência do processo, o sistema seja baricamente homogêneo. Logo, considerando que, durante este intervalo temporal aberto, o sistema sempre se encontre em equilíbrio mecânico, portanto $P = P'$ neste intervalo, mas não se exigindo a contância temporal da pressão. Neste caso, $\Delta w_v(t) = -\int_{V_\#}^{V(t)} P dV$. Note que esta expressão é válida para processo baricamente homogêneo, mas não apenas para processo baricamente homogêneo, porque para se chegar a ela nada precisou ser imposto ao sistema, referente aos instantes terminais do processo. Por outro lado, nos processos baricamente homogêneos o sistema é, em tais instantes, obrigatoriamente do tipo $S_{sup}S_{hom}$. Mas, se o processo for piezostatizado e, também, baricamente homogêneo, ele será um processo isobárico e $\Delta w_v = -P\Delta V$.

Como exemplo de aplicação da eq. 1.33, pode-se imaginar que o sistema seja o gás contido num cilindro provido de êmbolo móvel e que, desde um momento de referência até ao instante inicial do processo, um pino fixe o êmbolo em posição tal que o sistema se encontre numa pressão homogênea $P_\# = P'_{inicial} = 0,5MPa$, onde Pa é o símbolo da unidade de pressão no SI, denominada pascal, sendo $Pa = N m^{-2}$ (um múltiplo do pascal muito utilizado é o megapascal, tal que $1MPa = 1 \times 10^6 Pa$, porque o valor da pressão atmosférica situa-se próximo de $0,1MPa$).

No instante inicial o pino é retirado, causando a rápida expansão do sistema. O momento final ocorrerá quando, após o êmbolo ter sido novamente fixado, o gás se encontrar na pressão homogênea $P^\# = P'_{final} = 0,3MPa$. Supondo que, durante todo o tempo de existência do processo de expansão, $P' = 0,1MPa$, o trabalho volumétrico efetuado pelo sistema ao longo deste intervalo temporal aberto será $\Delta w_v = -0,1\Delta V$. No SI a unidade de volume é o m^3 e a unidade de trabalho é o J , sendo $J = Pa m^3$.

Note que, neste exemplo, $P'_\# = 0,1MPa \neq P'_{inicial} = 0,5MPa$ e $P'^\# = 0,1MPa \neq P'_{final} = 0,3MPa$, logo $P'(t)$ não é contínua nos instantes inicial e final (assim como acontece em cinética química, na verdade este é um modelo matemático aproximado, pois o que ocorre com P' é uma rápida alteração no seu valor). Já a pressão P do sistema não é homogênea durante todo o tempo de existência do processo, mas seus valores limites, para os instantes inicial e final, são respectivamente os valores homogêneos $P_\# = P'_{inicial} = 0,5MPa$ e $P^\# = P'_{final} = 0,3MPa$. Este exemplo serve, também, para sublinhar que,

neste texto, o símbolo # sempre representa um valor limite correspondente a uma sequência infinita de valores da variável subindexada ou superindexada por #. Os valores que formam a mencionada sequência são imagens de uma função cujos argumentos são os instantes pertencentes tempo de existência do processo, ou seja, pertencentes ao intervalo temporal aberto $t_\# < t < t^\#$. Quando os instantes tenderem para $t_\#$, a sequência tenderá a um limite

indexado por #, mas quando os instantes tenderem a $t^\#$, a seqüência tenderá a um limite superindexado por #.

Portanto, se em algum dos extremos, $t_\#$ ou $t^\#$, a citada função for descontínua (como acontece com P' no exemplo dado), mesmo assim o mencionado valor limite da sua imagem sempre existirá e será representado usando-se o símbolo # (como $P'_\# = P'^\# = 0,1\text{MPa}$, no exemplo dado). Outros valores da variável, porventura também correspondentes ao mesmo extremo do tempo de existência do processo, serão obrigatoriamente representados de alguma outra forma (como $P'_{inicial} = 0,5\text{MPa}$ e $P'_{final} = 0,3\text{MPa}$ no exemplo dado).

Entalpia

De acordo com a subseção 1.1.3, num processo piezostatizado $P_\# = P^\# = P'$, onde P' é constante para $t_\# \leq t \leq t^\#$. A eq. 1.33 mostra que, num processo piezostatizado,

$$\Delta w_v = -P'[V^\# - V_\#] = -(P^\#V^\# - P_\#V_\#) = -\Delta(PV). \quad (1.34)$$

A entalpia é uma propriedade do sistema cujo valor é

$$H = U + PV, \quad (1.35)$$

o que indica que apenas em sistemas baricamente homogêneos (pressão P sempre espacialmente constante, mas que se pode alterar ao longo do tempo de existência do processo), a entalpia é bem definida. A eq. 1.35 indica, também, que no SI a unidade da entalpia, da energia interna e do produto PV é a mesma, a saber, o J . Para um sistema fechado sob processo piezostatizado, a eq. 1.34 pode ser substituída na eq. 1.32, com $t \rightarrow t^\#$, produzindo

$$U^\# - U_\# = \Delta q + \Delta w_{nv} - (P^\#V^\# - P_\#V_\#)$$

ou, usando a eq. 1.35,

$$\Delta H = H^\# - H_\# = \Delta q + \Delta w_{nv} \text{ (sistema fechado sob processo piezostatizado)}. \quad (1.36)$$

Note que, analogamente ao mostrado pela eq. 1.32, a eq. 1.36 reflete o efeito conjunto da conservação da energia e da primeira lei da termodinâmica. A diferença encontra-se, apenas, no fato de que a eq. 1.32 é aplicável a qualquer processo que ocorra num sistema fechado (inclusive no caso específico em que a eq. 1.36 também pode ser aplicada), enquanto que a eq. 1.36 só pode ser usada quando um sistema fechado sofrer um processo piezostatizado.

Para os mesmos estados inicial e final, tanto a eq. 1.32 como a eq. 1.36 mostram que cada um dos termos do segundo membro da equação pode alterar-se de acordo com o específico processo ocorrido, embora a soma destes termos não se possa alterar. De fato, para os mesmos estados inicial e final, enquanto que ΔU fornece os imutáveis módulo e sentido da troca energética total efetuada entre o sistema e o exterior, ΔH fornece os imutáveis módulo e sentido de uma parte desta troca, a saber, $\Delta q + \Delta w_{nv}$, porque a outra parte, Δw_v , passou a ser também imutável, devido à imposição de que o processo seja piezostatizado.

Evidentemente, ter-se-á

$\Delta H = \Delta q$ quando $\Delta w_{nv} = 0$, num sistema fechado sob processo piezostatizado.

Este último resultado é muito usado em termoquímica, onde frequentemente subentende-se que as reações ocorram num sistema fechado sob processo piezostatizado que não troque potência não volumétrica com o seu exterior. Finalmente, num sistema fechado sob processo piezostatizado cuja única potência trocada com seu exterior seja volumétrica e cujas paredes sejam perfeitos isolantes térmicos, a entalpia não se altera no tempo. Portanto, neste específico sistema fechado a entalpia tem o mesmo comportamento que, num sistema isolado, é apresentado pela energia interna. Em química, os processos piezostatizado em sistema fechado e a propriedade entalpia são de fundamental importância.

1.4.3 Entropia e Energias de Helmholtz e de Gibbs

Suponha-se uma bola com um plano diametral imaginário que a separe nos compartimentos de igual volume *I* e *II*, em cujo interior movimentem-se ao acaso dois pontos matemáticos indistinguíveis *x* e *y*. Considere-se igual a probabilidade de acontecer qualquer um entre os quatro **sub-estados** “*x* em *I*, *y* em *II*”, “*y* em *I*, *x* em *II*”, “*x* e *y* em *I*, nada em *II*” e “nada em *I*, *x* e *y* em *II*”. Entretanto, porque os dois primeiros sub-estados são indistinguíveis entre si, existem os três **estados** “um ponto em *I*, um em *II*”, “dois pontos em *I*, nenhum em *II*” e “nenhum ponto em *I*, dois em *II*”, tendo o primeiro, em cada instante, duas vezes mais probabilidade de ocorrência do que cada um dos outros dois.

Suponha-se, agora, que os $52! = 8,066 \times 10^{67}$ possíveis ordenamentos de um baralho de cartas sejam os sub-estados, enquanto que os estados sejam o baralho ordenado (antes de tirado o lacre) e desordenado [qualquer um dos outros ($52! - 1$) possíveis ordenamentos]. Considere-se, também, que todos os sub-estados tenham igual probabilidade de serem encontrados, após embaralhamento. Então, a probabilidade do estado ordenado ocorrer, após embaralhamento, será $52! - 1$ vezes menor do que a de aparecer o desordenado. Note que: (1) a razão entre as duas probabilidades favorece de forma tão exagerada ao estado desordenado, que se pode afirmar ser impossível que o estado ordenado seja encontrado após o embaralhamento; (2) é totalmente arbitrário o uso do adjetivo ordenado para designar a específica sequência de cartas existente antes de ser tirado o lacre e, por isto, convém não afirmar que a ordem tenda à desordem.

O princípio da **igual probabilidade ‘a priori’** é aplicado sempre que não exista informação capaz de privilegiar um ou mais eventos, em relação aos demais eventos permitidos. Por definição, ele é aplicável aos sub-estados e as diferenças de probabilidade entre os estados são devidas exclusivamente às diferentes quantidades de sub-estados agrupados nos estados. A situação colocada no primeiro parágrafo é análoga àquela com que trabalha a mecânica quântica, ciência aplicável a corpos formados por poucas partículas (dezenas, centenas, milhares etc.). A situação colocada no segundo parágrafo é análoga àquelas com que trabalham as teorias clássicas, aplicáveis a corpos cujas quantidades de partículas são da ordem do valor numérico da constante de Avogadro.

A situação colocada no segundo parágrafo exemplifica o fato de que leis clássicas bem estabelecidas, como a dos objetos não levitarem, na verdade refletem imensas probabi-

lidades relativas entre estados. Tais situações somente ocorrem quando a quantidade de sub-estados com igual probabilidade ‘a priori’ de acontecer for extremamente elevada, o que não acontece no exemplo do primeiro parágrafo. Como num sistema o número de partículas é da ordem do valor numérico da constante de Avogadro, a quantidade de sub-estados é colossal e as probabilidades relativas de existência dos estados plenamente justificam a **segunda lei da termodinâmica**, a qual afirma que

*todo sistema fechado poder-se-á alterar no tempo somente se for para atingir um estado com uma quantidade enormemente maior de sub-estados do que aquele em que o sistema inicialmente se encontrar. O estado provido de quantidade enormemente maior de sub-estados, entre todos os estados alcançáveis a partir do estado inicial e permitidos pelas condições às quais o sistema estiver submetido, é denominado **estado estável** do sistema, para o estado inicial e as condições dadas. Uma vez atingido o estado estável, este não mais se modificará, a não ser que as condições às quais o sistema se encontrar submetido mudem de modo a que o citado estado não mais seja estável.*

Deve-se informar que, para as mesmas condições às quais o sistema estiver submetido, mais de um estado pode corresponder à mesma quantidade de sub-estados. Portanto, o estado estável pode ser mais do que um só. Mas as condições iniciais do sistema, em geral, tornam apenas um deles alcançável. É isto, por exemplo, o que acontece com as reações químicas costumeiras. Convém sublinhar que jamais, em hipótese alguma um sistema evoluirá de um estado estável para outro não estável, independentemente do que for feito com o sistema. Um sistema somente sai de um estado estável se as condições às quais o sistema se encontrar submetido forem alteradas de modo a tornar não estável tal estado em relação a algum outro, que passa a ser o novo estado estável.

A **entropia** é uma propriedade do sistema cujo valor é representado por S . Ela existe em qualquer sistema, assim como acontece, por exemplo, com o volume e com a energia interna. Mas,

exclusivamente quando o sistema for isolado, a entropia será uma medida da quantidade de sub-estados correspondente a cada estado do sistema.

Portanto, a segunda lei da termodinâmica exige que

a entropia de um sistema isolado jamais diminua com o passar do tempo,

o que pode ser matematicamente escrito

$$\Delta S = S^\# - S_\# \geq 0 \quad (\text{sistema isolado}). \quad (1.37)$$

Logo, num sistema isolado as duas leis da termodinâmica podem ser condensadas no único enunciado:

num sistema isolado, a energia de corpo rígido mantém-se temporalmente constante e a energia interna pode redistribuir-se sem alterar a sua quantidade total, até que a entropia atinja um máximo.

No SI, a unidade de entropia é $J K^{-1}$.

Sendo T o valor da temperatura absoluta, para sistemas termicamente homogêneos define-se a propriedade energia de Helmholtz,

$$A = U - TS \quad (1.38)$$

e, para sistemas termobaricamente homogêneos, define-se a propriedade energia de Gibbs,

$$G = U + PV - TS = H - TS = A + PV. \quad (1.39)$$

No SI, a unidade de T é o grau Kelvin e a unidade de todas as parcelas, nas eq. 1.38 e 1.39, é o J . Para qualquer processo efetuado em sistema isolado, a segunda lei da termodinâmica implica na validade da eq. 1.37. Mas, para um processo termostatizado (subseção 1.1.3) efetuado em sistema fechado, a segunda lei da termodinâmica implica na validade de

$$\Delta A = A^\# - A_\# \leq \Delta w \quad (\text{processo termostatizado em sistema fechado}). \quad (1.40)$$

A expressão matemática 1.40 indica que o trabalho trocado durante o específico processo citado apresenta uma cota inferior máxima igual a ΔA . Logo, quando tal cota for negativa existe um valor máximo para o trabalho produzido, enquanto que se ela for positiva existe um valor mínimo para o trabalho absorvido. Evidentemente, se o processo mencionado for, adicionalmente, também isocórico (num processo isocórico o volume é mantido constante durante todo o tempo de existência do processo), as igualdades 1.33 e 1.31 mostram que a expressão 1.40 poderá ser escrita

$$\Delta A = A^\# - A_\# \leq \Delta w_{nv} \quad (\text{processo termostatizado isocórico em sistema fechado}). \quad (1.41)$$

Considerando a eq. 1.34, para um processo piezostatizado tem-se $\Delta w_v = -\Delta(PV)$ logo, de acordo com a eq. 1.31, em tal processo $\Delta w = \Delta w_{nv} - \Delta(PV)$. Este resultado pode ser substituído na eq. 1.40, obtendo-se que, para um processo termopiezostatizado efetuado em sistema fechado, $\Delta A \leq \Delta w_{nv} - \Delta(PV)$ ou, usando a eq. 1.39,

$$\Delta G = G^\# - G_\# \leq \Delta w_{nv} \quad (\text{processo termopiezostatizado em sistema fechado}). \quad (1.42)$$

Evidentemente, se não existir trabalho não volumétrico as expressões matemáticas 1.41 e 1.42 serão respectivamente escritas

$$\Delta A = A^\# - A_\# \leq 0 \quad \text{e} \quad \Delta G = G^\# - G_\# \leq 0. \quad (1.43)$$

A expressão 1.43, em termos de A , indica que

fixados ambos os valores da temperatura homogênea e do volume de um sistema fechado que não troque potência não volumétrica com o seu exterior, o sistema se encontrará em estado estável quando sua energia de Helmholtz for mínima.

Evidentemente, isto acontece porque, quando dois estados de um sistema fechado que não troque potência não volumétrica com o seu exterior apresentarem o mesmo volume e a mesma temperatura homogênea, tais estados sempre poderão ser interligados por meio de um processo termostatizado isocórico. Por outro lado, a expressão 1.43, em termos de G , mostra que

fixados ambos os valores da temperatura homogênea e da pressão também homogênea de um sistema fechado que não troque potência não volumétrica com o seu exterior, o sistema se encontrará em estado estável quando a sua energia de Gibbs for mínima.

Analogamente ao que foi dito para a energia de Helmholtz, isto acontece porque, quando dois estados de um sistema fechado que não troque potência não volumétrica com o seu exterior apresentarem a mesma pressão homogênea e a mesma temperatura homogênea, tais estados sempre poderão ser interligados por meio de um processo termopiezostatizado.

De acordo com a segunda lei da termodinâmica, nas condições para as quais a estabilidade corresponde ao estado de máxima entropia, as quais são as condições de um sistema isolado, tal estado apresenta uma quantidade de sub-estados enormemente maior do que qualquer outro estado permitido e obtível a partir do estado inicial do sistema. Analogamente, nas condições para as quais a estabilidade respectivamente corresponde à energia de Helmholtz ou de Gibbs mínima, novamente o estado estável apresenta uma quantidade enormemente maior de sub-estados. Portanto,

exclusivamente quando o sistema for fechado, não trocar potência não volumétrica com o seu exterior, sua temperatura for homogênea e fixa no tempo e seu volume também for fixo no tempo, o simétrico⁸ da energia de Helmholtz será uma medida da quantidade de sub-estados correspondente a cada estado do sistema.

Além disto,

exclusivamente quando o sistema for fechado, não trocar potência não volumétrica com o seu exterior, sua temperatura e sua pressão forem ambas homogêneas e fixas no tempo, o simétrico da energia de Gibbs será uma medida da quantidade de sub-estados correspondente a cada estado do sistema.

1.5 Equilíbrio Químico

1.5.1 Afinidade Química

Na subseção 1.4.3 foi mostrado que, para um processo termopiezostatizado em sistema fechado, o trabalho não volumétrico entre os instantes inicial e final do processo apresenta como cota inferior máxima a variação de energia de Gibbs ocorrida entre estes instantes terminais. Este fato foi sinteticamente representado pela expressão matemática 1.42, a seguir transcrita:

$$\Delta G = G^\# - G_\# \leq \Delta w_{nv}.$$

⁸Simétrico de um real é outro real com o mesmo valor absoluto, mas sinal contrário.

Mas a eq. 1.36, deduzida na subseção 1.4.2 e a seguir transcrita, é válida para processo piezostatizado em sistema fechado, logo também é válida para processo termopiezostatizado em sistema fechado:

$$\Delta H = H^\# - H_\# = \Delta q + \Delta w_{nv}.$$

Enquanto que a penúltima expressão destacada reflete a segunda lei para este processo específico, a última representa a primeira lei para este mesmo processo. Evidentemente, ambas as expressões podem ser divididas por $\Delta t = t^\# - t_\#$, respectivamente produzindo

$$\frac{\Delta G}{\Delta t} \leq \frac{\Delta w_{nv}}{\Delta t} \quad \text{e} \quad \frac{\Delta H}{\Delta t} = \frac{\Delta q}{\Delta t} + \frac{\Delta w_{nv}}{\Delta t}. \quad (1.44)$$

Adicionalmente, imponha-se que, nos instantes inicial e final do processo, o estado do sistema seja completamente determinado a partir, respectivamente, do conjunto de valores $\langle T_\#, P_\#, N_{1\#}, \dots, N_{J\#} \rangle$ e $\langle T^\#, P^\#, N_{1^\#}, \dots, N_{J^\#} \rangle$. Isto implica em que os valores da energia de Gibbs, nos instantes inicial e final do processo, sejam imagens de uma função cujo argumento seja, respectivamente, o conjunto de valores $\langle T_\#, P_\#, N_{1\#}, \dots, N_{J\#} \rangle$ e $\langle T^\#, P^\#, N_{1^\#}, \dots, N_{J^\#} \rangle$. Analogamente para a entalpia e para qualquer outra propriedade do sistema. Para que esta imposição seja satisfeita é necessário e suficiente que, em cada um destes dois instantes, o sistema seja constituído por uma única fase (subseção 1.1.2) ou, pelo menos, que um número finito delas constituam um sistema **termobárica e quimicamente homogêneo**, também chamado **sistema em equilíbrio de fases**. Por definição,

um sistema termobaricamente homogêneo será, além disto, também quimicamente homogêneo no instante t se, neste instante, sem que ocorra qualquer impecílio à livre transferência de massa entre quaisquer dois pontos do sistema, for nulo o fluxo de massa de toda espécie química W_j presente no sistema, entre quaisquer dois pontos do sistema (não houver difusão).⁹

Desprezando a gravidade, no que se refere à não homogeneidade bárica por ela produzida, o que foi descrito nos dois parágrafos anteriores é um processo reacional real cuja execução é extremamente comum em laboratório. Ele será, a partir deste ponto do texto, denominado **processo químico básico** (esta denominação não é geral, tendo sido criada especificamente para este texto, para simplificar a sua redação).

⁹(I) Deve ser ressaltado que, nesta definição, a palavra “fluxo” indica uma desigualdade, da ordem do valor numérico da constante de Avogadro, entre a quantidade de partículas de determinada espécie química que, por unidade macroscópica de tempo e de área (no SI, respectivamente s e m^2), atravessa uma imaginária superfície num sentido e a quantidade que atravessa no sentido oposto. (II) O **potencial químico** da j -ésima espécie química presente no sistema termobaricamente homogêneo, geralmente grafado μ_j , é uma propriedade intensiva específica desta substância. A homogeneidade química desta substância ocorrerá no instante t se, neste momento, o seu potencial químico for homogêneo. A homogeneidade química do sistema, ou seu equilíbrio de fases, ocorrerá no instante t se, neste momento, o potencial químico de toda espécie química presente no sistema for homogêneo (não houver difusão). Neste caso, conforme colocado, será nulo o fluxo de massa de toda espécie química, entre quaisquer dois pontos do sistema. Determinada substância será quimicamente estacionária no instante t se, neste momento, a derivada parcial temporal do seu potencial químico for nula em todos os pontos do sistema. Um sistema será quimicamente estacionário no instante t se, neste momento, ele for quimicamente estacionário em relação a todas as espécies químicas presentes no sistema.

Conforme já colocado na subseção 1.1.3, processos nos quais a temperatura e a pressão sejam considerados constantes tanto espacial como temporalmente, durante todo o tempo de existência do processo e inclusive nos seus instantes terminais, são chamados isotermobáricos. Os processos químicos básicos isotermobáricos que mantêm o sistema quimicamente homogêneo durante todo o tempo de existência do processo e inclusive nos seus instantes terminais, formam um subconjunto específico de processos químicos básicos. Um processo pertencente a este subconjunto específico será, a partir deste ponto do texto, denominado **processo químico ideal** (novamente, esta denominação não é geral, tendo sido criada especificamente para este texto, para simplificar a sua redação).

Evidentemente, todas as características que, para os processos químicos básicos, são aplicáveis somente nos instantes terminais, no caso dos processos químicos ideais tais características são, também, aplicáveis ao longo de todo o tempo de existência do processo, $t_{\#} < t < t^{\#}$. Logo, as eqs. 1.44 são válidas para os processos químicos ideais. Mas, para processos químicos ideais pode-se, também, aplicar as eqs. 1.44 a qualquer intervalo temporal $\Delta t = t_b - t_a$, onde $t_{\#} < t_a \leq t \leq t_b < t^{\#}$, não apenas ao intervalo $\Delta t = t^{\#} - t_{\#}$. Pode-se, portanto, fazer Δt tender para zero, em torno de qualquer instante t escolhido, pertencente ao tempo de existência do processo químico ideal, obtendo-se respectivamente

$$dG/dt \leq dw_{nv}/dt \quad e \quad dH/dt = dq/dt + dw_{nv}/dt, \quad \text{se } t_{\#} < t < t^{\#} \quad (1.45)$$

(estas derivadas são definidas apenas à direita em $t_{\#}$ e apenas à esquerda em $t^{\#}$, logo estas derivadas não são definidas nos instantes terminais do processo). Além disto, para este processo tem-se

$$G(t) = G(N_1(t), \dots, N_J(t)) \quad e \quad H(t) = H(N_1(t), \dots, N_J(t)), \quad \text{se } t_{\#} \leq t \leq t^{\#}. \quad (1.46)$$

Note que, nas eqs 1.46, a temperatura e a pressão homogêneas não participam dos argumentos das funções porque são temporalmente constantes.

Suponha que todas as quantidades de matéria de reagentes e produtos que, num instante t , estejam presentes num sistema reacional fechado, grafadas $N_j(t)$ para $j = 1, 2, \dots, J$ e $\nu_j \neq 0$, sejam bem determinadas pelo valor da variável $\xi(t)$, por meio da eq. 1.7, a seguir transcrita:

$$N_j(t) = N_{j\#} + \nu_j \xi(t) .$$

Isto ocorrerá sempre que a eq. 1.3 for válida. Portanto, em um **processo químico ideal no qual não haja acúmulo de intermediários** tem-se

$$G(t) = G(\xi(t)) \quad e \quad H(t) = H(\xi(t)), \quad \text{se } t_{\#} \leq t \leq t^{\#}. \quad (1.47)$$

Lançando-se valores G como ordenadas e valores ξ como abcissas, a curva obtida informa o valor da energia de Gibbs do sistema para cada grau de avanço absoluto do processo químico ideal no qual não há acúmulo de intermediários. Durante todo o tempo de existência do processo tal curva é contínua e não apresenta ângulos, logo durante todo este intervalo temporal existe, para cada valor ξ , a derivada $dG/d\xi$. A derivada

$dG/d\xi$ é o valor da taxa de variação da energia de Gibbs com o avanço isotermobárico da reação, no instante t pertencente ao tempo de existência de um

*processo que ocorra em sistema fechado, mantendo a homogeneidade química do sistema e sem acúmulo de intermediários. O simétrico desta taxa é chamado **afinidade química** da reação.*

Ao contrário das denominações processo químico básico e processo químico ideal, a denominação afinidade química é de aceitação geral. Sua unidade é a de energia por quantidade de matéria, logo $J mol^{-1}$ no SI.

Mas, porque $d\xi/dt > 0$ (eq. 1.18) e $dG/dt = (dG/d\xi)(d\xi/dt)$, as derivadas $dG/d\xi$ e dG/dt não podem apresentar sinais opostos, durante o tempo de existência do processo. Além disto, para um mesmo dG/dt o módulo de $dG/d\xi$ aumentará na mesma proporção em que $d\xi/dt$ diminuirá, ou diminuirá na mesma proporção em que $d\xi/dt$ aumentará, quando os coeficientes estequiométricos forem, todos eles, multiplicados por um escalar positivo. Por isto, o módulo de $dG/d\xi$, mas não o seu sinal, depende do conjunto de coeficientes estequiométricos arbitrariamente escolhido para a reação considerada.

Portanto, de acordo com a primeira das eqs. 1.45, num processo químico ideal no qual não haja acúmulo de intermediários, se em determinado momento $dw_{nv}/dt \leq 0$ ter-se-á $dG/d\xi \leq 0$ (afinidade química não negativa) naquele instante e, somente quando $dw_{nv}/dt > 0$, poder-se-á ter $dG/d\xi > 0$ (afinidade química negativa; evidentemente, quando $dw_{nv}/dt > 0$ também poder-se-á ter $dG/d\xi = 0$ e $dG/d\xi < 0$). Isto indica que G diminuirá, com o avanço da reação, em qualquer momento no qual esta causar produção de potência não volumétrica e que G poderá aumentar, com o avanço, em algum momento no qual haja consumo de potência não volumétrica.

Um estado do sistema no instante t , pertencente ao tempo de existência $t_{\#} < t < t^{\#}$ do processo descrito, é dito **exergônico** se $dG/d\xi < 0$ e **endergônico** quando $dG/d\xi > 0$.¹⁰ Logo, um estado endergônico só será possível se, naquele instante, houver uma potência $dw_{nv}/dt > 0$ (por exemplo, se naquele instante o sistema absorver uma potência elétrica). Um estado exergônico possibilitará que, no instante que lhe corresponder, $dw_{nv}/dt < 0$ (por exemplo, que naquele instante o sistema emita uma potência elétrica), embora também possa ocorrer com $dw_{nv}/dt \geq 0$. Portanto, apenas num estado exergônico potência elétrica pode ser produzida, embora esta produção muitas vezes não aconteça (no estudo da eletroquímica, será mostrado como potência elétrica pode ser obtida). Num estado exergônico a reação avança **espontaneamente**, o que significa que, para avançar, a reação não exige gasto de potência não volumétrica.

Na curva obtida lançando-se valores G como ordenadas e valores ξ como abcissas

¹⁰Não confundir com exotérmico e endotérmico. Estes últimos conceitos se referem à segunda das eqs. 1.45, para o caso em que $dw_{nv}/dt = 0$. Nesta situação, dH/dt é igual a dq/dt e o estado do sistema é dito exotérmico quando $dH/dt < 0$ e endotérmico quando $dH/dt > 0$.

pode aparecer um mínimo, onde necessariamente tem-se $dG/d\xi = 0$. O sistema é dito em **equilíbrio químico** quando $dG/d\xi = 0$. O grau de avanço absoluto da reação, no equilíbrio químico, será simbolizado ξ^{eqq} . O ramo da curva à esquerda do mínimo contém os estados exergônicos do sistema ($\xi < \xi^{eqq}$, logo mistura reacional mais rica em reagentes do que a de equilíbrio químico), enquanto que aquele à direita engloba os endergônicos ($\xi > \xi^{eqq}$, logo mistura reacional mais rica em produtos do que a de equilíbrio químico). Ao se passar um espelho vertical por ξ^{max} obtém-se, como imagem especular da curva original, uma nova curva que representa a variação da energia de Gibbs com o avanço da reação reversa à original, representada pelo superíndice r . Matematicamente, a nova curva relaciona-se à primeira por meio da igualdade $G^r(\xi^r) = G(\xi)$, desde que $\xi^r = \xi^{max} - \xi$ (logo, $\xi_{\#}^r = \xi^{max} - \xi_{\#} = 0$ e $\xi^{r\ max} = \xi^{max} - \xi_{\#} = \xi^{max}$).

Entretanto, nem sempre a curva apresenta este mínimo, ou seja, nem sempre $t^{\#}$ ocorre após o equilíbrio químico. Convém lembrar que a definição dos instantes inicial e final é arbitrária e, de fato, pode-se interromper um processo químico espontâneo antes que o equilíbrio químico seja atingido, por exemplo, aplicando-se ao sistema uma potência elétrica adequada. Logo, um ramo exergônico pode interromper-se antes de atingir o equilíbrio químico. Neste caso, ao se passar um espelho vertical por ξ^{max} , obtém-se um ramo endergônico que inicia-se após o equilíbrio químico, uma vez que a imagem especular de um ramo exergônico é um ramo endergônico que representa a reação reversa àquela correspondente ao ramo exergônico. Por outro lado, se nenhuma potência não volumétrica puder ser trocada entre o sistema e seu exterior, ξ^{max} e $\xi_{\#}^r$ ocorrem exatamente no equilíbrio químico.

Deve-se notar que o tempo jamaiz retrocede e, como $d\xi/dt > 0$, o grau de avanço absoluto, também, jamaiz retrocede. Por isto, nas curvas antes mencionadas, o ponto pode permanecer parado ou mover-se para a direita, mas jamaiz se move para a esquerda. Um mesmo estado do sistema aparece representado sobre a curva arbitrariamente considerada referente à reação direta e, também, sobre aquela que representa a correspondente reação reversa. A escolha da curva não depende do estado, mas sim do processo que se considere nele termine, ou nele se inicie, ou por ele passe. Isto acontece porque o ponto (representação do estado) não determina a curva (representação do processo) a que pertence.

De fato, se o ponto for considerado o estado final, ou o estado inicial, ou um estado intermediário de um processo que exige que trabalho não volumétrico seja injetado no sistema, será fisicamente válida a curva na qual o ponto aparecer no ramo endergônico. Por outro lado, se o ponto for considerado o estado final, ou o estado inicial, ou um estado intermediário de um processo que não exige que trabalho não volumétrico seja injetado no sistema (trabalho não volumétrico pode até ser injetado, mas isto não é exigido para que o processo ocorra), será fisicamente válida a curva na qual o ponto aparecer sobre o ramo exergônico.

Por exemplo, se for interrompida a corrente elétrica que estava impulsionando para cima um ponto em um ramo endergônico, o ponto correspondente ao instante da interrupção será o final de um processo endergônico e o inicial de um exergônico, o que exige mudança de curva para representar o processo após a interrupção (lembrar que o ponto

jamais se move para a esquerda). Analogamente, se for conectada uma corrente elétrica capaz de fazer retroceder um ponto que vinha descendo um ramo exergônico, o ponto correspondente ao instante da conexão será o final de um processo exergônico e o inicial de um endergônico, o que exige mudança de curva para representar o processo após a conexão.

Equilíbrio químico não é o mesmo que **equilíbrio cinético**. No equilíbrio cinético, $dN_j/dt = 0$, para $j = 1, \dots, J$, o que equivale a considerar que, no equilíbrio cinético, as velocidades das reações direta e reversas são iguais. Evidentemente, no equilíbrio cinético $d\xi/dt = 0$ logo, de acordo com a eq. 1.18, estados de equilíbrio cinético não pertencem ao tempo de existência do processo, mas o processo pode tender ao equilíbrio cinético no instante inicial (derivada à direita), ou no instante final (derivada à esquerda), ou em ambos. Note que, como $dG/dt = (dG/d\xi)(d\xi/dt)$, quando o processo tender ao equilíbrio cinético a derivada dG/dt tenderá a se anular, independentemente do valor a que tenda a afinidade química. Por outro lado, no equilíbrio químico $dG/dt = 0$, independentemente do equilíbrio químico ocorrer no instante inicial, final, ou num instante qualquer pertencente ao tempo de existência do processo.

Substituindo $dG/dt = (dG/d\xi)(d\xi/dt)$ na primeira entre as expressões 1.45 e impondo $\frac{dw_{n.v}}{dt} = 0$, tem-se $\frac{dG}{d\xi} \frac{d\xi}{dt} \leq 0$. Como $\frac{d\xi}{dt} > 0$ durante o tempo de existência do processo, um sistema que não troque potência não volumétrica com seu exterior ou encontra-se em seu estado estável, ou nele ocorre um processo exergônico que tende ao equilíbrio cinético no seu instante final, no qual, conforme já antecipado, há equilíbrio químico. Havendo o estado de equilíbrio químico, por definição ele coincide com o estado de mínima energia de Gibbs mas, de acordo com a segunda lei da termodinâmica, o estado de mínima energia de Gibbs somente é o estado estável se o sistema não puder trocar potência não volumétrica com seu exterior, conforme imposto no início deste parágrafo.

Quando for inexistente um dos ramos da curva obtida lançando-se valores G como ordenadas e valores ξ como abcissas, ou mesmo quando um ramo apresentar comprimento desprezível em relação ao outro, a reação será dita **irreversível**. Caso contrário, ela será considerada **reversível**. Portanto, quando a reação química for reversível existirão graus de avanço correspondentes a ambos os sinais de $dG/d\xi$, para a reação direta, enquanto que, no caso da irreversível, a faixa de graus de avanço correspondente a um dos sinais $dG/d\xi$, da reação direta, será inexistente, ou de extensão desprezível em relação à outra faixa. Note que o conceito de reversibilidade e irreversibilidade de uma reação química foi apresentado usando-se exclusivamente a reação direta, portanto sem envolver a reação reversa. Este conceito considera reversível a reação cujo sentido espontâneo possa ser revertido usando-se, exclusivamente, alteração na composição do sistema (portanto, sem utilizar potência não volumétrica).

Todos estes importantes conceitos referem-se a processos químicos ideais, nos quais não haja acúmulo de intermediários. Mas processos isotermobáricos em sistemas fechados quimicamente homogêneos são abstrações matemáticas (subseção 1.1.2). Embora os processos químicos básicos sejam reais, portanto não sejam isotermobáricos em sistemas fechados quimicamente homogêneos, eles podem ser aproximadamente isotermobáricos em sistemas fechados quimicamente homogêneos, ou seja, podem ser aproximadamente processos químicos ideais. Para isto é necessário que, a cada instante do tempo de existência do processo:

1. as velocidades de homogeneização espacial da pressão e da temperatura sejam tão superiores à velocidade de avanço absoluto da reação (subseção 1.2.5) que, aproximadamente, durante todo o processo reacional o sistema apresente temperatura e pressão espacial e temporalmente constantes;
2. sempre que mais do que uma fase estejam presentes, a homogeneidade química se estabeleça com velocidade muito superior à velocidade de avanço absoluto da reação.

Portanto, o quanto um processo químico básico se aproxime, ou não, de um processo químico ideal, isto depende de quais sejam algumas proporções entre velocidades referentes ao processo real.

Independentemente, porém, de quanto o processo real se aproxime, ou não, do processo ideal, os estados terminais do processo real sempre pertencem a um hipotético processo ideal, embora isto não aconteça com os estados intermediários do processo real. Este hipotético processo ideal é aquele ao qual o processo real tenderia, quando as proporções entre velocidades citadas nos itens 1 e 2 do parágrafo anterior levassem o processo real a se aproximar de um processo ideal. Portanto,

os pontos $\langle \xi_{\#}, G_{\#} \rangle$ e $\langle \xi^{\#}, G^{\#} \rangle$, referentes aos instantes terminais do específico processo químico básico sem acúmulo de intermediários considerado (processo real), pertencem à única e bem definida curva G contra ξ que corresponde ao imaginário processo químico ideal que é o limite (único e bem definido) ao qual tenderá o processo real, quando a sua velocidade de avanço tender para zero.

Exercício 1.7 *Esboce o gráfico $G \times \alpha$ de um processo químico ideal no qual não haja acúmulo de intermediários, considerando conhecidos o gráfico $G \times \xi$, o conjunto de coeficientes estequiométricos da reação e as quantidades de matéria inicial e final de um dos reagentes ou produtos. Para isto, lembre que $\alpha(t)\xi^{max} = \xi(t)$ (eq. 1.10) e que $N_j^{\#} = N_{j\#} + \nu_j \xi^{max}$ (eq. 1.9), logo lembre que, se forem fixados $N_{j\#}$, $N_j^{\#}$ e o conjunto de coeficientes estequiométricos da reação, ξ e α serão proporcionais. Suponha a existência de um valor α^{eq} , correspondente ao equilíbrio químico e tal que $0 < \alpha^{eq} < 1$. Identifique as regiões exergônica e endergônica da curva e compare com o carregar e o descarregar de uma bateria elétrica. Esboce, em seguida, também o gráfico relativo à reação reversa, onde $\alpha_{reversa} = 1 - \alpha$ e identifique as regiões exergônica e endergônica deste último gráfico.*

1.5.2 Constante de Equilíbrio

Define-se a **energia de Gibbs padrão de reação** de um processo químico básico

$$\Delta_r G^{\ominus} = \sum_{j=1}^J \nu_j \Delta_f G_j^{\ominus} , \quad (1.48)$$

onde $\Delta_f G_j^{\ominus}$ é um valor tabelado chamado **energia de Gibbs padrão de formação** do reagente ou produto W_j . Trabalha-se com estas últimas energias de forma análoga a como foi explicado, no ensino médio, para as correspondentes **entalpias padrão de formação**, $\Delta_f H_j^{\ominus}$. Ressalte-se que:

1. Os valores $\Delta_f G_j^\ominus$ dependem do valor da temperatura homogênea comum aos estados inicial e final do processo. Portanto, na eq. 1.48, $\Delta_r G^\ominus$ e todos os $\Delta_f G_j^\ominus$ necessariamente referem-se a esta temperatura.
2. Todas as parcelas da eq. 1.48 não dependem do valor da pressão homogênea comum aos estados inicial e final do processo, porque tais parcelas são definidas para estados padrões referentes à temperatura considerada.
3. A energia de Gibbs padrão de formação de um elemento no seu estado estável é, por definição, nula em qualquer temperatura.
4. No SI, tanto a unidade de $\Delta_r G^\ominus$ como de $\Delta_f G_j^\ominus$ é $J mol^{-1}$ (ν_j é adimensional).

Para um processo químico ideal no qual não haja acúmulo de intermediários define-se, também, o adimensional quociente de reação

$$Q = \exp \left(\frac{\frac{dG}{d\xi} - \Delta_r G^\ominus}{RT} \right), \quad \text{logo} \quad \frac{dG}{d\xi} = \Delta_r G^\ominus + RT \ln Q. \quad (1.49)$$

A eq. 1.48 claramente indica que, fornecida uma determinada equação química e a temperatura homogênea dos estados inicial e final do processo, o valor $\Delta_r G^\ominus$ é único e bem determinado, não se alterando durante o tempo de existência do processo. Logo, o valor de $\Delta_r G^\ominus$ não depende do valor ξ . Por outro lado, na subseção 1.5.1 percebe-se que o valor $dG/d\xi$ depende fortemente de ξ , o que mostra que Q depende de ξ . De fato, como $G = G(\xi)$, tem-se $\frac{dG}{d\xi} = \frac{dG}{d\xi}(\xi)$ e, como consequência, $Q = Q(\xi)$. Todas as parcelas, na segunda entre as eqs. 1.49, apresentam a unidade $J mol^{-1}$, no SI. Evidentemente, esta é também a unidade das entalpias padrão de formação, $\Delta_f H_j^\ominus$.

A segunda entre as eqs. 1.49 também mostra que, para um processo químico ideal no qual não haja acúmulo de intermediários, a definição de equilíbrio químico pode ser alternativamente escrita

$$dG/d\xi = 0 \quad \text{ou} \quad \Delta_r G^\ominus = -RT \ln K, \quad (1.50)$$

onde a **constante termodinâmica de equilíbrio químico**, K , é o específico valor que Q assumirá quando o sistema se encontrar em equilíbrio químico, ou seja, quando o grau de avanço absoluto da reação for ξ^{eq} . Evidentemente, K pode ser calculada a partir dos valores tabelados $\Delta_f G_j^\ominus$. Portanto, K depende da temperatura dos estados inicial e final do processo químico básico, mas não depende da pressão de tais estados.

Embora a eq. 1.50 tenha sido obtida restringindo-se a eq. 1.49 ao grau de avanço referente ao equilíbrio químico, tanto $\Delta_r G^\ominus$ quanto K independem do grau de avanço (K não depende do valor ξ porque, por definição, refere-se a ξ^{eq}), portanto a eq. 1.50 é válida para qualquer grau de avanço, podendo ser substituída na eq. 1.49. Tal substituição produz

$$\frac{dG}{d\xi} = RT \ln \frac{Q}{K}, \quad (1.51)$$

onde apenas $dG/d\xi$ e Q dependem de ξ . A eq. 1.51 mostra que:

1. A reação é exergônica em todo momento no qual $Q < K$ (a composição química do sistema reacional contém excesso de reagentes, em relação à composição de equilíbrio químico, porque $\xi < \xi^{eq}$), encontra-se em equilíbrio químico quando $Q = K$ e é endergônica quando $Q > K$ (a composição química do sistema reacional contém excesso de produtos, em relação à composição de equilíbrio químico, porque $\xi > \xi^{eq}$).
2. Valores de K muito altos (por exemplo, da ordem de 10^{18} ou mais) correspondem a reações exergônicas irreversíveis, enquanto que valores de K muito baixos (por exemplo, da ordem de 10^{-19} ou menos) indicam reações endergônicas irreversíveis. Isto acontece porque as curvas obtidas lançando-se valores G como ordenadas e valores ξ como abcissas, nestes casos apresentarão um ramo com comprimento desprezível em relação ao outro.

As eqs. 1.49 e 1.51 apresentam, ainda, uma importante interpretação física. De fato, elas mostram que o simétrico da afinidade química pode ser decomposto em duas parcelas somativas, onde uma delas (respectivamente $\Delta_r G^\ominus$ e $-RT \ln K$ nas eqs. 1.49 e 1.51) reflete as características químicas dos reagentes e produtos envolvidos, que são invariantes com o grau de avanço da reação (como, por exemplo, acontece com as características químicas dos elementos presentes numa coluna da tabela periódica). A outra parcela ($RT \ln Q$) envolve concentrações e interações não químicas entre partículas, que são características físicas que se alteram com o avanço da reação. Se o sistema fosse um gás perfeito, não haveria interações físicas entre as partículas, no caso pontuais, a não ser por meio de choques elásticos, que ocorreriam sempre que mais do que uma partícula ocupassem um mesmo ponto. Por isto, para gases perfeitos a parcela $RT \ln Q$ envolveria exclusivamente concentrações.

Exercício 1.8 Sabendo-se que $\Delta_f G^\ominus(FeS, s, 298) = -100,4 \text{ kJ mol}^{-1}$ e $\Delta_f G^\ominus(H_2S, g, 298) = -33,56 \text{ kJ mol}^{-1}$, calcule K para a reação $Fe(s) + H_2S(g) \longrightarrow FeS(s) + H_2(g)$, a 298 K, para a qual sabe-se que não há acúmulo de intermediários.

1.5.3 Dissolução e Dissociação

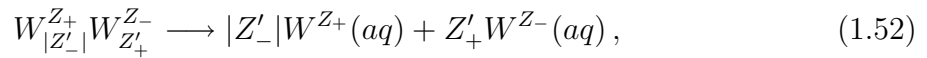
Denomina-se **concentração analítica** do soluto W_j , grafada c_{j_0} , à razão entre a quantidade de matéria da substância pura (no estado de agregação sólido, líquido ou gasoso, cuja estrutura pode ser atômica, molecular ou de cristal iônico) que foi dissolvida, substância esta da qual o soluto W_j provém, e o volume final da solução. Note que a quantidade de matéria da substância pura dissolvida é exclusivamente aquela que, de fato, gerou a solução, formando um só estado de agregação com o solvente. Então, por exemplo, quantidade de matéria adicionada à solução, mas que precipitou ao se atingir a saturação da mesma, não é considerada. Note, também, que a dissolução pode produzir mais do que uma única espécie química em solução, portanto a mesma concentração analítica pode corresponder a mais do que um soluto. Evidentemente, a unidade SI de $c_j(t)$ (subseção 1.3.1) e de c_{j_0} é a mesma, ou seja, é $mol \ m^{-3}$.

Denomina-se **número de carga de um íon** a um adimensional igual à carga elétrica

do íon dividida pela carga elétrica do próton. Suponha, então, a fórmula $W_{|Z'_-|}^{Z'_+}W_{Z'_+}^{Z'_-}$, onde:

1. Z_- é o número de carga do ânion $W^{Z_-}(aq)$;
2. Z_+ é o número de carga do cátion $W^{Z_+}(aq)$;
3. $Z'_- = Z_-/i$ e $Z'_+ = Z_+/i$, sendo i um adimensional positivo escolhido de modo a que $|Z_-|/i$ e Z_+/i sejam respectivamente o número de partículas W^{Z_+} e W^{Z_-} na fórmula $W_{|Z'_-|}^{Z'_+}W_{Z'_+}^{Z'_-}$. Geralmente i é o máximo divisor comum de (o maior inteiro positivo que divide exatamente) Z_- e Z_+ . Evidentemente, Z'_- e Z'_+ também são adimensionais.

Seja a reação sem acúmulo de intermediários



cujo grau de avanço relativo, no instante t , é $\alpha(t)$. Note que, se $\alpha = 0$ corresponder a $W_j = W_{|Z'_-|}^{Z'_+}W_{Z'_+}^{Z'_-}$ puro e $\alpha = 1$ indicar $[|Z'_-| W^{Z_+}(aq) + Z'_+ W^{Z_-}(aq)]$ puro, de acordo com a eq. 1.10 ter-se-á

$$N_j(t^{eqq}) = N_{j\#} + (N_j^\# - N_{j\#}) \alpha(t^{eqq}) = N_{j\#}[1 - \alpha(t^{eqq})],$$

porque $N_j^\# = 0$. Neste caso, $\alpha(t)$ será denominado **grau de dissociação** no instante t . Se $\alpha(t^{eqq}) < 1$, ter-se-á $W_j = W_{|Z'_-|}^{Z'_+}W_{Z'_+}^{Z'_-}(aq)$, ou seja, W_j será a substância $W_{|Z'_-|}^{Z'_+}W_{Z'_+}^{Z'_-}$ após sofrer dissolução, mas sem dissociação. Nesta situação, a eq. 1.52 será uma reação de dissociação e seu reagente deverá ser escrito $W_{|Z'_-|}^{Z'_+}W_{Z'_+}^{Z'_-}(aq)$. Para esta reação de dissociação demonstra-se que, para temperatura fixa, $\alpha(t^{eqq})$ diminuirá quando $c_{j\circ}$ aumentar. Mas sais, em estado sólido cristalino, já se encontram sob a forma iônica. Portanto, no caso de sais sólidos cristalinos iônicos a eq. 1.52 é uma reação de dissolução, seu reagente deve ser escrito $W_{|Z'_-|}^{Z'_+}W_{Z'_+}^{Z'_-}(s)$ e

$$\begin{aligned} \alpha(t^{eqq}) &= 1, & \text{logo} & & (1.53) \\ \frac{c_j(t^{eqq})}{c_{j\circ}} &= 0, \\ \frac{c_{\text{cátions}}(t^{eqq})}{c_{j\circ}} &= |Z'_-|, \\ \frac{c_{\text{ânions}}(t^{eqq})}{c_{j\circ}} &= Z'_+ \quad \text{e} \\ \frac{c_{\text{íons}}(t^{eqq})}{c_{j\circ}} &= |Z'_-| + Z'_+. & (1.54) \end{aligned}$$

1.5.4 Equilíbrio Químico em Soluções

Quando o processo químico ideal sem acúmulo de intermediários ocorrer entre solutos de uma solução aquosa, ter-se-á

$$Q = \prod_{j=1}^J (a_j)^{\nu_j} \quad \text{e} \quad K = \prod_{j=1}^J (a_j^{eqq})^{\nu_j}, \quad (1.55)$$

sendo a_j um adimensional denominado **atividade** do reagente ou produto W_j e indicando o superíndice *eqq* tratar-se do valor da atividade no estado de equilíbrio químico. Note que o fato de a_j ser adimensional garante que Q e K também sejam adimensionais, o que é matematicamente necessário porque as eqs. de 1.49 a 1.51 envolvem as funções exponencial e logarítmica, no que se refere a Q e K .

Tem-se, também, a importante igualdade

$$a_j = a'_j \frac{m_j}{m^\ominus}, \quad \text{onde} \quad (1.56)$$

m_j representa a molalidade de W_j , que é razão entre a quantidade de matéria de soluto W_j e a massa (no SI, a unidade de molalidade é $mol\ kg^{-1}$) de

solvente real do soluto W_j , *o qual é uma solução cuja composição é o limite ao qual a composição tenderá, quando a concentração analítica de W_j tender a zero*¹¹.

Note que molalidade é uma medida de concentração definida com alta precisão. Por exemplo, a molalidade não varia com a temperatura, ao contrário da concentração c_j (esta última varia com a temperatura porque o volume também varia com a temperatura).

$m^\ominus \equiv 1\ mol\ kg^{-1}$ é a **molalidade padrão**, utilizada para tornar adimensional o valor m_j , de modo a que m_j/m^\ominus seja o valor numérico de m_j , quando m_j for dado em $mol\ kg^{-1}$ e

a'_j é um adimensional denominado **coeficiente de atividade** de W_j . O coeficiente de atividade é, portanto, um fator que corrige o valor numérico da concentração, medida em molalidade, transformando-o em atividade.

A atividade é, portanto, uma concentração corrigida que representará o soluto W_j nas expressões de Q e K , quando o processo químico ideal sem acúmulo de intermediários ocorrer entre solutos de uma solução. No final da subseção 1.5.2 foi afirmado que o quociente de reação Q envolve concentrações e interações não químicas entre partículas, que são características físicas que se alteram com o avanço da reação. Portanto, a correção efetuada na concentração é no sentido de se ter uma nova variável que, além de levar em conta a concentração, também inclui as interações físicas que afetam as partículas do soluto W_j . Logo, ainda de acordo com o final da subseção 1.5.2, se o sistema fosse um gás perfeito ter-se-ia $a'_j = 1$, para $j = 1, \dots, J$. A não ser neste caso, se as interações físicas fossem desprezadas, ou seja, se a eq. 1.55 fosse escrita em termos de concentrações ao invés de atividades, as eqs. 1.49 e 1.51 não seriam satisfeitas.

A intensidade destas interações físicas depende da temperatura (homogênea e constante) da solução, diminuindo quando a temperatura aumentar, por efeito da maior

¹¹Portanto, solutos provenientes da dissolução simultânea de substâncias distintas, num mesmo meio, apresentam distintos solventes reais, enquanto que é o mesmo o solvente real de todas as substâncias que se originam da mesma substância dissolvida.

agitação das partículas. Como ocorrem interações entre partículas de W_j e partículas do seu solvente real, a intensidade das mesmas também depende de quem é o solvente real de W_j e de quem é o soluto W_j . Mas interações acontecem, também, entre as partículas de W_j . Portanto, a intensidade das interações também depende da concentração de W_j na solução. Logo, o valor a'_j , que pode ser obtido experimentalmente (por exemplo, em alguns casos a'_j pode ser medido por meio de experimentos de eletroquímica), depende dos mesmos quatro fatores de que depende a_j . Portanto, a eq. 1.56 não indica que a_j seja proporcional a m_j/m^\ominus , uma vez que a'_j não é uma constante de proporcionalidade, porque a'_j depende de m_j .

Entretanto,

$$\lim_{m_j \rightarrow 0} a'_j = 1, \quad \text{em qualquer temperatura.} \quad (1.57)$$

A eq. 1.57 ressalta a utilidade da eq. 1.56. De fato, aparentemente tal utilidade poderia ser contestada, já que tanto a_j como a'_j dependem exatamente das mesmas grandezas. Porém, em conjunto as eqs. 1.56 e 1.57 mostram que, para valores m_j suficientemente baixos, $a_j \approx m_j/m^\ominus$. Se W_j for um soluto não iônico, valores m_j da ordem de $10^{-3} \text{ mol kg}^{-1}$ serão plenamente suficientes para se considerar $a_j \approx m_j/m^\ominus$. Se W_j for um soluto iônico, esta aproximação será totalmente justificada para valores m_j da ordem de $10^{-5} \text{ mol kg}^{-1}$.

A eq. 1.57 deve, porém, ser fisicamente justificada. Para isto, convém lembrar que o meio com o qual cada partícula de W_j interage depende da concentração de W_j , disto se originando o fato de a'_j depender de m_j . A medida que m_j diminuir, atenuar-se-á a sua influência sobre a citada interação, a qual se tornará independente de m_j no limite em que $m_j \rightarrow 0$. Sempre que $m_j \rightarrow 0$, porém, a toda tendência não nula de alteração percentual na concentração m_j corresponderão tendências quase nulas de alteração percentual nas concentrações das substâncias cujas concentrações não tendam para zero. Portanto, quando $m_j \rightarrow 0$ a interação de cada partícula de W_j com o meio tende a independe de m_j , ou seja, a'_j tende a independe de m_j . Interações físicas independentes de m_j , porém, são incluídas no termo $\Delta_r G^\ominus$ da eq. 1.49, não em a'_j e, por isto, o valor limite apresentado pela eq. 1.57 é a unidade, ao invés de algum outro real.

Por exemplo, suponha uma solução aquosa **saturada** de Ag_2SO_4 , ou seja, suponha uma solução aquosa deste sal que, se posta em contato com uma fase sólida de Ag_2SO_4 substância pura, com esta última mantenha equilíbrio químico. Define-se **solubilidade** de um soluto à sua concentração analítica máxima, nas condições dadas. Então, de acordo com a solubilidade do sal, uma solução saturada pode ser desde extremamente diluída até intensamente concentrada. Para a reação $Ag_2SO_4(s) \rightarrow 2Ag^+(aq) + SO_4^{2-}(aq)$ tem-se, de acordo com as eqs. 1.55,

$$K_{ps} = \frac{(a_{Ag^+}^{eq})^2 a_{SO_4^{2-}}^{eq}}{a_{Ag_2SO_4}},$$

onde o **produto de solubilidade** K_{ps} é a constante de equilíbrio químico específica para o tipo de reação representado pela reação genérica 1.52, sem acúmulo de intermediários

e com coeficiente estequiométrico igual a um para o reagente sólido cristalino iônico.

Note que $a_{Ag^+}^{eqq} \approx \frac{m_{Ag^+}^{eqq}}{m^\ominus}$ e $a_{SO_4^{2-}}^{eqq} \approx \frac{m_{SO_4^{2-}}^{eqq}}{m^\ominus}$, por causa da baixíssima solubilidade do sal Ag_2SO_4 . Além disto, aplica-se a convenção de que

a atividade de uma substância pura, em fase condensada, é sempre igual a 1,

o que resulta em $a_{Ag_2SO_4} = 1$. Perceba, ainda, que a baixíssima solubilidade do sal Ag_2SO_4 implica em que:

1. a massa de solução correspondente a 1 kg de solvente real seja muito próximo de 1 kg e
2. o volume correspondente a 10^3 kg de solução seja muito semelhante a 1 m^3 (a densidade da água é aproximadamente $1,00 \times 10^3 \text{ kg/m}^3 = 1,00 \text{ kg/dm}^3$).

Portanto, os adimensionais $\frac{m_{Ag^+}^{eqq}}{m^\ominus}$ e $\frac{m_{SO_4^{2-}}^{eqq}}{m^\ominus}$ serão, aproximadamente, os valores numéricos das concentrações de Ag^+ e SO_4^{2-} respectivamente, quando a unidade de concentração for $10^3 \text{ mol/m}^3 = \text{mol/dm}^3$. Por sua vez, usando as eqs. 1.54, as quais se referem a reagente sólido cristalino iônico (assim como ocorre com o Ag_2SO_4), tais valores numéricos podem ser escritos em função da concentração analítica de Ag_2SO_4 (a qual, no caso, é a sua solubilidade).

Imagine, agora, que ao invés de uma solução saturada de Ag_2SO_4 tivéssemos uma solução saturada de $NaCl$, que é um sal muito solúvel, logo a sua solução saturada é bem concentrada, ao invés de extremamente diluída, como no exemplo anterior. Para o $NaCl$, supor $a'_{Na^+} \approx 1$ e $a'_{Cl^-} \approx 1$ seria um absurdo. De fato, a alta concentração da solução invalida todas as aproximações feitas para o caso do Ag_2SO_4 . Em outras palavras, embora os conceitos de atividade e coeficiente de atividade sejam supérfluos para sais pouco solúveis como o Ag_2SO_4 , eles são de fundamental importância para sais muito solúveis como o $NaCl$.

Exercício 1.9 Sabido que $K_{ps}[Cu_3(PO_4)_2] = 1,3 \times 10^{-37}$:

1. Calcule a solubilidade do $Cu_3(PO_4)_2$ em mol m^{-3} .
2. Informe se a reação é reversível ou irreversível.
3. Informe se uma solução contendo $3 \times 10^{-4} \text{ mol m}^{-3}$ de Cu^{2+} e $2 \times 10^{-4} \text{ mol m}^{-3}$ de $(PO_4)^{3-}$ é exergônica ou endergônica.

Exercício 1.10 Deduza a expressão específica para o simétrico da afinidade da reação $Ag^+(aq) + Cl^-(aq) \longrightarrow AgCl(s)$ a 298 K, sabendo-se que ela ocorre sem acúmulo de intermediários e que $\Delta_f G^\ominus(Ag^+, aq, 298) = 77,11 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta_f G^\ominus(Cl^-, aq, 298) = -131,23 \text{ kJ mol}^{-1}$ e $\Delta_f G^\ominus(AgCl, s, 298) = -109,79 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Exercício 1.11 Demonstre que, para reações em solução:

1. A energia de Gibbs padrão da reação soma é a soma das energias de Gibbs padrão das reações parcela.

2. O quociente de reação, para a reação soma, é o produto dos quocientes de reação das reações parcelas.

Exercício 1.12 Sabendo-se que $\Delta_f G^\ominus(Hg^{2+}, aq, 298) = 164,40 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta_f G^\ominus(Cl^-, aq, 298) = -131,23 \text{ kJ mol}^{-1}$ e $\Delta_f G^\ominus(HgCl_2, s, 298) = -178,6 \text{ kJ mol}^{-1}$, calcule a solubilidade do $HgCl_2(s, 298)$ em água, em mol m^{-3} . Sugestão: antes de resolver este exercício, resolva o primeiro item do exercício 1.9.

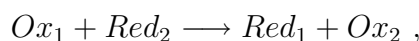
1.6 Reações Eletroquímicas

1.6.1 Par Redox, Eletrodo, Célula Eletroquímica e Reação de Célula

Duas formas de uma mesma espécie química, que diferem entre si quanto à carga elétrica, constituem um **par redox**, simbolizado Ox/Red , onde Ox representa a forma oxidada, que é a de carga elétrica mais positiva e Red a reduzida. A reação de ganho de elétrons por Ox produzindo Red , $Ox + |\nu| e^- \longrightarrow Red$, é chamada semi-reação de redução, enquanto que a reação reversa é denominada semi-reação de oxidação. Por exemplo, os pares redox Zn^{2+}/Zn e Cl_2/Cl^- respectivamente correspondem às semi-reações de redução $Zn^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Zn(s)$ e $Cl_2(g) + 2e^- \longrightarrow 2Cl^-(aq)$.

Por convenção, o sentido direto da semi-reação correspondente a um par redox é o da redução. Usa-se $|\nu|$ para representar o coeficiente estequiométrico referente aos elétrons que participam da semi-reação de redução, logo referente a algo que não é uma espécie química, já que para a espécie química de símbolo W_j utiliza-se $|\nu_j|$. Note, ainda, que na semi-reação de redução, assim como em qualquer reação química, é obrigatório escrever o estado de agregação em que cada espécie química de símbolo W_j se encontra, embora esta obrigatoriedade não aconteça para o par redox. Aliás, é costume grafar este último sem indicação de estado de agregação.

Reações em que ocorram transferências de elétrons entre espécies químicas diferentes são chamadas reações redox. Toda reação redox pode ser decomposta na subtração de duas semi-reações de redução. Se Ox_1 , do par Ox_1/Red_1 , for o **agente oxidante** da reação redox, sendo Red_2 , do par Ox_2/Red_2 , seu **agente redutor**, tem-se a reação redox



que é o resultado da subtração $(Ox_1 + |\nu| e^- \longrightarrow Red_1) - (Ox_2 + |\nu| e^- \longrightarrow Red_2)$. Portanto, a reação redox é obtida subtraindo-se a semi-reação de redução referente ao par que contém o agente redutor, daquela relativa ao par que inclui o agente oxidante. Por exemplo, a reação redox $Cu^{2+}(aq) + Zn(s) \longrightarrow Cu(s) + Zn^{2+}(aq)$, onde $Cu^{2+}(aq)$ é o agente oxidante e $Zn(s)$ é o redutor, pode ser obtida subtraindo-se $Zn^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Zn(s)$, que contém o agente redutor, de $Cu^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Cu(s)$, que inclui o agente oxidante.

Eletrodo é um condutor elétrico metálico em contato com um condutor elétrico

iônico chamado **eletrólito**. Compartilhando ou não o mesmo eletrólito, dois eletrodos podem constituir uma **célula eletroquímica**. Para isto, no caso de dois eletrólitos distintos eles devem manter contato entre si através de um meio no qual íons possam se locomover, como por exemplo uma parede porosa ou uma ponte salina. O meio de contato entre os eletrólitos é denominado **junção líquida**. Quando a célula eletroquímica estiver em funcionamento, ocorrerá uma diferença de potencial elétrico entre os extremos da junção líquida, diferença esta denominada **potencial de junção**.
Note que

cada eletrodo corresponde a uma semi-reação de redução fixa e única que lhe é característica, a não ser que sofra contaminação.

Comparativamente ao convencionado para os pares redox, a simbolização dos eletrodos obedece às seguintes características:

1. Para pares redox usa-se uma barra inclinada, enquanto que para eletrodos usa-se uma barra vertical. A barra inclinada é apenas um símbolo de separação, ao passo que a barra vertical representa uma interface física entre materiais distintos que compõem o eletrodo. Estas interfaces detêm importância fundamental, porque as semi-reações de redução ocorrem em regiões interfaciais.
2. Pares redox são escritos na ordem Ox/Red, enquanto que eletrodos são anotados conforme se apresentam fisicamente, do interior para o exterior do eletrodo. De fato, na extremidade esquerda do símbolo do eletrodo aparece a representação do seu conteúdo mais interno, a direita do qual nota-se uma barra vertical que indica a interface entre este núcleo e a parte do eletrodo que o envolve. A medida que se avança para a direita, passando-se por sucessivas interfaces caso existam, chega-se até ao eletrólito, cuja representação encontra-se na extremidade direita do símbolo do eletrodo.
3. Não se costuma anotar o estado de agregação em pares redox, mas isto obrigatoriamente é feito ao se simbolizar eletrodos, salvo no caso de sólidos, porque este específico estado de agregação pode ser retirado do símbolo do eletrodo. Portanto, a omissão do estado de agregação, por esquecimento, se ocorrer no símbolo de um eletrodo implicará em que tal estado seja sólido.

Os tipos mais comuns de eletrodo são:

Eletrodo metal-íon metálico, por exemplo $Cu|Cu^{2+}(aq)$, onde | representa a interface entre Cu sólido metálico e solução aquosa de íons Cu^{2+} . Este eletrodo corresponde à semi-reação de redução $Cu^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Cu(s)$, que ocorre em sua região interfacial, a qual inclui uma única interface.

Eletrodo de gás, por exemplo $Pt|H_2(g)|H^+(aq)$, onde Pt é um sólido metálico inerte imerso em solução aquosa de íons H^+ . Gás H_2 borbulha formando uma película gasosa entre o metal e a solução. Este eletrodo corresponde à semi-reação de redução $2H^+(aq) + 2e^- \rightarrow H_2(g)$, que ocorre em sua região interfacial, a qual inclui duas interfaces.

Eletrodo metal-sal insolúvel, por exemplo $Ag|AgCl|Cl^-(aq)$, onde Ag sólido metálico recoberto por uma camada porosa de sal insolúvel $AgCl$ encontra-se imerso em solução aquosa de íons Cl^- . Este eletrodo corresponde à semi-reação de redução $AgCl(s) + e^- \longrightarrow Ag(s) + Cl^-(aq)$, que ocorre em sua região interfacial, a qual inclui duas interfaces.

Eletrodo de oxi-redução, por exemplo $Pt|Fe^{2+}(aq), Fe^{3+}(aq)$, onde Pt é um sólido metálico inerte imerso em solução aquosa de íons Fe^{2+} e Fe^{3+} . Usa-se vírgula entre os íons $Fe^{2+}(aq)$ e $Fe^{3+}(aq)$ porque eles se encontram no mesmo meio, ou seja, não estão separados entre si por uma interface. Este eletrodo corresponde à semi-reação de redução $Fe^{3+}(aq) + e^- \longrightarrow Fe^{2+}(aq)$, que ocorre em sua região interfacial, a qual inclui uma única interface.

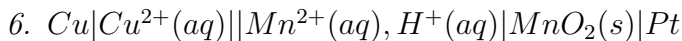
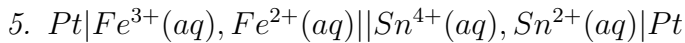
Num determinado instante, um mesmo eletrodo é denominado **cátodo** ou **ânodo**, de acordo com o fato da sua semi-reação de redução estar acontecendo, naquele momento, respectivamente no sentido direto ou reverso (um eletrodo não pode estar, simultaneamente, agindo como cátodo e como ânodo). Em outras palavras, um eletrodo não é um cátodo ou ânodo, mas sim em determinada situação ele age como cátodo, enquanto que em outra, como ânodo.

Numa célula eletroquímica, em geral tem-se dois eletrodos e, enquanto um atua como cátodo, o outro trabalha como ânodo. Porque a semi-reação de redução ocorre no sentido direto no cátodo e reverso no ânodo, a reação total que acontece na célula, chamada **reação de célula**, é obtida subtraindo-se a semi-reação de redução anódica daquela catódica. Este procedimento é análogo à decomposição de uma reação redox na subtração de duas semi-reações de redução, a semi-reação catódica contendo o agente oxidante da reação de célula, anteriormente chamado Ox_1 e a semi-reação anódica contendo o agente reductor, Red_2 .

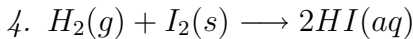
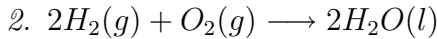
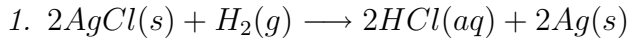
Por convenção, uma célula eletroquímica é representada através da justaposição horizontal dos símbolos dos seus dois eletrodos, mantendo-se à direita aquele que estiver agindo como cátodo e utilizando-se a imagem especular do símbolo deste último. Quando os eletrólitos dos dois eletrodos forem distintos, os símbolos correspondentes a estes últimos serão separados por duas barras verticais se o potencial de junção puder ser considerado desprezível, mas por uma linha vertical pontilhada se isto não acontecer. Quando o eletrólito for o mesmo, ele é escrito uma só vez, superpondo-se portanto os símbolos dos dois eletrodos. Por exemplo, tem-se as células eletroquímicas $Zn|ZnSO_4(aq)||CuSO_4(aq)|Cu$ e $Pt|H_2(g)|HCl(aq)|AgCl|Ag$.

Exercício 1.13 *Escreva as semi-reações de redução e as reações de célula para as células eletroquímicas:*

1. $Zn|ZnSO_4(aq)||AgNO_3(aq)|Ag$
2. $Cd|CdCl_2(aq)||HNO_3(aq)|H_2(g)|Pt$
3. $Pt|K_4[Fe(CN)_6](aq), K_3[Fe(CN)_6](aq)||CrCl_3(aq)|Cr$
4. $Pt|Cl_2(g)|HCl(aq)||K_2CrO_4(aq)|Ag_2CrO_4(s)|Ag$



Exercício 1.14 Escreva as células eletroquímicas correspondentes às reações de célula:



1.6.2 Célula Galvânica e Eletrolítica, Reversível e Irreversível

Seja uma célula eletroquímica sofrendo o processo real que, na subseção 1.5.1, foi denominado processo químico básico. Conforme mostrado naquela subseção, os estados terminais do processo químico básico pertencem ao hipotético processo químico ideal ao qual o processo real tenderia, quando determinadas proporções entre velocidades levassem o processo real a se aproximar de um processo ideal. Portanto, durante o tempo de existência do processo químico básico, os estados do sistema podem se aproximar dos correspondentes estados limites pertencentes ao processo químico ideal, sem atingí-los, ao contrário do que ocorre com os estados terminais, que necessariamente coincidem com aqueles do processo químico ideal. Porém, a partir deste ponto do texto e até ao final desta seção 1.6, por aproximação será considerado que

o estado da célula eletroquímica seja um estado pertencente a um processo químico ideal no qual não ocorra acúmulo de intermediários.

Se a reação de célula for exergônica, ou seja, se $dG/d\xi < 0$ (desequilíbrio químico em direção aos reagentes) no estado em questão, isto indicará a possibilidade de que em tal estado ocorra transmissão, para o exterior da célula, de uma potência elétrica. A célula então será, neste específico estado, dita **galvânica**. Se, pelo contrário, for endergônica, ou seja, se $dG/d\xi > 0$ (desequilíbrio químico em direção aos produtos), no estado considerado uma potência elétrica necessariamente estará sendo consumida pela célula. A célula será então, neste específico estado, dita **eletrolítica**.

Toda célula eletroquímica é denominada reversível ou irreversível, refletindo a classificação de sua reação de célula (subseção 1.5.1). Por exemplo, a célula $Zn|ZnSO_4(aq)||CuSO_4(aq)|Cu$ corresponde à semi-reação $Cu^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Cu(s)$ no cátodo e à semi-reação $Zn^{2+} + 2e^- \longrightarrow Zn(s)$, revertida, no ânodo. Subtraindo-se a segunda semi-reação de redução da primeira, obtém-se a reação de célula $Cu^{2+}(aq) + Zn(s) \longrightarrow Zn^{2+}(aq) + Cu(s)$. Trata-se de uma reação cujo equilíbrio químico favorece fortemente os produtos, porque $K = 4,1 \times 10^{18}$ quando $|\nu| = 1$ portanto, na prática, em qualquer instante a reação de célula ou se encontrará em equilíbrio químico, ou será exergônica e a célula, galvânica.

Por outro lado, se a célula for $Cu|CuSO_4(aq)||ZnSO_4(aq)|Zn$ a reação de célula será $Zn^{2+}(aq) + Cu(s) \longrightarrow Cu^{2+}(aq) + Zn(s)$, cujo equilíbrio químico favorece fortemente os reagentes porque $K = 2,4 \times 10^{-19}$ quando $|\nu| = 1$ portanto, na prática, em qualquer instante a reação de célula ou se encontrará em equilíbrio químico, ou será endergônica e a célula, eletrolítica. Ambas as duas células eletroquímicas são irreversíveis, pois correspondem a sentidos opostos da mesma reação química irreversível.

Note que:

1. Quando a célula $Zn|ZnSO_4(aq)||CuSO_4(aq)|Cu$ foi mudada para $Cu|CuSO_4(aq)||ZnSO_4(aq)|Zn$, cujas representações são imagens especulares uma da outra, o cátodo passou a trabalhar como ânodo e vice-versa. Portanto, a semi-reação de redução que ocorria no sentido direto passou a acontecer no sentido reverso e vice-versa, logo na obtenção da reação de célula foi trocada a semi-reação de redução a ser subtraída, o que resultou na reversão da reação de célula. O vice-versa também é verdadeiro, ou seja, a reversão da reação de célula sempre tem como efeito que o cátodo passe a agir como ânodo e vice-versa, logo implica na substituição da representação da célula pela sua imagem especular.
2. Embora em células eletroquímicas irreversíveis conhecer a representação da célula seja suficiente para se saber se ela atua como galvânica ou como eletrolítica, em células eletroquímicas reversíveis responder a esta pergunta exige, também, o conhecimento do grau de avanço da reação no estado considerado (na verdade, basta saber se neste estado há desequilíbrio químico em direção aos reagentes, equilíbrio químico ou desequilíbrio químico em direção aos produtos).
3. Independentemente da reação ser reversível ou irreversível, por meio do consumo de potência elétrica o sentido de uma reação exergônica pode ser revertido, sem que se altere a composição química do sistema reacional, sendo evidentemente endergônica a reação reversa. Analogamente, para o caso de se interromper o uso de potência elétrica numa reação endergônica. Porém, somente a reação reversível adicionalmente permite, mediante uso de potência elétrica, a passagem de exergônico para endergônico sem reversão no sentido da reação e através de alteração da composição química do sistema reacional.

1.6.3 Fluxos, Polaridade e Potencial de Corrente Nula

Com a célula eletroquímica em funcionamento,

nas regiões interfaciais do	cátodo	e do	ânodo,	respectivamente
carga iônica positiva do eletrólito é	anulada	e	criada,	enquanto que
carga eletrônica negativa do metal é	anulada	e	criada,	respectivamente.

Isto ocorre exclusivamente porque, por definição, quando a célula estiver em funcionamento acontecerá uma semi-reação de redução no sentido direto na região interfacial do cátodo, ao passo que, na região interfacial do ânodo, uma semi-reação de redução será efetuada no sentido reverso. Para compensar a anulação de carga iônica positiva,

os cátions presentes no eletrólito do cátodo são atraídos para a região interfacial deste eletrodo, enquanto que os ânions são por esta região repelidos. Por outro lado, os cátions do eletrólito do ânodo são repelidos pela região interfacial do ânodo, enquanto que os ânions são por ela atraídos.

Evidentemente, se houver junção líquida, nesta os cátions dirigem-se ao cátodo e os ânions ao ânodo. Porém, ao longo de um experimento, ânions presentes no eletrólito do cátodo avançam não mais do que alguns milímetros para dentro da junção líquida, o mesmo ocorrendo com cátions presentes no eletrólito do ânodo. Por outro lado, o eletrólito presente na ponte deve liberar, no eletrólito do cátodo, cátions que não o contaminem, bem como deve lançar, no eletrólito do ânodo, ânions que não o contaminem. Se assim não fosse, ambos os eletrodos ficariam contaminados após pouco tempo de funcionamento da célula eletroquímica.

Este fluxo iônico absolutamente não significa que, necessariamente, qualquer tipo de ânion presente no eletrólito do ânodo possa reagir ao atingir a região interfacial deste eletrodo, nem que qualquer tipo de cátion presente no eletrólito do cátodo possa reagir ao atingir a região interfacial deste eletrodo. Estes fatos apenas indicam as direções dos fluxos iônicos nos eletrólitos. Tais direções, determinadas por razões eletrostáticas, não por razões químicas, são as mesmas em qualquer célula eletroquímica, independentemente dela ser galvânica ou eletrolítica.

Para compensar a anulação de carga eletrônica, elétrons presentes num circuito elétrico externo à célula, mas conectado ao condutor metálico do cátodo, são atraídos para a região interfacial deste eletrodo. Enquanto isto, a região interfacial do ânodo repele elétrons para algum circuito elétrico externo à célula, mas conectado ao condutor metálico deste eletrodo. Este sentido do fluxo eletrônico também é o mesmo em qualquer célula eletroquímica, independentemente dela ser galvânica ou eletrolítica, sendo determinado por razões eletrostáticas, não por razões químicas. Sublinhe-se que tanto os fluxos iônicos, como os fluxos eletrônicos, foram descritos para a célula em funcionamento.

Se, num momento em que o processo reacional estiver em andamento, o circuito elétrico externo for interrompido, quase instantaneamente o processo reacional também se interromperá, por efeito de um potencial elétrico que também quase instantaneamente aparecerá nos condutores metálicos dos eletrodos, cujo módulo é chamado **potencial de corrente nula**, grafado $|E|$ (antigamente denominado força eletromotriz da célula). De um modo geral, o módulo da diferença de potencial entre os eletrodos é o **potencial de célula**, representado por $|E_{cel}|$. Por exemplo, com a célula eletroquímica em funcionamento, o valor medido é $|E_{cel}|$. Logo, $|E|$ é um específico valor de $|E_{cel}|$.

As leis da física ensinam que, num circuito elétrico resistivo (que não contenha fonte de geração de potencial elétrico), os elétrons fluem da região de menor potencial elétrico para a de maior. Portanto, já que elétrons saem do ânodo e fluem para o cátodo, o cátodo será mais positivo do que o ânodo sempre que elétrons tenderem a fluir por um circuito elétrico resistivo externo a uma célula eletroquímica, ou seja, sempre que a célula for galvânica. Mas suponha que, numa célula galvânica,

1. o condutor metálico do cátodo gradualmente torne-se cada vez mais positivo, até atingir a positividade mínima necessária para impedir a perda de elétrons necessária

para a ocorrência, na região interfacial deste eletrodo, da semi-reação de redução no sentido direto e

2. o condutor metálico do ânodo gradualmente torne-se cada vez mais negativo, até atingir a negatividade mínima necessária para impedir a absorção de elétrons necessária para a ocorrência, na região interfacial deste eletrodo, da semi-reação de redução no sentido reverso.

Neste caso, $|E_{cel}|$ atinge o valor $|E|$, a célula interrompe seu funcionamento e a corrente no circuito externo é nula. Portanto, para um grau de avanço fixo da reação, num circuito elétrico resistivo externo à célula, $|E_{cel}|$ tenderá a zero quando a resistência elétrica do circuito tender para zero e a intensidade de corrente tender a um valor máximo (curto circuito), aumentará com o incremento da resistência e a diminuição da intensidade de corrente e tenderá a uma cota superior de valor $|E|$ quando a resistência tender para infinito, o que corresponde a circuito aberto e intensidade de corrente nula. Logo,

se o estado da célula for exergônico, logo sempre que a célula for galvânica, $0 \leq |E_{cel}| \leq |E|$, o cátodo será o polo positivo e o ânodo será o polo negativo.

Por outro lado, quando a célula for eletrolítica a reação endergônica exigirá, para se efetivar, que naquele estado uma potência elétrica seja consumida pela célula, portanto uma fonte de energia elétrica precisará estar presente no circuito externo à célula. Os argumentos nos próximos parágrafos pressupõem uma fonte ideal, ou seja, uma fonte que:

1. produza uma diferença de potencial constante e
2. permita passagem de corrente elétrica em sentido oposto àquele da corrente que a fonte é capaz de gerar.

Para reverter uma reação exergônica sem alterar a composição química do sistema reacional, o que resulta em reação endergônica, a fonte deverá ser inserida de forma a que a diferença de potencial elétrico por ela gerada se oponha à diferença de potencial correspondente à reação exergônica, diferença esta última medida entre os eletrodos quando um circuito externo apenas resistivo os interligar. Logo, o polo positivo da fonte será ligado ao polo positivo da célula galvânica, enquanto que analogamente ocorrerá com os dois polos negativos.

Além disto, o módulo da diferença de potencial criada nos eletrodos pela fonte deverá superar o valor $|E|$, ou seja, será imposto que $|E_{cel}| > |E|$. Se a fonte fosse inserida de modo a que a diferença de potencial elétrico por ela gerada se opusesse à diferença de potencial correspondente à reação exergônica, mas se tivesse $|E_{cel}| < |E|$, a fonte trabalharia como resistência elétrica, logo o circuito elétrico funcionaria como se fosse resistivo, a célula atuaria com galvânica e imporia sua polaridade à fonte. Se a fonte fosse inserida do modo citado, mas houvesse igualdade entre os módulos das duas diferenças de potencial, haveria corrente nula no circuito externo, como acontece para resistência infinita ou circuito aberto.

Portanto, com a fonte inserida da maneira mencionada, para que a reação passe de exergônica para endergônica é necessário que $|E_{cel}| \geq |E|$, impondo a fonte a sua própria polaridade elétrica aos eletrodos da célula. O eletrodo negativo assim continuará, mas passará de ânodo para cátodo, enquanto que o eletrodo positivo de cátodo virará ânodo, logo a reação será revertida. Também se reverterão os sentidos dos fluxos eletrônicos e iônicos. Conforme visto, o valor $|E|$, em concordância com o que diz o seu nome, é o único valor $|E_{cel}|$ que corresponde à inexistência de reação, ou seja, que corresponde a circuito externo interrompido.

Suponha agora que, no circuito elétrico externo de uma célula eletroquímica reversível agindo como galvânica, seja inserida uma fonte de modo a que a diferença de potencial elétrico por ela produzida seja somado ao da célula. Logo, o polo positivo da fonte será ligado ao polo negativo da célula galvânica, sendo também interligados os outros dois polos. Independentemente de ser a diferença de potencial criada pela fonte superior, igual ou inferior, em módulo, àquela produzida pela célula, a fonte imporá a sua polaridade aos eletrodos da célula após esta descarregar e atingir o equilíbrio químico. Tal imposição levará a célula eletroquímica a um estado final endergônico. Note que a reação de célula correspondente aos estados inicial e final é a mesma (não houve reversão da reação), mas o grau de avanço alterou-se da região exergônica para a endergônica.

Porque a reação de célula não se reverterá, o cátodo continuará cátodo e o ânodo, ânodo. Além disto, os sentidos dos fluxos eletrônico e iônico também não se reverterão. Mas as polaridades dos eletrodos se inverterão, quando o grau de avanço ultrapassar o equilíbrio químico. Portanto a transformação de uma célula, reversível ou irreversível, de galvânica para eletrolítica e efetuada por meio da reversão da sua reação e sem alteração na composição química do sistema reacional, difere muito da transformação, também de galvânica em eletrolítica mas exclusivamente possível em células reversíveis, efetuada sem reversão de sua reação e por meio do avanço da mesma. Porém,

*se o estado da célula for endergônico, logo sempre que a célula for eletrolítica,
 $|E_{cel}| \geq |E|$, o cátodo será o polo negativo e o ânodo será o polo positivo.*

Exercício 1.15 *Seja um fio de Zn em solução aquosa de $ZnSO_4$ e um fio de Cu em solução aquosa de $CuSO_4$, soluções estas ligadas através de uma ponte salina com potencial de junção desprezível. Sabendo-se que, se os dois fios forem interligados por meio de uma lâmpada com condutores elétricos presos aos seus terminais, em quaisquer concentrações praticamente executáveis o fio de zinco afinará enquanto que o de cobre engrossará,*

1. *para esta situação responda:*

- (a) *A célula eletroquímica é reversível ou irreversível?*
- (b) *Quais são as duas semi-reações de redução?*
- (c) *Qual eletrodo é o cátodo e qual é o ânodo?*
- (d) *Qual é a representação da célula eletroquímica?*

- (e) Qual é a reação de célula?
- (f) Como é o fluxo iônico?
- (g) Como é o fluxo eletrônico?
- (h) A célula é galvânica ou eletrolítica?
- (i) Qual é a polaridade elétrica de cada eletrodo?

2. explique detalhadamente o que poderia ser feito para que o fio de zinco engrossasse, enquanto que o de cobre afinasse. Em seguida, responda outra vez às nove perguntas anteriores, mas para a situação agora descrita.

Exercício 1.16 Considere uma célula eletroquímica que tenha para reação de célula $2Fe^{3+}(aq) + 2I^{-}(aq) \longrightarrow 2Fe^{2+}(aq) + I_2(s)$, a qual é uma reação reversível.

1. Responda:

- (a) Quais são as duas semi-reações de redução?
- (b) Qual eletrodo é o cátodo e qual é o ânodo?
- (c) Qual é a representação da célula eletroquímica?
- (d) Como é o fluxo iônico?
- (e) Como é o fluxo eletrônico?

2. Supondo que a reação de célula se encontre num grau de avanço inferior ao de equilíbrio químico, responda às seguintes perguntas; após, considere o contrário e volte a responder às mesmas perguntas:

- (a) A célula é galvânica ou eletrolítica?
- (b) Qual é a polaridade elétrica de cada eletrodo?

1.6.4 Potenciais Padrão

Demonstra-se que, em qualquer estado da célula pertencente a um processo químico ideal sem acúmulo de intermediários, para o potencial de corrente nula tem-se

$$|E| = \frac{1}{|\nu|F} \left| \frac{dG}{d\xi} \right|.$$

Impondo a convenção de que

o valor E será positivo quando o estado for exergônico ($dG/d\xi < 0$) e negativo quando for endergônico ($dG/d\xi > 0$),

tem-se então a definição

$$E = - \frac{1}{|\nu|F} \frac{dG}{d\xi}, \quad \text{sendo } E_{cel} \leq E, \quad (1.58)$$

a qual implica em que, para célula galvânica, $|E_{cel}| \leq |E|$, enquanto que para célula eletrolítica $|E_{cel}| \geq |E|$, conforme afirmado na subseção 1.6.3.

Junto com o afirmado na subseção 1.6.3, a eq. 1.58 mostra que o valor E_{cel} é nulo para uma célula galvânica em curto-circuito (circuito elétrico externo à célula com resistência nula), aumentando para valores positivos cada vez maiores à medida que aumentar a resistência do circuito, até atingir o valor E , que na célula galvânica corresponde a uma resistência infinita, ou a circuito aberto, enquanto que na célula eletrolítica corresponde a uma fonte inserida no circuito de forma a que a diferença de potencial elétrico por ela gerada se oponha à diferença de potencial referente à reação exergônica, apresentando as duas diferenças igual módulo. Não existem valores positivos de E_{cel} maiores do que E , mas todos os valores negativos de E_{cel} (células eletrolíticas) apresentam módulos não inferiores a E .

Sempre que $E_{cel} = E$ haverá equilíbrio cinético (subseção 1.5.1), mas equilíbrio químico, adicionalmente ao equilíbrio cinético, apenas ocorrerá quando $E_{cel} = E = 0$, porque apenas neste caso ter-se-á $dG/d\xi = 0$. Além disto, desde que exista valor E igual a determinada diferença de potencial E_{cel} imposta aos eletrodos e mantida durante tempo suficiente, a reação de célula ocorrerá, no sentido direto ou reverso, até que a composição química do sistema reacional tenda àquela que corresponde a este específico valor $E = E_{cel}$, quando então o equilíbrio cinético terá sido atingido. Se não existir valor E igual a determinada diferença de potencial E_{cel} imposta aos eletrodos e mantida durante tempo suficiente, a composição química do sistema reacional tenderá a um dos extremos da curva que aparece no gráfico da energia de Gibbs contra o grau de avanço da reação.

Portanto, a imposição de determinado valor E_{cel} aos eletrodos afeta as velocidades relativas das reações de célula direta e reversa, de modo a localizar o equilíbrio cinético, após decorrido tempo suficiente, exatamente na posição correspondente a $E = E_{cel}$, sendo E dado, em termos de $dG/d\xi$, por meio da eq. 1.58. Aliás, na subseção 1.3.2 foi antecipado que a constante de velocidade das reações químicas é afetada tanto pela temperatura como pela aplicação de potenciais elétricos ao sistema reacional. O equilíbrio químico é o equilíbrio cinético correspondente à imposição, por tempo suficiente, de $E_{cel} = 0$, portanto

o equilíbrio químico é o equilíbrio cinético que será atingido quando os eletrodos permanecerem tempo suficiente sem diferença de potencial entre eles (em curto circuito).

Colocar o agente oxidante da reação de célula, presente na semi-reação catódica, em contato direto com o agente redutor da reação de célula, presente na semi-reação anódica, é equivalente a curto-circuitar os eletrodos da célula eletroquímica (impor $E_{cel} = 0$).

Em resumo, foi notado que, no condutor elétrico externo à célula eletroquímica,

os elétrons sempre fluem do ânodo para o cátodo. Quando a célula for galvânica, o ânodo será negativo e o cátodo será positivo logo, de acordo com a eletrostática, o fluxo ocorrerá espontaneamente. Se a célula for eletrolítica, o ânodo será positivo e o cátodo será negativo logo, de acordo com a eletrostática, uma potência elétrica deverá ser utilizada para que o fluxo aconteça.

Sublinhe-se que isto mostra a coerência entre os conceitos eletrostático e termodinâmico, no que se refere ao que é espontâneo (exergônico) e ao que exige a utilização de uma

potência elétrica para ocorrer, sendo portanto forçado (endergônico). Lembrando que partiu-se da eq. 1.45 da sub-seção 1.5.1 para definir exergônico e endergônico num processo químico ideal e que, por sua vez, a eq. 1.45 provém da segunda lei da termodinâmica, percebe-se que

os mesmos fenômenos eletroquímicos apresentam interpretações coerentes, seja em termos de segunda lei da termodinâmica, como em termos dos princípios fundamentais que regem a transmissão elétrica e, também, em termos de cinética química.

Definindo-se o **potencial padrão de célula eletroquímica**

$$E^\ominus = -\frac{1}{|\nu|F} \Delta_r G^\ominus \quad (1.59)$$

e lembrando que $\frac{dG}{d\xi} = \Delta_r G^\ominus + RT \ln Q$ (eq. 1.49), obtém-se a **equação de Nernst**

$$E = E^\ominus - \frac{RT}{|\nu|F} \ln Q, \quad \text{logo} \quad E^\ominus = \frac{RT}{|\nu|F} \ln K. \quad (1.60)$$

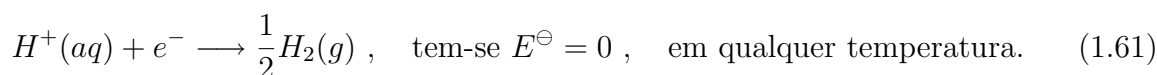
Cabe ressaltar que:

1. Ao contrário de $\frac{\partial G}{\partial \xi}$, $\Delta_r G^\ominus$, Q e K , cujos valores dependem do conjunto de coeficientes estequiométricos escolhido, E e E^\ominus não variarão quando tal conjunto for multiplicado por uma constante positiva, porque $|\nu|$ será multiplicado pela mesma constante.
2. Embora o conhecimento apenas de E^\ominus seja, em geral, insuficiente para saber se a célula atua como galvânica ou eletrolítica, somente quando $|E^\ominus|$ for no máximo igual a poucos décimos de volt a célula será reversível. Valores positivos maiores do que isto indicam valores K muito altos (subseção 1.5.1), logo célula galvânica ou em equilíbrio químico, enquanto que valores negativos com módulos maiores do que o citado referem-se a valores K muito baixos, logo célula eletrolítica ou em equilíbrio químico.

O potencial padrão de uma célula eletroquímica é o **potencial padrão de redução do cátodo subtraído daquele do ânodo**. Portanto,

a cada eletrodo corresponde um par redox, uma semi-reação de redução e um potencial padrão de redução.

Como, no ânodo, a semi-reação de redução é revertida, a mencionada subtração é análoga à subtração da semi-reação de redução que ocorre no ânodo, daquela que acontece no cátodo, para se obter a reação de célula. Mas a atribuição de um potencial padrão de redução a cada eletrodo é efetuada por meio da arbitrária convenção de que, para



A eq. 1.61 mostra que os potenciais padrão de redução dos eletrodos são representados por E^\ominus , exatamente como acontece para os potenciais padrão das células eletroquímicas, embora estes últimos sempre sejam diferenças entre dois dos primeiros.

Por meio da eq. 1.61 e dos valores experimentais dos potenciais padrão das células eletroquímicas, os potenciais padrão de redução dos eletrodos podem ser obtidos. Costuma-se criar tabelas onde tais potenciais são ordenados de modo decrescente, de forma que, subtraindo-se um potencial listado posteriormente de outro listado anteriormente, sempre se obtenha um valor positivo, logo um potencial padrão de célula positivo e um valor negativo para a energia de Gibbs padrão da reação de célula, $\Delta_r G^\ominus$.

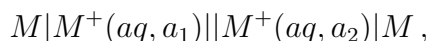
Conforme já colocado, se um valor positivo para o potencial padrão de uma célula eletroquímica for superior a poucos décimos de volt, tal célula seguramente será galvânica ou estará em equilíbrio químico. A tabela citada, quando restrita a metais, costuma ser chamada de **série eletroquímica dos metais**. Evidentemente, a conhecida afirmação de que, na série eletroquímica dos metais, um metal listado anteriormente sempre oxida um outro listado posteriormente, exige que apenas sejam listados metais cujos potenciais padrão de redução dos correspondentes eletrodos difiram entre si pelo menos alguns décimos de volt. Esta é uma das razões porque tão poucos metais costumam ser listados em tais tabelas (excluindo o sétimo período, existem 62 metais na tabela periódica).

Células de concentração são células com $E^\ominus = 0$, logo $\Delta_r G^\ominus = 0$ e $K = 1$. Portanto, os potenciais padrão de redução dos eletrodos de uma célula de concentração são, por definição, iguais entre si. Trata-se, portanto, da situação extrema oposta àquela apresentada no parágrafo anterior, ou seja, ao invés da irreversibilidade tem-se, para a célula de concentração, o que poderia ser chamado de **reversibilidade perfeita**. De fato, para a célula de concentração a equação de Nernst (eq. 1.60) será escrita

$$E = -\frac{RT}{|\nu|F} \ln Q, \quad \text{porque } E^\ominus = 0. \quad (1.62)$$

Exercício 1.17 Calcule K_{ps} para $AgCl(s)$ a 298 K, sabendo-se que, nesta temperatura, $E^\ominus = 0,22 \text{ V}$ para $AgCl(s)/Ag(s)$, $Cl^-(aq)$ e $E^\ominus = 0,80 \text{ V}$ para $Ag^+(aq)/Ag(s)$.

Exercício 1.18 Escreva as semi-reações (físicas, não químicas) e a reação (física) de célula referente à célula de concentração



explicando quando ela será galvânica, quando será eletrolítica e interpretando fisicamente estas alternativas, em termos de fluxo difusivo.

1.7 Propriedades Eletroquímicas dos Íons

1.7.1 Condutividade Molar e Molar Limite de Solutos

A condução de eletricidade pode ser medida através da **resistência** do material, cuja unidade no SI é o ohm, simbolizado Ω , ou através da sua **condutância**, que é o inverso

da resistência e que tem como unidade no SI o siemens, cujo símbolo é S , logo $S = \Omega^{-1}$. Define-se, ainda, a **resistividade**, que é o produto da resistência pela área da seção transversal reta do condutor, dividido pelo comprimento deste último. Sua unidade, no SI, é Ωm . O inverso da resistividade é a **condutividade**, portanto a condutividade é o produto da condutância pelo comprimento do condutor, dividido pela área da seção transversal deste último. A unidade SI para condutividade é $S m^{-1}$ e o símbolo κ será utilizado para representá-la.

Célula de condutividade é um aparelho destinado à medida da condutividade de meios líquidos. Ela contém dois eletrodos, em contato com o mesmo eletrólito. Em células de condutividade usa-se corrente alternada de alta frequência (da ordem de 1kHz), o que evita a ocorrência de:

1. reação química, ao contrário do que acontece numa célula eletroquímica, porque nesta última deseja-se que ocorra uma reação química e de
2. **polarização eletródica**, que é a modificação na composição do eletrólito nas vizinhanças do eletrodo, sem que ocorra reação química. A polarização eletródica, portanto, é uma reorganização das partículas do eletrólito causada pelo campo elétrico, reorganização esta que afeta, de modo local, a composição do eletrólito.

Evidentemente, reações químicas devem ser evitadas porque causariam alteração temporal e espacial no valor da condutividade do líquido, enquanto que a polarização eletródica deve ser evitada porque produziria desuniformidade espacial no valor da condutividade.

Numa célula de condutividade, a força propulsora que age sobre as partículas do meio líquido é homogênea, o que significa que ela é espacialmente constante, embora não precise ser temporalmente constante. Isto ocorre porque o campo elétrico produzido pela diferença de potencial entre os eletrodos da célula também é homogêneo. Lembrando que estado estacionário é aquele no qual todas as propriedades do sistema são invariantes no tempo, embora não precisem ser espacialmente constantes (subseção 1.1.2), aparentemente o estado da célula não é estacionário porque, embora a direção do campo seja temporalmente constante, seu módulo e seu sentido variam no tempo. Portanto, aparentemente o processo de medida que ocorre na célula de condutividade é homogêneo não estacionário.

Logo, o uso da corrente alternada de alta frequência, para evitar a ocorrência das indesejáveis reações químicas e polarizações eletródicas, aparentemente criaria, porém, uma outra forma do sistema se alterar no tempo, ou seja, um outro modo de alteração temporal no valor medido para a condutividade do líquido. Mas, para frequências da ordem de 1kHz, a variação do módulo e do sentido do campo é tão rápida que as oscilações, induzidas nas partículas por tal variação, não ultrapassam a amplitude de $3 nm$ ($nm = 10^{-9}m$). Como, em termos macroscópicos, alterações ocorridas em regiões cujas dimensões sejam desta ordem podem ser desprezadas, em termos macroscópicos o processo de medida da condutividade poderá ser considerado, além de homogêneo, também estacionário. Portanto,

o uso de corrente alternada de frequência suficientemente alta garante que a condutividade medida realmente se refira ao líquido homogêneo presente na célula termostatizada antes do início de seu funcionamento.

Para uma mesma célula de condutividade, numa mesma temperatura, anteriormente preenchida por uma solução e depois por outra diferente, tem-se

$$C = \kappa R = \kappa_{ref} R_{ref} , \quad (1.63)$$

onde a **constante de célula** C tem como unidade o inverso da unidade de comprimento. Se κ_{ref} for um valor conhecido, referente a uma solução padrão (geralmente uma solução aquosa de KCl), a calibração da célula é efetuada ajustando-se a condutividade lida no instrumento ao valor conhecido κ_{ref} . Como, na verdade, o aparelho mede R_{ref} , a calibração corresponde ao ajuste no valor de C . Então, para qualquer outra solução tem-se $\kappa = \kappa_{ref} R_{ref} / R = C / R$.

A eq. 1.63 indica que C independe de qual seja a solução usada. De fato, C depende exclusivamente das características morfológicas da célula em questão, na temperatura considerada. Numa célula de condutividade hipotética, que contivesse dois eletrodos planos idênticos, dispostos frontalmente um em relação ao outro, C seria a distância entre os eletrodos (comprimento do condutor) dividida pela área de cada um deles (área da seção transversal reta do condutor).

Para qualquer soluto W_j cuja concentração analítica seja c_{j0} , define-se a **condutividade do solvente real do soluto** $\kappa_{j\ solv}$

$$\kappa_{j\ solv} = \lim_{c_{j0} \rightarrow 0} \kappa , \quad (1.64)$$

que é o limite ao qual tenderá a condutividade da solução quando, em temperatura constante, c_{j0} tender a zero. A condutividade do solvente real do soluto W_j é, portanto, a condutividade da solução, mas sem a dissolução das fórmulas das quais provém o soluto W_j . Mas, para se obter $\kappa_{j\ solv}$, não é necessário construir a curva κ versus c_{j0} e extrapolá-la para c_{j0} tendendo a zero, bastando apenas medir a condutividade do solvente real no qual W_j foi dissolvido (evidentemente, a extrapolação só pode levar a este valor).

Define-se a **condutividade molar** do soluto W_j por meio da razão

$$\Lambda_j = \frac{\kappa - \kappa_{j\ solv}}{c_{j0}} , \quad (1.65)$$

cuja unidade, no SI, é $S\ m^2\ mol^{-1}$. Muitas soluções usuais apresentam condutividades κ centenas ou milhares de vezes maiores do que as correspondentes condutividades dos seus solventes reais $\kappa_{j\ solv}$, situação esta na qual o valor $\kappa_{j\ solv}$ pode, evidentemente, ser desprezado no cálculo de Λ_j . Entretanto, em soluções muito diluídas κ se aproxima de $\kappa_{j\ solv}$, o que torna a diferença $\kappa - \kappa_{j\ solv}$ da mesma ordem de grandeza de $\kappa_{j\ solv}$. Nestes casos, desprezar o valor $\kappa_{j\ solv}$, no cálculo de Λ_j , pode levar a resultados absurdos.

A condutividade da água pura a 298 K e 1 atm é ¹² $(5,47 \pm 0,11) \times 10^{-10}\ S\ m^{-1}$, mas mínimas impurezas aumentam fortemente este valor. Por exemplo, águas destiladas “puras”, normalmente utilizadas como solvente, apresentam condutividades mais do que dez vezes maiores do que esta, principalmente por causa do CO_2 nelas dissolvido, sendo que destilações sequenciais e processos de deaeração frequentemente aumentam o valor da condutividade, ao invés de diminuí-lo. Este fato, junto com o que foi colocado

¹²H.C. Duecker and W. Haller, J. Phys. Chem. 66, 225 (1962).

no parágrafo anterior, mostra a absoluta necessidade de que, quando forem desejados valores precisos de Λ_j para soluções muito diluídas, seja utilizada a condutividade do solvente real do soluto W_j , definida pela eq. 1.64 e medida caso a caso, ao invés de algum valor tabelado.

A diferença $\kappa - \kappa_{j\ solv}$ é a condutividade da solução, dela excluindo-se a condutividade do solvente real do soluto W_j . Portanto, esta diferença é a parcela da condutividade da solução devida exclusivamente ao fato de ter sido dissolvida a substância pura da qual provém o soluto W_j . Por isto, parece razoável supor que $\kappa - \kappa_{j\ solv}$ seja proporcional a c_{j_0} . Mas, se $\kappa - \kappa_{j\ solv}$ fosse proporcional a c_{j_0} , então Λ_j independeria de c_{j_0} e um gráfico de Λ_j contra c_{j_0} seria uma reta horizontal.

Na verdade, a diferença $\kappa - \kappa_{j\ solv}$ sempre aumentará quando c_{j_0} também aumentar, mas o acréscimo no valor de $\kappa - \kappa_{j\ solv}$ sempre será insuficiente para manter constante a fração $(\kappa - \kappa_{j\ solv})/c_{j_0}$. Em outras palavras, embora um acréscimo em c_{j_0} cause aumento em $\kappa - \kappa_{j\ solv}$, Λ_j diminuirá sempre que c_{j_0} for incrementado. Portanto, para a **condutividade molar limite** do soluto W_j ,

$$\Lambda_{j\ lim} = \lim_{c_{j_0} \rightarrow 0} \Lambda_j = \lim_{c_{j_0} \rightarrow 0} \frac{\kappa - \kappa_{j\ solv}}{c_{j_0}}, \quad (1.66)$$

tem-se $\Lambda_j < \Lambda_{j\ lim}$ sempre que $c_{j_0} > 0$. Note que, se na eq. 1.66 o valor $\kappa_{j\ solv}$ fosse desprezado, $\Lambda_{j\ lim}$ divergiria para infinito, ao invés de ser o valor finito indicado pela extrapolação de qualquer gráfico experimental de Λ_j contra c_{j_0} .

Exercício 1.19 *A 298 K, a condutividade de uma solução de KCl é $1,1639\ S\ m^{-1}$, enquanto que a sua resistência é $33,21\ \Omega$. Na mesma temperatura, a resistência de uma solução de ácido acético de concentração analítica $100\ mol\ m^{-3}$ é $300,0\ \Omega$ e a condutividade da água usada como solvente para a esta solução é $7,6 \times 10^{-5}\ S\ m^{-1}$. Qual é a condutividade molar da solução de ácido acético, nesta temperatura?*

1.7.2 Eletrólitos Fortes e Fracos

A razão física para o gráfico experimental de Λ_j contra c_{j_0} não ser uma reta e, pelo contrário, sempre se ter $\Lambda_j < \Lambda_{j\ lim}$, envolve dois motivos. O primeiro deles é o fato de que a concentração de íons em solução, referentes ao soluto W_j , não é proporcional à sua concentração analítica, c_{j_0} . Suponha que a concentração de íons em solução seja dada pela forma da eq. 1.52 correspondente a $\alpha(t^{eqq}) < 1$. Se, ao aumentar c_{j_0} , o valor $\alpha(t^{eqq})$ se mantivesse constante, a concentração de íons em solução aumentaria na mesma proporção do aumento em c_{j_0} . Mas, conforme afirmado logo após a eq. 1.52, o aumento em c_{j_0} produz uma diminuição em $\alpha(t^{eqq})$. Por exemplo, se c_{j_0} dobrar, a concentração de íons em solução aumentará, mas não dobrará. Admitindo-se que a diferença de condutividades $\kappa - \kappa_{j\ solv}$ dobre quando dobrar a concentração de íons em solução, a fração $\Lambda_j = (\kappa - \kappa_{j\ solv})/c_{j_0}$ diminuirá quando c_{j_0} aumentar.

O segundo motivo é o fato da diferença de condutividades $\kappa - \kappa_{j\ solv}$ não ser pro-

porcional à concentração de íons em solução, provenientes da dissociação do soluto $W_j = W_{|Z'_-|}^{Z'_+} W_{Z'_+}^{Z'_-}(aq)$. Isto acontece por causa das interações interiônicas, cujas intensidades variam com a concentração iônica. Portanto, ao contrário do que foi admitido na última sentença do parágrafo anterior, $\kappa - \kappa_{j\ solv}$ aumentará, mas não chegará a dobrar, quando dobrar a concentração de íons em solução. Logo, ao motivo primeiramente citado soma-se este segundo, ambos causando a diminuição de Λ_j quando $c_{j\circ}$ aumentar.

O tratamento matemático simultâneo dos dois efeitos é muito difícil. Mas, na natureza, as soluções aquosas diluídas costumam poder ser classificadas em uma das duas seguintes categorias extremas:

1. **Eletrólitos fracos** são soluções aquosas diluídas nas quais o primeiro motivo prevalece intensamente sobre o segundo. Portanto, no eletrólito fraco as interações interiônicas são desprezadas e a diferença de condutividades $\kappa - \kappa_{j\ solv}$ é suposta proporcional à concentração de íons em solução, provenientes da dissociação do soluto $W_j = W_{|Z'_-|}^{Z'_+} W_{Z'_+}^{Z'_-}(aq)$. Representando a constante termodinâmica de equilíbrio químico, definida pela eq. 1.50, por K_j ao invés de apenas K , para sublinhar que se trata da reação de dissociação do soluto W_j , demonstra-se a **lei de diluição de Ostwald**

$$\frac{1}{\Lambda_j} = \frac{1}{\Lambda_{j\ lim}} + \frac{(|Z'_-|^{|Z'_-|})(Z'_+)^{|Z'_+|}(\frac{c_{j\circ}}{10^3\ mol/m^3}\Lambda_j)^{|Z'_-|+Z'_+-1}}{K_j(\Lambda_{j\ lim})^{|Z'_-|+Z'_+}}. \quad (1.67)$$

Note-se que, nesta lei, deve-se utilizar o valor numérico da concentração analítica $c_{j\circ}$, sendo esta última dada em $10^3\ mol/m^3 = mol/dm^3$. Isto decorre do fato de que, coerentemente com o que foi colocado na subseção 1.5.4, em soluções muito diluídas tal valor numérico coincide com $\frac{m_{j\circ}}{m^\ominus}$, onde $m_{j\circ}$ é a molalidade analítica, dada em $mol\ kg^{-1}$ e $m^\ominus \equiv 1\ mol\ kg^{-1}$.

2. **Eletrólitos fortes** são soluções aquosas diluídas nas quais o segundo motivo prevalece intensamente sobre o primeiro. Portanto, no eletrólito forte a concentração de íons em solução, provenientes da dissociação do soluto $W_j = W_{|Z'_-|}^{Z'_+} W_{Z'_+}^{Z'_-}(aq)$, é suposta proporcional à concentração analítica deste soluto, $c_{j\circ}$, porque é desprezada a variação de $\alpha(t^{eqq})$ com $c_{j\circ}$. Logo, no eletrólito forte supõe-se constante o valor de $\alpha(t^{eqq})$. Na verdade, no eletrólito forte impõe-se $\alpha(t^{eqq}) = 1$, logo considera-se que não exista, em solução, a espécie química $W_{|Z'_-|}^{Z'_+} W_{Z'_+}^{Z'_-}(aq)$. Por outro lado, as interações interiônicas não são desprezadas e a diferença de condutividades $\kappa - \kappa_{j\ solv}$ não é suposta proporcional à concentração de íons em solução, provenientes da dissociação do soluto $W_j = W_{|Z'_-|}^{Z'_+} W_{Z'_+}^{Z'_-}(aq)$.

De acordo com a **lei de Kohlrausch**

$$\Lambda_j = \Lambda_{j\ lim} - \mathcal{K}c_{j\circ}^{1/2}, \quad (1.68)$$

onde \mathcal{K} é a constante de Kohlrausch para o soluto W_j . A eq. 1.68 foi obtida empiricamente. Porém, ela foi posteriormente justificada pela teoria de Debye-

Hückel-Onsager. \mathcal{K} depende da estequiometria do soluto W_j , da temperatura e das características físicas e químicas do solvente real do soluto W_j . Dizer que \mathcal{K} depende da estequiometria do soluto indica que \mathcal{K} depende dos valores $|Z'_-|$ e Z'_+ , mas não depende das características físicas e químicas dos íons W^{Z+} e W^{Z-} . Portanto solutos diferentes, mas com a mesma estequiometria, no mesmo solvente real e mostrando a solução o mesmo valor de temperatura, apresentam o mesmo valor para as respectivas constantes de Kohlrausch.

Exercício 1.20 *Uma célula de condutividade tem constante $20,63 \text{ m}^{-1}$. A 298 K , uma solução de ácido acético com concentração analítica $15,81 \text{ mol m}^{-3}$ apresenta resistência $1004 \text{ } \Omega$, mas na concentração analítica $63,23 \text{ mol m}^{-3}$ a resistência cai para $497 \text{ } \Omega$, sendo $7,6 \times 10^{-5} \text{ S m}^{-1}$ a condutividade da água. Obtenha o pK_a do ácido acético a 298 K . Note que $pK_a \equiv -\log K_a$, sendo K_a a constante de equilíbrio químico da reação $CH_3COOH(aq) \rightarrow CH_3COO^-(aq) + H^+(aq)$ e indicando o símbolo \log o logaritmo decimal.*

1.7.3 Condutividade Molar Iônica

A condutividade molar limite do soluto $W_j = W_{|Z'_-|}^{Z+} W_{Z'_+}^{Z-}(aq)$, grafada $\Lambda_{j \text{ lim}}$ (eq. 1.66), pode ser separada em parcelas iônicas somativas **transferíveis**. Por definição,

uma propriedade do íon W^{Z+} , ou W^{Z-} , será transferível se e somente se o valor por ela assumido independe da fórmula $W_{|Z'_-|}^{Z+} W_{Z'_+}^{Z-}$ à qual o íon considerado pertencer.

Como ocorre com outras propriedades, as condutividades iônicas apenas serão transferíveis quando a concentração analítica c_{j0} , de fórmulas $W_{|Z'_-|}^{Z+} W_{Z'_+}^{Z-}$ dissolvidas, tender a zero. Isto porque, só nestas condições, tanto para eletrólito forte como fraco:

1. desaparecem as interações entre os íons provenientes de $W_{|Z'_-|}^{Z+} W_{Z'_+}^{Z-}(aq)$ e
2. não existem moléculas $W_{|Z'_-|}^{Z+} W_{Z'_+}^{Z-}(aq)$ em solução.

Deve-se entretanto sublinhar que a transferibilidade, além de diluição infinita, também exige igual temperatura e mesmo solvente real para o soluto W_j . Ter-se-á, então,

$$\Lambda_{j \text{ lim}} = |Z'_-|\lambda_+ + Z'_+\lambda_- , \quad (1.69)$$

onde λ_+ e λ_- são respectivamente as **condutividades iônicas molares** do cátion e do ânion. Por exemplo, a transferibilidade garante que o valor λ_{Na^+} é o mesmo, em soluções infinitamente diluídas de $NaCl$ e $NaNO_3$, se a temperatura e o solvente real das duas soluções forem os mesmos.

Exercício 1.21 *Uma célula de condutividade tem constante $20,63 \text{ m}^{-1}$. A 298 K , uma solução de cloreto de sódio com concentração analítica 1 mol m^{-3} apresenta resistência $1669 \text{ } \Omega$, mas na concentração analítica 10 mol m^{-3} a resistência cai para $174,1 \text{ } \Omega$, sendo $7,6 \times 10^{-5} \text{ S m}^{-1}$ a condutividade da água. Sabendo-se que $\lambda_{Cl^-} = 0,007635 \text{ S m}^2 \text{ mol}^{-1}$*

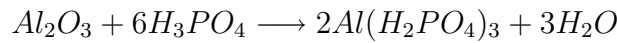
e $\lambda_{OH^-} = 0,01991 \text{ S m}^2 \text{ mol}^{-1}$, calcule qual resistência mostraria a mesma célula, na mesma temperatura e com o mesmo solvente real, se o eletrólito fosse NaOH aquoso na concentração analítica 10 mol m^{-3} .

Exercício 1.22 A 298 K , as condutividades molares limites do KCl , KNO_3 e $AgNO_3$ são respectivamente $0,01499$, $0,01450$ e $0,01334 \text{ S m}^2 \text{ mol}^{-1}$. Calcule a condutividade molar limite do $AgCl$, nesta temperatura.

Capítulo 2

Resolução dos Exercícios

Exercício 1.1 Seja, por exemplo, a reação



e seja dado o valor $\Delta N_{\text{Al}_2\text{O}_3} = N_{\text{Al}_2\text{O}_3}(t_b) - N_{\text{Al}_2\text{O}_3}(t_a)$, sendo $t_{\#} < t_a < t_b < t^{\#}$. Para o mesmo intervalo temporal entre t_a e t_b , tem-se $\Delta N_{\text{H}_3\text{PO}_4} = 6\Delta N_{\text{Al}_2\text{O}_3}$, $\Delta N_{\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3} = -2\Delta N_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ e $\Delta N_{\text{H}_2\text{O}} = -3\Delta N_{\text{Al}_2\text{O}_3}$, logo

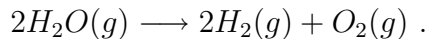
$$\frac{\text{Al}_2\text{O}_3}{-1} = \frac{\text{H}_3\text{PO}_4}{-6} = \frac{\Delta N_{\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3}}{2} = \frac{\text{H}_2\text{O}}{3},$$

portanto $[N_j(t_b) - N_j(t_a)]/\nu_j$ independe de j .

Exercício 1.2 Usa-se

$$X_j(t) = \frac{N_{j\#} + (N_j^{\#} - N_{j\#}) \alpha(t)}{N_I + N_{\#} + (N^{\#} - N_{\#}) \alpha(t)}$$

para cada um dos reagentes e produtos da reação



Em seguida, conferem-se os resultados usando-se a equação $\sum_{j=1}^J X_j(t) = 1$. Por exemplo,

$$X_{\text{H}_2\text{O}}^{eqq} = \frac{N_{\text{H}_2\text{O}\#} + (0 - N_{\text{H}_2\text{O}\#})0,0177}{0 + N_{\text{H}_2\text{O}\#} + (1,5N_{\text{H}_2\text{O}\#} - N_{\text{H}_2\text{O}\#})0,0177}.$$

Exercício 1.3 Usando-se

$$N_j(t) = N_{j\#} + (N_j^{\#} - N_{j\#}) \alpha(t)$$

para $j = C$ e $t = t^{eqq}$ tem-se

$$N_C(t^{eqq}) = 0,90 = 0 + (1,50 - 0)\alpha(t^{eqq}),$$

de onde obtém-se o valor de $\alpha(t^{eqq})$. Sabido este valor, as outras respostas são conseguidas utilizando-se

$$N_j(t^{eqq}) = N_{j\#} + (N_j^{\#} - N_{j\#}) \alpha(t^{eqq}) \quad \text{e} \quad X_j(t^{eqq}) = \frac{N_{j\#} + (N_j^{\#} - N_{j\#}) \alpha(t^{eqq})}{N_I + N_{\#} + (N^{\#} - N_{\#}) \alpha(t^{eqq})},$$

para $j = A$ e $j = B$.

Exercício 1.4 Não sendo informado que $v_j = v$ para $t_{\#} < t < t^{\#}$ e $j = 1, \dots, J$, sendo $\nu_j \neq 0$, pode-se apenas garantir que $c_1(0) = 624 \text{ mol m}^{-3}$ e $c_1(\infty) = 0$. Mas, se houver tal informação, então

t/min	0	10	20	30	40	∞
$c_1/\text{mol m}^{-3}$	624	446	318	224	164	0

A razão disto está no fato de que, quando o tempo do processo reacional tender para infinito, não apenas a concentração do reagente como, também, a concentração de todo intermediário, obrigatoriamente tenderá para zero. Isto permite o conhecimento dos valores $c_1(0)$ e $c_1(\infty)$, haja ou não acúmulo de intermediários, mas o conhecimento de $c_1(t)$, para $0 < t < \infty$, só é possível se não houver acúmulo de intermediários.

Exercício 1.5 A expressão $v_j \equiv \frac{1}{\pm|\nu_j|} \frac{dc_j}{dt}$, onde $j = 1, \dots, J$ e $\nu_j \neq 0$, neste caso excepcional reduz-se a $v = \frac{1}{\pm|\nu_j|} \frac{dc_j}{dt}$, onde $j = 1, \dots, J$ e $\nu_j \neq 0$. Tem-se, então,

$$v = -\frac{1}{2} \frac{dc_1}{dt} = -\frac{dc_2}{dt} = \frac{1}{2} \frac{dc_3}{dt} = \frac{1}{3} \frac{dc_4}{dt}.$$

1. Sabendo-se o valor de dc_3/dt no instante t , a expressão destacada permite a obtenção dos valores de v , dc_1/dt , dc_2/dt e dc_4/dt , no mesmo instante.
2. Se $dc_3/dt = kc_1c_2c_3$, a expressão destacada indica que $v = k'c_1c_2c_3$, onde $k' = k/2$.

Exercício 1.6 A cada instante, a energia cinética translacional molar média de um gás formado por partículas idênticas entre si é a energia cinética translacional que em média apresentam as suas partículas naquele momento, multiplicada pela constante de Avogadro, N_A . Se m for a massa e \bar{v} for o módulo médio de velocidade dos centros de massa das partículas no instante considerado, a energia cinética translacional média das partículas, naquele instante, será $\frac{1}{2}m\bar{v}^2$, portanto a energia cinética translacional molar média será $\frac{1}{2}M_m\bar{v}^2$, onde $M_m = N_A m$.

Tanto M_m como \bar{v} independem do modelo corpuscular utilizado. Por isto, a energia cinética translacional molar média do gás perfeito também é dada por $\frac{1}{2}M_m\bar{v}^2$, o que indica que a tendência a zero da massa de cada partícula é compensada pela tendência a infinito do número delas, mantendo-se constante o valor da energia cinética translacional molar média do gás. No modelo do gás perfeito, esta energia é, necessariamente, a energia interna molar média do sistema gasoso, enquanto que num modelo mais elaborado ela seria apenas uma parcela da energia interna molar média. Portanto, se o comportamento do He puder ser satisfatoriamente descrito pelo modelo do gás perfeito, a energia interna molar média do He será $U_m = \frac{1}{2}M_m\bar{v}^2$. Como o gás está em repouso, os valores médios espaciais das grandezas são, na verdade, valores espacialmente constantes em todos os pontos do recipiente, podendo-se portanto suprimir a palavra média.

Exercício 1.7 Lançando-se α no eixo horizontal, os valores neste eixo variarão desde 0 até 1, valores estes dois que se referem, respectivamente, ao estado inicial e final do processo (estados terminais do processo). Lançando-se G no eixo vertical, obtém-se uma curva com mínimo em α^{eqq} , sendo $0 < \alpha^{eqq} < 1$. O ramo exergônico da curva corresponde ao intervalo fechado à esquerda e aberto à direita que se inicia em $\alpha = 0$ e tende, pela esquerda, a α^{eqq} . O ramo endergônico da curva corresponde ao intervalo aberto à esquerda

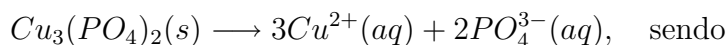
e fechado à direita que se inicia com α tendendo, pela direita, a α^{eqq} e termina em $\alpha = 1$. O avanço da reação (avanço, sobre a curva, para regiões com α mais elevado), no ramo exergônico, pode ser utilizado para produzir energia extra (descarregamento de uma bateria elétrica), enquanto que o avanço da reação, no ramo endergônico, necessariamente consome energia extra (carregamento de uma bateria elétrica).

O gráfico relativo à reação reversa é a imagem especular da curva referente à reação direta, obtida num espelho colocado verticalmente em $\alpha = 1$, de modo a ficar perpendicular ao plano da curva. Não são efetuadas alterações no eixo vertical mas, no eixo horizontal da imagem especular, cada valor α é substituído pelo correspondente valor $\alpha_{reversa} = 1 - \alpha$.

O ramo exergônico da curva relativa à reação reversa corresponde ao intervalo fechado à esquerda e aberto à direita que se inicia em $\alpha_{reversa} = 0$ e tende, pela esquerda, a $\alpha_{reversa}^{eqq}$. O ramo endergônico da curva corresponde ao intervalo aberto à esquerda e fechado à direita que se inicia com $\alpha_{reversa}$ tendendo, pela direita, a $\alpha_{reversa}^{eqq}$ e termina em $\alpha_{reversa} = 1$. Novamente, o avanço da reação (avanço, sobre a curva, para regiões com $\alpha_{reversa}$ mais elevado), no ramo exergônico, pode ser utilizado para produzir energia extra (descarregamento de uma bateria elétrica), enquanto que o avanço da reação, no ramo endergônico, necessariamente consome energia extra (carregamento de uma bateria elétrica).

Exercício 1.8 Usando-se a equação $\Delta_r G^\ominus = \sum_{j=1}^J \nu_j \Delta_f G_j^\ominus$, junto com o fato de que a energia de Gibbs padrão de formação de um elemento, no seu estado estável, é por definição nula em qualquer temperatura, obtém-se $\Delta_r G^\ominus$, na temperatura considerada. Utilizando a equação $\Delta_r G^\ominus = -RT \ln K$, calcula-se K .

Exercício 1.9 O símbolo K_{ps} implica em que seja escrita a reação



$$K_{ps}[Cu_3(PO_4)_2] = 1,3 \times 10^{-37} \approx \left(\frac{m_{Cu^{2+}}}{m^\ominus}\right)^3 \left(\frac{m_{PO_4^{3-}}}{m^\ominus}\right)^2, \quad \text{onde}$$

$$a_{Cu^{2+}} \approx \frac{m_{Cu^{2+}}}{m^\ominus}, \quad a_{PO_4^{3-}} \approx \frac{m_{PO_4^{3-}}}{m^\ominus} \quad \text{e} \quad a_{Cu_3(PO_4)_2} = 1,$$

esta última igualdade sendo causada pelo fato da substância $Cu_3(PO_4)_2(s)$ formar uma fase condensada pura.

1. Se x for a solubilidade, ou seja, for a quantidade, em mols, de fórmulas $Cu_3(PO_4)_2$ dissolvíveis, por decímetro cúbico de solução, tem-se $K_{ps}[Cu_3(PO_4)_2] \approx (3x)^3(2x)^2 = 108x^5$, o que permite o cálculo do valor x . A unidade $mol\ dm^{-3}$ foi escolhida porque, nesta específica unidade, os valores numéricos das concentrações iônicas se aproximam dos valores numéricos das respectivas molalidades, que por sua vez se aproximam das adimensionais atividades iônicas. Estas aproximações ocorrem desde que a concentração analítica de soluto seja suficientemente baixa e desde que o meio seja aquoso. Ambos estes fatos acontecem, no presente exercício. Para se ter a solubilidade em mol por metro cúbico, conforme solicitado, deve-se multiplicar por 10^3 o valor obtido para x .
2. A reação é irreversível porque a sua constante de equilíbrio, K_{ps} , apresenta valor extremamente baixo, indicando um ramo exergônico da curva $G \times \xi$ extremamente

curto, ou seja, na prática apenas são possíveis a concentração de equilíbrio químico e concentrações endergônicas. Estas últimas porém exigem, para para que a reação continue avançando ou mesmo apenas para impedir que o grau de avanço diminua, que o sistema consuma uma potência extra, geralmente elétrica.

3. $Q \approx (3 \times 10^{-7})^3(2 \times 10^{-7})^2 = 1,08 \times 10^{-33}$, onde as concentrações dadas foram previamente transformadas para a unidade mol por decímetro cúbico, para que assumissem valores semelhantes aos das correspondentes molalidades. Obteve-se $Q \gg K_{ps}$, indicando que a solução é endergônica. Note que concentrações da ordem de poucos décimos de micromol por decímetro cúbico ainda correspondem ao ramo endergônico, indicando a inacessibilidade do ramo exergônico, conforme citado no item anterior.

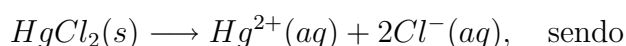
Exercício 1.10 Usando-se a equação $\Delta_r G^\ominus = \sum_{j=1}^J \nu_j \Delta_f G_j^\ominus$, obtém-se $\Delta_r G^\ominus$ a 298 K. Utilizando a equação $\frac{dG}{d\xi} = \Delta_r G^\ominus + RT \ln Q$ e considerando $Q = \prod_{j=1}^J (a_j)^{\nu_j}$, obtém-se $\frac{dG}{d\xi} = \Delta_r G^\ominus - RT \ln(a_{Ag^+} a_{Cl^-})$ ou, substituindo os valores numéricos,

$$\frac{dG/d\xi}{kJ mol^{-1}} = -55,67 - 2,48 \ln(a_{Ag^+} a_{Cl^-}).$$

Exercício 1.11 De fato:

1. Usando $\Delta_r G^\ominus = \sum_{j=1}^J \nu_j \Delta_f G_j^\ominus$ para cada reação parcela e somando os $\Delta_r G^\ominus$ de todas as reações parcela, obtém-se o mesmo resultado conseguido por meio do uso de $\Delta_r G^\ominus = \sum_{j=1}^J \nu_j \Delta_f G_j^\ominus$ diretamente para a reação soma.
2. Usando $Q = \prod_{j=1}^J (a_j)^{\nu_j}$ para cada reação parcela e multiplicando os Q de todas as reações parcela, obtém-se o mesmo resultado conseguido por meio do uso de $Q = \prod_{j=1}^J (a_j)^{\nu_j}$ diretamente para a reação soma.

Exercício 1.12 Os dados fornecidos permitem o cálculo de $K_{ps}(HgCl_2)$, porque este símbolo refere-se à reação

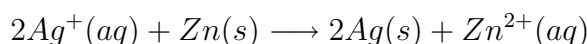
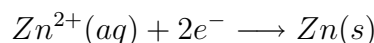
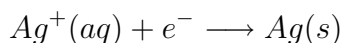


$$K_{ps}(HgCl_2) \approx \frac{m_{Hg^{2+}}}{m^\ominus} \left(\frac{m_{Cl^-}}{m^\ominus} \right)^2,$$

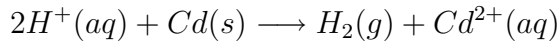
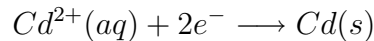
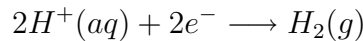
onde foram usadas considerações análogas às apresentadas no exercício 1.9. De fato, utilizando $\Delta_r G^\ominus = \sum_{j=1}^J \nu_j \Delta_f G_j^\ominus$ e $\Delta_r G^\ominus = -RT \ln K$, calcula-se $K_{ps}(HgCl_2, 298)$. Conhecido este valor, para obter a solubilidade do $HgCl_2(s, 298)$ em água, em $mol m^{-3}$, basta prosseguir analogamente ao efetuado no primeiro item do exercício 1.9.

Exercício 1.13 Será usada a seqüência semi-reação catódica, semi-reação anódica e reação de célula.

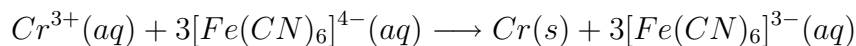
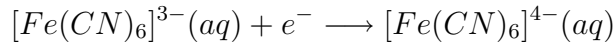
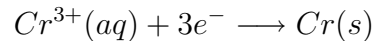
1. Célula eletroquímica $Zn|ZnSO_4(aq)||AgNO_3(aq)|Ag$



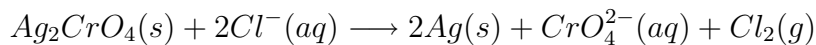
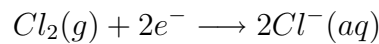
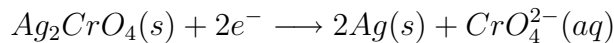
2. Célula eletroquímica $Cd|CdCl_2(aq)||HNO_3(aq)|H_2(g)|Pt$



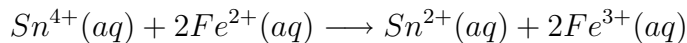
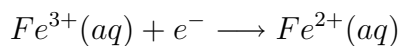
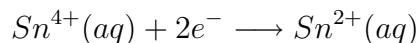
3. Célula eletroquímica $Pt|K_4[Fe(CN)_6](aq), K_3[Fe(CN)_6](aq)||CrCl_3(aq)|Cr$



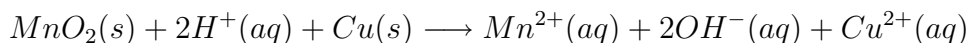
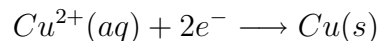
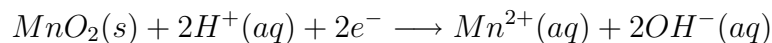
4. Célula eletroquímica $Pt|Cl_2(g)|HCl(aq)||K_2CrO_4(aq)|Ag_2CrO_4(s)|Ag$



5. Célula eletroquímica $Pt|Fe^{3+}(aq), Fe^{2+}(aq)||Sn^{4+}(aq), Sn^{2+}(aq)|Pt$

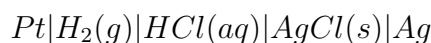
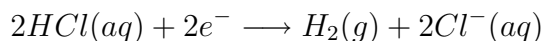
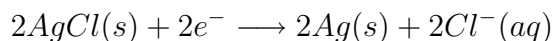


6. Célula eletroquímica $Cu|Cu^{2+}(aq)||Mn^{2+}(aq), H^+(aq)|MnO_2(s)|Pt$

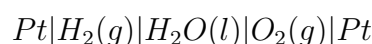
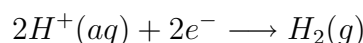
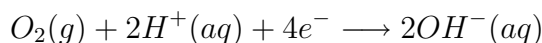


Exercício 1.14 Será usada a seqüência semi-reação catódica, semi-reação anódica e célula eletroquímica.

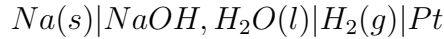
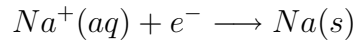
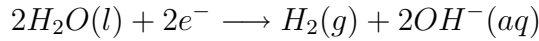
1. Reação de célula $2AgCl(s) + H_2(g) \longrightarrow 2HCl(aq) + 2Ag(s)$



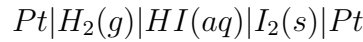
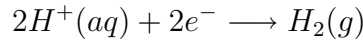
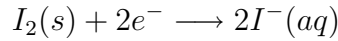
2. Reação de célula $2H_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2H_2O(l)$



3. Reação de célula $2Na(s) + 2H_2O(l) \longrightarrow 2NaOH(aq) + H_2(g)$



4. Reação de célula $H_2(g) + I_2(s) \longrightarrow 2HI(aq)$



Exercício 1.15 Serão fornecidas respostas para duas situações distintas:

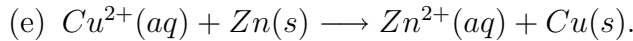
1. Situação original:

(a) Irreversível.



(c) Cátodo $Cu|Cu^{2+}(aq)$ e ânodo $Zn|Zn^{2+}(aq)$.

(d) $Zn|ZnSO_4(aq)||CuSO_4(aq)|Cu$.



(f) Quatro são as regiões a serem consideradas:

i. No eletrólito do cátodo Cu^{2+} dirige-se ao fio de cobre e SO_4^{2-} afasta-se do fio de cobre.

ii. No eletrólito do ânodo Zn^{2+} afasta-se do fio de zinco e SO_4^{2-} dirige-se ao fio de zinco.

iii. Na junção entre o eletrólito da ponte salina, suposto $KCl(aq)$ e o eletrólito do cátodo, SO_4^{2-} entra na ponte enquanto que K^+ sai da ponte.

iv. Na junção entre o eletrólito da ponte salina, suposto $KCl(aq)$ e o eletrólito do ânodo, Zn^{2+} entra na ponte enquanto que Cl^- sai da ponte.

(g) Do ânodo $Zn|Zn^{2+}(aq)$ para o cátodo $Cu|Cu^{2+}(aq)$.

(h) Galvânica.

(i) Cátodo $Cu|Cu^{2+}(aq)$ positivo e ânodo $Zn|Zn^{2+}(aq)$ negativo.

2. A lâmpada do circuito externo deveria ser substituída por uma fonte de tensão, cujo polo positivo estivesse ligado ao fio de cobre e o polo negativo ao fio de zinco. A diferença de tensão gerada pela fonte deveria ser superior ao potencial de corrente nula da célula.

Situação após feita a substituição:

(a) Irreversível.



(c) Cátodo $Zn|Zn^{2+}(aq)$ e ânodo $Cu|Cu^{2+}(aq)$.

- (d) $Cu|CuSO_4(aq)||ZnSO_4(aq)|Zn$.
- (e) $Zn^{2+}(aq) + Cu(s) \longrightarrow Cu^{2+}(aq) + Zn(s)$.
- (f) Quatro são as regiões a serem consideradas:
- No eletrólito do cátodo Zn^{2+} dirige-se ao fio de zinco e SO_4^{2-} afasta-se do fio de zinco.
 - No eletrólito do ânodo Cu^{2+} afasta-se do fio de cobre e SO_4^{2-} dirige-se ao fio de cobre.
 - Na junção entre o eletrólito da ponte salina, suposto $KCl(aq)$ e o eletrólito do cátodo, SO_4^{2-} entra na ponte enquanto que K^+ sai da ponte.
 - Na junção entre o eletrólito da ponte salina, suposto $KCl(aq)$ e o eletrólito do ânodo, Cu^{2+} entra na ponte enquanto que Cl^- sai da ponte.
- (g) Do ânodo $Cu|Cu^{2+}(aq)$ para o cátodo $Zn|Zn^{2+}(aq)$.
- (h) Eletrolítica.
- (i) Cátodo $Zn|Zn^{2+}(aq)$ negativo e ânodo $Cu|Cu^{2+}(aq)$ positivo.

Exercício 1.16 Reação de célula: $2Fe^{3+}(aq) + 2I^-(aq) \longrightarrow 2Fe^{2+}(aq) + I_2(s)$

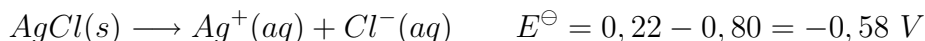
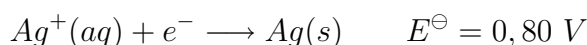
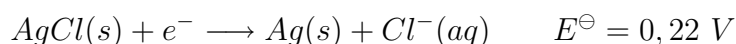
1. Situação geral da célula

- (a) $Fe^{3+}(aq) + e^- \longrightarrow Fe^{2+}(aq)$ e $I_2(s) + 2e^- \longrightarrow 2I^-(aq)$.
- (b) Cátodo $Pt|Fe^{3+}(aq), Fe^{2+}(aq)$ e ânodo $Pt|I_2(s)|I^-(aq)$.
- (c) $Pt|I_2(s)|I^-(aq)||Fe^{2+}(aq), Fe^{3+}(aq)|Pt$.
- (d) Quatro são as regiões a serem consideradas:
- No eletrólito do cátodo Fe^{3+} dirige-se ao fio de platina e ânions afastam-se deste fio.
 - No eletrólito do ânodo cátions afastam-se do fio de platina recoberto por $I_2(s)$ e I^- dirige-se para este fio.
 - Na junção entre o eletrólito da ponte salina, suposto $KCl(aq)$ e o eletrólito do cátodo, ânions entram na ponte enquanto que K^+ sai da ponte.
 - Na junção entre o eletrólito da ponte salina, suposto $KCl(aq)$ e o eletrólito do ânodo, cátions entram na ponte enquanto que Cl^- sai da ponte.
- (e) Do ânodo $Pt|I_2(s)|I^-(aq)$ para o cátodo $Pt|Fe^{3+}(aq), Fe^{2+}(aq)$.

2. Situação para específicos graus de avanço:

- (a) Grau de avanço inferior ao de equilíbrio químico:
- Galvânica.
 - Cátodo $Pt|Fe^{3+}(aq), Fe^{2+}(aq)$ positivo e ânodo $Pt|I_2(s)|I^-(aq)$ negativo.
- (b) Grau de avanço superior ao de equilíbrio químico:
- Eletrolítica.
 - Cátodo $Pt|Fe^{3+}(aq), Fe^{2+}(aq)$ negativo e ânodo $Pt|I_2(s)|I^-(aq)$ positivo.

Exercício 1.17 As expressões estão na seqüência semi-reação catódica, semi-reação anódica e reação de célula.



Sabendo-se o potencial padrão da célula eletroquímica $E^\ominus = -0,58 \text{ V}$, calcula-se a constante de equilíbrio K , no caso K_{ps} , por meio da equação $E^\ominus = \frac{RT}{|\nu|F} \ln K_{ps}$.

Exercício 1.18 Por definição, para células de concentração

$$E = -\frac{RT}{|\nu|F} \ln Q, \quad \text{porque } E^\ominus = 0,$$

logo a célula será galvânica quando $Q < 1$ e eletrolítica quando $Q > 1$. Para a célula $M|M^+(aq, a_1)||M^+(aq, a_2)|M$:

1. Semi-reação catódica: $M^+(aq, a_2) + e^- \longrightarrow M(s)$.
2. Semi-reação anódica: $M^+(aq, a_1) + e^- \longrightarrow M(s)$.
3. Reação de célula: $M^+(aq, a_2) \longrightarrow M^+(aq, a_1)$.

Como $Q = a_1/a_2$, a célula será galvânica quando $a_2 > a_1$ e eletrolítica quando $a_1 > a_2$, coerentemente com o sentido espontâneo do fluxo difusivo.

Exercício 1.19 Usando $C = \kappa R = \kappa_{ref} R_{ref}$, obtém-se a condutividade κ da solução de ácido acético, a partir da resistência desta solução, da resistência e da condutividade da solução de cloreto de potássio. Usando $\Lambda_j = (\kappa - \kappa_{j solv})/c_{j0}$, obtém-se a condutividade molar Λ_j da solução de ácido acético, a partir da condutividade κ desta solução, da condutividade $\kappa_{j solv}$ do seu solvente real e da concentração analítica c_{j0} do seu soluto.

Exercício 1.20 Usando $C = \kappa R$ obtém-se as condutividades κ respectivamente para as concentrações analíticas $15,81 \text{ mol m}^{-3}$ e $63,23 \text{ mol m}^{-3}$, a partir das correspondentes resistências R e da constante de célula C . Usando $\Lambda_j = (\kappa - \kappa_{j solv})/c_{j0}$, obtém-se as condutividades molares Λ_j respectivamente para as concentrações analíticas $15,81 \text{ mol m}^{-3}$ e $63,23 \text{ mol m}^{-3}$, a partir delas, das correspondentes condutividades κ e da condutividade $\kappa_{j solv}$ do solvente real. Como uma solução aquosa diluída de ácido acético é um eletrólito fraco, pode ser utilizada a equação

$$\frac{1}{\Lambda_j} = \frac{1}{\Lambda_{j \text{ lim}}} + \frac{(|Z'_-|^{Z'_-})(Z'_+)^{Z'_+} \left(\frac{c_{j0}}{10^3 \text{ mol/m}^3} \Lambda_j\right)^{|Z'_-|+Z'_+-1}}{K_j (\Lambda_{j \text{ lim}})^{|Z'_-|+Z'_+}},$$

que se refere às genéricas reações seqüenciais $W_{|Z'_-|}^{Z'_+} W_{Z'_+}^{Z'_-}(s, l \text{ ou } g) \longrightarrow W_{|Z'_-|}^{Z'_+} W_{Z'_+}^{Z'_-} .xH_2O$ e $W_{|Z'_-|}^{Z'_+} W_{Z'_+}^{Z'_-} .xH_2O \longrightarrow |Z'_-|W^{Z'_+} .xH_2O + Z'_+W^{Z'_-} .xH_2O$, neste específico exercício representadas respectivamente por $CH_3CO_2H(l) \longrightarrow CH_3CO_2H(aq)$ e $CH_3CO_2H(aq) \longrightarrow H^+(aq) + CH_3CO_2^-(aq)$. Portanto, a equação acima destacada, neste exercício, assume a forma específica

$$\frac{1}{\Lambda_j} = \frac{1}{\Lambda_{j \text{ lim}}} + \frac{\frac{c_{j0}}{10^3 \text{ mol/m}^3} \Lambda_j}{K_j \Lambda_{j \text{ lim}}^2},$$

para a qual são conhecidos dois pares de valores $\langle c_{j_0}, \Lambda_j \rangle$. Considerando $\Lambda_j \lim$ e $K_j \Lambda_j^2 \lim$ as incógnitas, temos um sistema de duas equações e duas incógnitas. Resolvendo o sistema, obtém-se os valores $\Lambda_j \lim$ e K_j . Sabido o valor K_j , calcula-se $pK_a = -\log K_j$.

Exercício 1.21 Usando $C = \kappa R$ obtém-se as condutividades κ respectivamente para as concentrações analíticas 1 mol m^{-3} e 10 mol m^{-3} , a partir das correspondentes resistências R e da constante de célula C . Usando $\Lambda_j = (\kappa - \kappa_{j \text{ solv}})/c_{j_0}$, obtém-se as condutividades molares Λ_j respectivamente para as concentrações analíticas 1 mol m^{-3} e 10 mol m^{-3} , a partir delas, das correspondentes condutividades κ e da condutividade $\kappa_{j \text{ solv}}$ do solvente real. Como uma solução aquosa diluída de cloreto de sódio é um eletrólito forte, pode ser utilizada a equação

$$\Lambda_j = \Lambda_j \lim - K c_{j_0}^{1/2}$$

que, neste específico exercício, refere-se à reação $NaCl(s) \longrightarrow Na^+(aq) + Cl^-(aq)$. Para a equação acima destacada são conhecidos dois pares de valores $\langle c_{j_0}, \Lambda_j \rangle$. Considerando $\Lambda_j \lim$ e K as incógnitas, temos um sistema de duas equações e duas incógnitas que, ao ser resolvido, produz os valores $\Lambda_j \lim$ e K referentes à solução aquosa diluída de cloreto de sódio.

Como $\Lambda_{NaCl \lim} = \lambda_{Na^+} + \lambda_{Cl^-}$, conhecendo-se $\Lambda_{NaCl \lim}$ (calculado no parágrafo anterior) e λ_{Cl^-} (dado) obtém-se λ_{Na^+} . Como $\Lambda_{NaOH \lim} = \lambda_{Na^+} + \lambda_{OH^-}$, conhecendo-se λ_{Na^+} e λ_{OH^-} (dado) obtém-se $\Lambda_{NaOH \lim}$. Como as fórmulas $NaCl$ e $NaOH$ tem a mesma estequiometria as duas soluções aquosas diluídas são eletrólitos fortes que apresentam o mesmo valor para a constante de Kohlrausch, K . Tendo os valores $\Lambda_{NaOH \lim}$, K e c_{NaOH_0} (dado), por meio da expressão destacada calcula-se Λ_{NaOH} . Como o exercício informa que $\kappa_{NaOH \text{ solv}} = \kappa_{NaCl \text{ solv}}$, usando $\Lambda_{NaOH} = (\kappa - \kappa_{NaOH \text{ solv}})/c_{NaOH_0}$ calcula-se κ e, utilizando $C = \kappa R$, obtém-se o valor da resistência da solução aquosa de hidróxido de sódio.

Exercício 1.22 Tem-se:

$$\begin{aligned} \Lambda_{KCl \lim} &= \lambda_{K^+} + \lambda_{Cl^-} , \\ \Lambda_{KNO_3 \lim} &= \lambda_{K^+} + \lambda_{NO_3^-} \quad \text{e} \\ \Lambda_{AgNO_3 \lim} &= \lambda_{Ag^+} + \lambda_{NO_3^-} . \end{aligned}$$

Somando a primeira igualdade à terceira e subtraindo a segunda obtém-se

$$\Lambda_{KCl \lim} + \Lambda_{AgNO_3 \lim} - \Lambda_{KNO_3 \lim} = \lambda_{Ag^+} + \lambda_{Cl^-} ,$$

o que indica que

$$\Lambda_{AgCl \lim} = \Lambda_{KCl \lim} + \Lambda_{AgNO_3 \lim} - \Lambda_{KNO_3 \lim} ,$$

onde todos os termos do segundo membro são fornecidos, logo calcula-se $\Lambda_{AgCl \lim}$.